

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

«ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΥΠΟ ΖΟΥΡΟΥ ΑΔΑΜΑΝΤΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

«ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΥΠΟ

ΖΟΥΡΟΥ ΑΔΑΜΑΝΤΙΑ

ΥΠΟΒΛΗΘΕΙΣΑ ΣΤΗ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΕΜΠ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΟΡΔΑΤΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΕΜΠ

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΕΜΠ

ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ ΑΘΗΝΑ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

i

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Παρασκευή και Μελέτη Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εκπόνηση της εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Κωνσταντίνο Κορδάτο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της εργασίας, αλλά και για την αμέριστη βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Οι γνώσεις και η εμπειρία του αποτελούν σημαντικά εφόδια για την μετέπειτα επιστημονική πορεία μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα πρέπει να δοθούν στη Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη για την πολύτιμη συνδρομή της στη διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές της σε οποιοδήποτε θέμα αντιμετώπισα. Την ευχαριστώ, επίσης, θερμά για τις μετρήσεις XRD, FT-IR και TGA που διεξήγαγε. Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Νίκο Αδαμόπουλο, χωρίς την καθοδήγηση και την στήριξη του οποίου δεν θα τα είχα καταφέρει. Οι πολύτιμες συμβουλές του και η προθυμία του να με βοηθήσει έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της εργασίας μου. Ευχαριστώ θερμά όλους τους παραπάνω για την άριστη συνεργασία μας και τους εύχομαι κάθε επιτυχία για το μέλλον.

Επίσης, ευχαριστώ την Κατερίνα Μικέδη, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για τις μετρήσεις Raman που πραγματοποίησε, την Δρ. Ιωάννα Κίτσου για τις μετρήσεις SEM, καθώς και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χρήστο Ταμπαξή του Εργαστηρίου Υλικών και Μεμβρανών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» για τις μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης αζώτου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τον Κώστα και τους φίλους μου για την συμπαράσταση που μου προσέφεραν κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Οκτώβριος 2018, Αδαμαντία Ζούρου

ii

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γραφένιο είναι μία 2–D αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία ανακαλύφθηκε το 2004 και έκτοτε έχει προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς επιδεικνύει εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Πρόκειται για ένα επίπεδο φύλλο πάχους ενός ατόμου, το οποίο αποτελείται από sp² υβριδισμένα άτομα άνθρακα, διατεταγμένα σε εξαγωνική δομή. Παράγωγο του γραφενίου είναι το οξείδιο του γραφενίου (GO), το οποίο προέρχεται από την εισαγωγή διαφόρων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, όπως υδροζυλ-ομάδων (–OH), καρβοξυλ-ομάδων (–COOH), καρβονυλ-ομάδων (–C=O) και εποξυ-ομάδων (–C–O–C) στην επιφάνεια του πρώτου. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος της sp² υβριδισμένης κατάστασης των ατόμων άνθρακα να μετατρέπεται σε sp³. Κατά συνέπεια τα δύο υλικά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες, μεταξύ των οποίων είναι οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές. Επιπλέον, σε αντίθεση με το γραφένιο, το οξείδιο του γραφενίου εμφανίζει υψηλή υδατοδιαλυτότητα. Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα γύρω από το οξείδιο του γραφενίου έχει επικεντρωθεί στη χημική τροποποίησή του με διάφορες ενώσεις, με σκοπό τη χρήση του σε πληθώρα εφαρμογών.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως κύριο αντικείμενό της τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό ανόργανων και οργανικών νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων ή βαρέων μετάλλων από το νερό. Στην κατηγορία των ανόργανων νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου ανήκει το CuFe₂O₄-GO, το οποίο συντέθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Ο κυβικός φερρίτης CuFe₂O₄ είναι ένα σιδηριμαγνητικό υλικό, το οποίο προσδίδει αξιοσημείωτες μαγνητικές ιδιότητες στο τελικό νανοϋβριδικό υλικό. Μεταβάλλοντας τις ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων $FeCl_3$ ·6H₂O και CuCl₂·2H₂O κατά τη διαλυτοθερμική του κατεργασία, έγινε μία προσπάθεια μελέτης της επίδρασής τους στα τελικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του CuFe2O4-GO. Αντίστοιγα, στην κατηγορία των οργανικών νανοϋβριδικών υλικών ανήκει το οξείδιο του γραφενίου, το οποίο έχει τροποποιηθεί με τη β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD). Η β-κυκλοδεξτρίνη, είναι ένας κυκλικός ολιγοσακγαρίτης που διαθέτει μία υδρόφιλη εξωτερική επιφάνεια και μία υδρόφοβη κοιλότητα, στο εσωτερικό της οποίας μπορούν να εγκλωβιστούν διάφορα μόρια. Το νανοϋβριδικό υλικό β-CD/GO συντέθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, ενώ μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της επιφανειοδραστικής ουσίας CTAB στα τελικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του. Επιπλέον, μέσω της υδροθερμικής και της διαλυτοθερμικής κατεργασίας έλαβε χώρα η σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO/β-CD. Τέλος, ο χαρακτηρισμός όλων των νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου έλαβε χώρα μέσω των μεθόδων XRD, Raman, FT-IR, TGA, SEM, ρόφηση-εκρόφηση N₂.

ABSTRACT

Graphene is a 2–D allotropic form of carbon discovered in 2004 and since has attracted the interest of the scientific community because of its excellent physical and chemical properties. It is a flat oneatom thick layer, consisting of sp^2 hybridized carbon atoms arranged in a hexagonal lattice. Graphene oxide (GO) is a derivative of graphene, containing several oxygen functional groups on its surface, such as hydroxyls (–OH), carboxylic acids (–COOH), carbonyls (–C=O) and epoxides (–C–O–C). Due to the presence of oxygen groups, the hybridization of carbon changes from sp^2 to sp^3 . As a result, these carbon-based materials have different properties including electrical and mechanical. Moreover, unlike graphene, graphene oxide has high water solubility. In recent years, research on graphene oxide has been centered on its chemical modification with various compounds in order to be used in a variety of applications.

This master's thesis focuses on synthesis and characterization of inorganic and organic graphene oxide-based nanohybrid materials, which could be used as adsorbents for the removal of organic pollutants or heavy metals from water. Firstly, CuFe₂O₄–GO, which belongs to the category of inorganic graphene oxide-based nanohybrids, was synthesized via a solvothermal method. Cubic ferrite, CuFe₂O₄, is a ferrimagnetic ceramic material that gives remarkable magnetic properties to the final nanohybrid. Also, the physico-chemical characteristics of CuFe₂O₄–GO were studied by altering the amount of the precursors FeCl₃·6H₂O and CuCl₂·2H₂O. β -cyclodextrin/GO belongs to the class of organic graphene oxide-based nanohybrids. β -cyclodextrin (β -CD) is a cyclic oligosaccharide, which has a hydrophilic external surface and a hydrophobic internal cavity, that can form inclusion complexes with various molecules. β -CD/GO was synthesized via hydrothermal method, while the influence of temperature and surfactant CTAB on its physico-chemical characteristics was studied. In addition, the synthesis of CuFe₂O₄–GO/ β -CD nanohybrid was carried out through hydrothermal and solvothermal methods. Finally, the characterization of the as-synthesized graphene oxide-based nanohybrids took place through XRD, Raman, FT-IR, TGA, SEM, and N₂ sorption-desorption techniques.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	ii
ПЕРІЛНѰН	iii
ABSTRACT	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ	1
1.1 ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	1
1.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	4
1.2.1 ΔΙΑΜΑΝΤΙ (ΑΔΑΜΑΣ)	
1.2.2 ΓΡΑΦΙΤΗΣ	5
1.2.3 ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ	6
1.2.4 ФОҮЛЕРЕNIO	7
1.2.5 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	
1.2.6 ΙΝΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	
1.2.7 ГРАФЕNIO	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	12
2.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.1.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.1.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.2.1 MHXANIKH AΠΟΦΛΟΙΩΣΗ (MECHANICAL EXFOLIATION)	
2.2.2 ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ (LIQUID PHASE EXFOLIATION)	
2.2.3 HAEKTPOXHMIKH AΠΟΦΛΟΙΩΣΗ (ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION)	
2.2.4 ANAF Ω FH OEEI Δ IOY TOY FPA Φ ITH (REDUCTION OF GRAPHITE OXIDE)	
2.2.5 XHMIKH ENAIIO Θ E Σ H ATM Ω N (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, CVD)	
2.2.6 ЕПІТАΞІАКН ANAПTYΞH (EPITAXIAL GROWTH)	
2.2.7 OPΓANIKH ΣΥΝΘΕΣΗ (ORGANIC SYNTHESIS)	
2.2.8 ΤΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (UN-ZIPPING CARBON NANOTUBES)	
2.4 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.4.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.4.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
2.5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ BRODIE	
2.5.2 Meθoδos staundenmaier	
2.5.3 ΜΕΘΟΔΟΣ HUMMERS	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	

3.2 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	39
3.2.1 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΦΕΡΡΙΤΩΝ	40
3.2.2 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	43
3.2.3 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	43
3.2.4 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΔΙΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	44
3.2.5 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	45
3.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	46
3.3.1 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ	46
3.3.2 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	48
3.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	48
3.4.1 Y ΔРОΘЕРМІКН ΜΕΘΟΔΟΣ (HYDROTHERMAL METHOD)	48
3.4.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	53
4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	53
4.1.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	53
4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	53
4.1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	55
4.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	57
4.2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	57
4.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	57
4.2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	58
4.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ CuFe ₂ O ₄ –GO	58
4.3.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	58
4.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	59
4.3.3 MHXANIΣMOS ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ CuFe ₂ O ₄ -GO	60
4.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ β−CD/GO	62
4.4.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	62
4.4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	62
4.4.3 MHXANIΣMOS SYNΘESHS TΩN β-CD/GO	63
4.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ CuFe ₂ O ₄ –GO/β-CD	64
4.5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	64
4.5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	64
4.5.3 MHXANIΣMOS ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ CuFe ₂ O ₄ -GO/β-CD	65
4.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	66
4.6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)	66
4.6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN	68
4.6.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FT-IR)	70
4.6.4 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)	71
4.6.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	72
4.6.6 ΡΟΦΗΣΗ–ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	77
5.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ XRD	77
5.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ -GO	77
5.1.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO	
5.1.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ –GO/β-CD	
5.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ RAMAN	
5.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ -GO	
5.2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO	
5.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ FT-IR	
5.3.1 Δ EIFMATA CuFe ₂ O ₄ -GO	
5.3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO	
5.3.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ –GO/β-CD	
5.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤGA	
5.4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ -GO	
5.4.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO	
5.4.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ –GO/β-CD	
5.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ SEM-EDS	
5.5.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ −GO	
5.5.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe ₂ O ₄ –GO/β-CD	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	102
6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
6.1.1 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	102
6.1.2 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ CuFe2O4-GO	103
6.1.3 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ β-CD/GO	104
6.1.4 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ CuFe ₂ O ₄ –GO/β-CD	105
6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	
6.2.1 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ CuFe ₂ O ₄ -GO	106
6.2.2 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ β-CD/GO	107
6.2.3 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ CuFe ₂ O ₄ –GO/β-CD	107
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	108

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ

1.1 ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας (carbon) είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με σύμβολο C, το οποίο αποτελεί μέλος της 2^{ης} ομάδας και της 14^{ης} περιόδου του περιοδικού πίνακα. Η ονομασία του προέρχεται από τη λατινική λέξη carbo καθώς και από τη γαλλική λέξη charbon, οι οποίες σημαίνουν κάρβουνο. Ο άνθρακας, με ατομικό αριθμό 6 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p_x^{-1} 2p_y^{-1}$ καταλαμβάνει την τέταρτη θέση του πιο άφθονου, κατά μάζα, χημικού στοιχείου που συναντάται στο σύμπαν. Αυτό που καθιστά τον άνθρακα σε περίοπτη θέση σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία του περιοδικού πίνακα είναι η μοναδική ικανότητα των ατόμων του να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους, δημιουργώντας επιμήκεις αλυσίδες και δακτυλίους. Ο άνθρακας έχει την ιδιότητα να σχηματίζει μία τεράστια ποικιλία ενώσεων, από τις πιο απλές, όπως το μεθάνιο (CH₄) με ένα άτομο άνθρακα, μέχρι τις πιο περίπλοκες, όπως το DNA με δεκάδες δισεκατομμύρια άτομα άνθρακα. ^[1, 2]

Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους, ένας ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται όταν δύο άτομα πλησιάσουν μεταξύ τους τόσο, ώστε το ημιπληρωμένο τροχιακό του ενός να επικαλυφθεί με το ημιπληρωμένο τροχιακό του άλλου ατόμου. Ο αριθμός των ομοιοπολικών δεσμών που μπορεί να σχηματίσει ένα άτομο εξαρτάται από τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων σθένους που διαθέτει. Επομένως, με βάση την παραπάνω θεωρία αλλά και την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του άνθρακα, θα ανέμενε κανείς το άτομό του να σχηματίζει δύο δεσμούς με άλλα άτομα εφόσον διαθέτει δύο μονήρη ηλεκτρόνια. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι ο άνθρακας αποτελεί ένα τετρασθενές στοιχείο, διατύπωση που πραγματοποίησαν παράλληλα οι August Kekulé και Archibald Couper, το 1858. Μία λογική εξήγηση αυτού του φαινομένου αποτελεί η μικρή ενεργειακή διαφορά μεταξύ των τροχιακών 2s και 2p, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την προώθηση ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό (Σχήμα 1.1). ^[3-4]



Σχήμα 1.1: Μηχανισμός προώθησης ηλεκτρονίου στο άτομο του άνθρακα. [3]

Έτσι, λόγω των τεσσάρων ηλεκτρονίων σθένους που διαθέτει ο άνθρακας, υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ενός ατόμου του και τεσσάρων ατόμων υδρογόνου, η οποία οδηγεί στο μόριο του μεθανίου. Οι δεσμοί αυτοί προκύπτουν από τις εξής επικαλύψεις τροχιακών: *i*. επικάλυψη του 2s τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του ατόμου του H, *ii*. επικάλυψη του $2p_x$ τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του ατόμου του H, *iii*. επικάλυψη του $2p_y$ τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του H, *ii*. επικάλυψη του $2p_y$ τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του H, *ii*.

Αν και η θεωρία δεσμού σθένους δικαιολογεί τον σχηματισμό των τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών C-H, αδυνατεί να εξηγήσει την απόλυτη ισοδυναμία τους, η οποία όμως έχει αποδειχθεί πειραματικά. Για τον λόγο αυτό εισάγεται η έννοια του υβριδισμού των ατομικών τροχιακών. Ο υβριδισμός (hybridization) είναι η μίξη των ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου που οδηγεί στη δημιουργία νέων ισότιμων τροχιακών, τα οποία ονομάζονται υβριδικά τροχιακά (hybrid orbitals). Το 1931, ο Linus Pauling απέδειξε μαθηματικά τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να υβριδιστούν ένα τροχιακό s και τρία τροχιακά p, ώστε να σχηματιστούν τέσσερα ισοδύναμα ατομικά τροχιακά με τετραεδρική κατεύθυνση, τα οποία ονομάζονται υβρίδια sp³ (Σχήμα 1.2). Στην περίπτωση όπου δύο sp³ υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας απλός δεσμός σ από την αλληλεπικάλυψη sp³-sp³ (Σχήμα 1.3). ^[2, 3]



Σχήμα 1.2: Σχηματισμός τεσσάρων sp³ υβριδικών τροχιακών από το συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών.^[2]





Αντίστοιχα, από τη συγχώνευση ενός τροχιακού s και δύο τροχιακών p του ίδιου ατόμου προκύπτει ο υβριδισμός sp². Σε αυτή την περίπτωση σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά, τα οποία ονομάζονται **υβρίδια sp²** και βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, σχηματίζοντας γωνίες 120° μεταξύ τους. Κάθετο στο επίπεδο των sp² είναι το μη-υβριδισμένο τροχιακό p, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4. Όταν δύο sp²-υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας δεσμός σ από την αλληλεπικάλυψη sp²—sp². Παράλληλα, τα μη-υβριδισμένα p τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται και σχηματίζουν έναν δεσμό π. Ο συνδυασμός ενός σ δεσμού και ενός π δεσμού έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διπλού δεσμού C=C (Σχήμα 1.5).^[2]



Σχήμα 1.4: Σχηματισμός τριών υβριδικών sp² τροχιακών από το συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών. Κάθετο στο επίπεδό τους βρίσκεται ένα μη-υβριδισμένο p τροχιακό. ^[2]



Σχήμα 1.5: Ο σχηματισμός του δεσμού C=C από την αλληλεπικάλυψη τροχιακών μεταξύ δύο sp² υβριδισμένων ατόμων C.^[2]

Τέλος, από τη συγχώνευση ενός s και ενός p τροχιακού του ίδιου ατόμου προκύπτει ο υβριδισμός sp. Πρόκειται για τη δημιουργία δύο ισότιμων υβριδικών τροχιακών, τα οποία ονομάζονται **υβρίδια sp** και είναι γραμμικά μεταξύ τους. Τα δύο μη-υβριδισμένα τροχιακά p είναι κάθετα στους άξονες y και z, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 1.6. Όταν δύο sp-υβριδισμένα άτομα C πλησιάσουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας δεσμός σ από την αλληλεπικάλυψη sp—sp. Παράλληλα, τα μη-υβριδισμένα p_y τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται και σχηματίζουν έναν δεσμό π. Το ίδιο συμβαίνει και με τα μη-υβριδισμένα p_z τροχιακά. Ο συνδυασμός ενός σ δεσμού και δύο π δεσμών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τριπλού δεσμού C≡C (Σχήμα 1.7). ^[2]



Σχήμα 1.6: Σχηματισμός δύο υβριδικών sp τροχιακών από το συνδυασμό ενός s και ενός p ατομικών τροχιακών. Κάθετα στους άξονες y και z βρίσκονται τα δύο μη-υβριδισμένα p τροχιακά.^[2]



Σχήμα 1.7: Ο σχηματισμός του δεσμού C≡C από την αλληλεπικάλυψη τροχιακών μεταξύ δύο sp υβριδισμένων ατόμων C.^[2]

1.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο υβριδισμός των ατομικών τροχιακών του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αλλοτροπικών μορφών, οι οποίες διαφέρουν ως προς τις φυσικές ιδιότητες αλλά και ως προς την μοριακή δομή ή χημική δραστικότητα. Έως το 1980 ήταν γνωστό ότι ο άνθρακας υπήρχε σε τρείς βασικές μορφές: το διαμάντι, τον γραφίτη και τον άμορφο άνθρακα. Ωστόσο, στο πέρασμα των χρόνων έχουν ανακαλυφθεί διάφορες μορφές άνθρακα, οι οποίες παρουσιάζονται ακολούθως.

1.2.1 ΔΙΑΜΑΝΤΙ (ΑΔΑΜΑΣ)

Το διαμάντι (diamond) ή αλλιώς αδάμας αποτελεί μία μετασταθή πολυμορφική κατάσταση του άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση.^[5] Κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και συνδέεται με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα, τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα εμφανίζουν sp³ υβριδισμό και το μήκος τους είναι ίσο με 1.5445 Å. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού είναι εδροκεντρωμένη κυβική (Σχήμα 1.8). Ωστόσο, έχει ανακαλυφθεί μία παραλλαγή της δομής του, η οποία είναι εξαγωνικού τύπου (Σχήμα 1.9) και συναντάται εξαιρετικά σπάνια στη φύση. ^[5,6] Λόγω των ισχυρών δεσμών σ μεταξύ των ατόμων άνθρακα, το διαμάντι κατέχει τον μεγαλύτερο βαθμό σκληρότητας μεταξύ των ορυκτών (10 στην κλίμακα Mohs), ιδιότητα για την οποία έχει πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως λειαντικά μέσα, κεφαλές τρυπανιών, εργαλεία κοπής γυαλιού, πριόνια κλπ. Χαρακτηρίζεται, επίσης, από εξαιρετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ η θερμική αγωγιμότητα που παρουσιάζει είναι ασυνήθιστα υψηλή για αμέταλλο στοιχείο. Στην ορατή και στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος το διαμάντι είναι οπτικά διαφανές και έχει υψηλό δείκτη διάθλασης.^[5]



Σχήμα 1.8: Η δομή πλέγματος του κυβικού διαμαντιού και η μοναδιαία κυψελίδα του. ^[6]



Σχήμα 1.9: Η δομή πλέγματος του εξαγωνικού τύπου διαμαντιού (Lonsdaleite). ^[6]

1.2.2 ΓΡΑΦΙΤΗΣ

Μία άλλη πολυμορφική κατάσταση του άνθρακα αποτελεί ο γραφίτης (graphite). Η δομή του γραφίτη διασαφηνίστηκε το 1917 από τους Debye, Scherrer, Grimm, Otto και Bernal και αποτελείται από στρώσεις εξαγωνικά διαταγμένων ατόμων άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν sp² υβριδισμό. Πιο συγκεκριμένα, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με σ δεσμούς με τρία ομοεπίπεδα γειτονικά άτομα. Κατά συνέπεια, συμμετέχουν τα τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στον υβριδισμό. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο συμμετέχει σε έναν ασθενή δεσμό τύπου van der Waals, μεταξύ των στρώσεων, σχηματίζοντας π δεσμό. Το μήκος των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι ίσο με 1.42 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ των στρώσεων του γραφίτη ισούται με 3.354 Å.^[5,6]

Ωστόσο, υπάρχουν δύο διαφορετικές τροποποιήσεις της δομής του γραφίτη: η εξαγωνική (αγραφίτης) και η ρομβοεδρική (β-γραφίτης), οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.10. Στην πρώτη περίπτωση, τα φύλλα του γραφίτη στοιβάζονται σύμφωνα με μία ακολουθία ABAB, κατά την οποία τα άτομα άνθρακα ενός στρώματος Β βρίσκονται πάνω από τα κέντρα των εξαγώνων ενός στρώματος Α και αντίστροφα. Στη δεύτερη περίπτωση, τα φύλλα γραφίτη στοιβάζονται σύμφωνα με την ακολουθία ABCABC, δημιουργώντας μία μεγαλύτερη μοναδιαία κυψελίδα.^[6]



Σχήμα 1.10: Οι δύο παραλλαγές της δομής του γραφίτη, η εξαγωνική (αριστερά) και η ρομβοεδρική (δεξιά).^[6]

Λόγω των ασθενών δεσμών ανάμεσα στα επίπεδα του γραφίτη, η αποκοπή αυτών είναι ιδιαίτερα εύκολη, γεγονός από το οποίο προέρχονται οι εξαιρετικές λιπαντικές του ιδιότητες. Ο γραφίτης κατέχει τον μικρότερο βαθμό σκληρότητας (1 στη κλίμακα Mohs). Η ηλεκτρική αγωγιμότητά του είναι υψηλή σε κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις παράλληλες προς τα επίπεδα των εξαγώνων. Χαρακτηρίζεται, ακόμη, από καλή χημική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μηοξειδωτικές ατμόσφαιρες, ενώ παρουσιάζει υψηλή αντίσταση σε θερμικό σοκ. Επιπλέον, ο γραφίτης έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και καλή μηχανική επεξεργασιμότητα. Τέλος, χρησιμοποιείται σε θερμαντικά στοιχεία, σε χωνευτήρια της μεταλλουργίας, σε μήτρες για χύτευση μετάλλων, σε δοχεία χημικών αντιδραστηρίων, σε φίλτρα καθαρισμού αέρα, σε κυψέλες καυσίμων, ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες κλπ. ^[5]

1.2.3 ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Όπως υποδηλώνει και το όνομά του, ο **άμορφος άνθρακας** (amorphous carbon, a-C) χαρακτηρίζεται από έλλειψη κρυσταλλικότητας (Σχήμα 1.11), ενώ αναφέρεται σε ουσίες όπως το κάρβουνο, ο γαιάνθρακας, η αιθάλη, κλπ. Τα άτομα άνθρακα εμφανίζουν κυρίως sp³ και sp² υβριδισμούς, ενώ υπάρχει ένα μικρό ποσοστό sp-υβριδισμένων ατόμων. Ο άμορφος άνθρακας θεωρείται ότι προσεγγίζει τόσο τη δομή του διαμαντίου, όσο και αυτή του γραφίτη και παρουσιάζει χαρακτηριστικά εκ των δύο, ανάλογα με τον λόγο sp²/sp³. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι φυσικές ιδιότητες λεπτών υμενίων άμορφου άνθρακα με δομή παρόμοια με αυτή του διαμαντιού (diamond-like amorphous carbon, DAC) καθώς και με αυτή του γραφίτη (graphite-like amorphous carbon, GAC). ^[7, 8]



Σχήμα 1.11: Δίκτυο άμορφου άνθρακα με υψηλό ποσοστό sp³-υβριδισμένων ατόμων C (αριστερά) και με παρόμοια ποσοστά sp³- και sp²-υβριδισμένων ατόμων C (δεξιά). Οι λευκές, οι μαύρες και οι γκρι σφαίρες αναπαριστούν τα sp³- sp²- και sp-υβριδισμένα άτομα C, αντίστοιχα.^[9]

	Σκληρότητα (GPa)	Πυκνότητα	Οπτικό Ενεργειακό Χάσμα
		(g/cm ³)	(eV)
DAC	20-40	1.8-3.0	0.8-4.0
GAC	_	1.2-2.0	0-0.6

Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες λεπτών υμενίων άμορφου άνθρακα.^[8]

1.2.4 ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ

Το 1985, οι H.W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. R. Health και S. C. O'Brien δημιούργησαν μία νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα, που ονομάστηκε **φουλερένιο** (**fullerene**) προς τιμήν του Αμερικανού αρχιτέκτονα R. Buckminster Fuller, ο οποίος κατασκεύασε θόλους με παρόμοιες δομές. Πιο συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι κατά την εξάχνωση γραφίτη με χρήση λέιζερ μέσα σε ένα φέρον αέριο σχηματίζονταν μόρια, τα οποία αποτελούνταν από έναν μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα. Το πιο σταθερό μόριο από αυτά ήταν το φουλερένιο ή C₆₀, το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα, ενώ η δομή του (Σχήμα 1.12) είναι παρόμοια με αυτή μίας μπάλας ποδοσφαίρου. Για αυτή τους την ανακάλυψη, οι παραπάνω επιστήμονες τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας το 1996. Το C₆₀ διαθέτει 60 κορυφές και 32 έδρες, από τις οποίες οι 12 είναι πενταγωνικές και οι 20 εξαγωνικές. Κάθε άνθρακας δρα ως άτομο μίας γέφυρας μεταξύ δύο εξαμελών και ενός πενταμελούς δακτυλίου. Σε αυτό το

σφαιρικό μόριο υπάρχουν δύο τύποι δεσμών: οι απλοί δεσμοί που μοιράζονται από έναν πενταμελή και έναν εξαμελή δακτύλιο και έχουν μήκος 1.46 Å και οι δεσμοί που μοιράζονται από δύο εξαμελείς δακτυλίους και έχουν μήκος 1.40 Å. ^[10, 11]



Σχήμα 1.12: Η δομή ενός μορίου C_{60} .^[11]

Ως καθαρά κρυσταλλικό στερεό, το φουλερένιο είναι ηλεκτρικά μονωτικό. Όμως με την προσθήκη των κατάλληλων προσμίζεων, μπορεί να γίνει ημιαγώγιμο, αγώγιμο ή υπεραγώγιμο. Είναι ένα εξαιρετικά ισχυρό μόριο, ικανό να επιστρέψει στο αρχικό του σχήμα ύστερα από την εφαρμογή υψηλών πιέσεων. Όπως ο γραφίτης, έτσι και το φουλερένιο παρουσιάζει sp² υβριδισμό. Ωστόσο, λόγω της καμπυλότητάς του οι σ δεσμοί παύουν να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και το νέφος των π ηλεκτρονίων παραμορφώνεται, με αποτέλεσμα το φουλερένιο να είναι περισσότερο χημικά ενεργό από τον γραφίτη. Επίσης, λόγω των απεντοπισμένων π ηλεκτρονίων, το φουλερένιο παρουσιάζει μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων, το φουλερένιο έχει αποτελέσει αντικείμενο συστηματικής έρευνας σε διάφορους τομείς, όπως η φαρμακευτική, η κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων, η αποθήκευση υδρογόνου κλπ.^[5, 11]

1.2.5 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι **νανοσωλήνες άνθρακα** (carbon nanotubes, CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima, ο οποίος παρατήρησε ότι κατά την εξάχνωση ηλεκτροδίων γραφίτη με τη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου σχηματίζεται άνθρακας σωληνοειδούς μορφής με διάμετρο της τάξεως του nm, αποτελούμενος από δύο ή περισσότερα κυλινδρικά τοιχώματα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι «γιγαντιαία μόρια», τα οποία σχηματίζονται από την αναδίπλωση γραφιτικών επιπέδων πάχους ενός ατόμου. Ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρό τους είναι περίπου 1000, ενώ διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (Σχήμα 1.13): *i*. στους **νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs**), των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 0.5–1 nm και *ii*. στους **νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs**), των οποίων η διάμετρος έχει εύρος 2–100 nm.^[12]



Σχήμα 1.13: Περιέλιξη ενός και περισσότερων γραφιτικών φύλλων προς σχηματισμό SWCNT και MWCNT, αντίστοιχα.^[13]

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο περιελίσσεται το δισδιάστατο γραφιτικό φύλλο, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος διακρίνονται σε τρεις τύπους: *i*. **zig-zag**, *ii*. **armchair** και *iii*. **chiral** (Σχήμα 1.14). Έτσι, η δομή κάθε νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος καθορίζεται από το χειρικό διάνυσμα C_h, το οποίο περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\overrightarrow{C_h} = n \overrightarrow{a_1} + m \overrightarrow{a_2} \quad (1.1)$$

όπου: n, m οι δείκτες του νανοσωλήνα, οι οποίοι είναι ακέραιοι αριθμοί και $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$ τα μοναδιαία διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφιτικού επιπέδου. Όταν η γωνία μεταξύ $\overrightarrow{C_h}$ και $\overrightarrow{a_1}$ είναι 0°, τότε ο SWCNT είναι τύπου zig-zag. Στην περίπτωση όπου η γωνία μεταξύ $\overrightarrow{C_h}$ και $\overrightarrow{a_1}$ είναι 30°, τότε ο SWCNT είναι τύπου armchair, ενώ όταν η ίδια γωνία βρίσκεται μεταξύ 0° και 30° ο SWCNT είναι τύπου chiral. ^[12]



Σχήμα 1.14: Ο τρόπος μορφοποίησης των SWCNTs και οι τρεις τύποι αυτών. [12, 14]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες απορρέουν από τους ισχυρούς sp² δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Το μέτρο Young των νανοσωλήνων άνθρακα είναι 1 TPa, τιμή η οποία είναι πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή του ατσαλιού, ενώ η αντοχή τους σε εφελκυσμό είναι της τάξεως των 100 GPa. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα επηρεάζονται από την ύπαρξη ατελειών, καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα τοιχώματα των MWCNTs. ^[12]

Επιπλέον, παρουσιάζουν σημαντικές ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στη μοριακή τους διαμόρφωση, στον τρόπο δηλαδή με τον οποίο περιελίσσεται το γραφιτικό φύλλο. Έτσι, ένας SWCNT τύπου armchair συμπεριφέρεται ως τέλειος αγωγός του ηλεκτρισμού, ενώ σε διαφορετική περίπτωση (τύπου zig-zag ή chiral) λειτουργεί ως ημιαγωγός. Το ενεργειακό χάσμα των ημιαγώγιμων νανοσωλήνων άνθρακα κλιμακώνεται αντιστρόφως ανάλογα με τη διάμετρό τους. Για παράδειγμα, ένας SWCNT μικρής διαμέτρου έχει ενεργειακό χάσμα περίπου 1.8 eV, ενώ ένας SWCNT μεγαλύτερης διαμέτρου υπολογίζεται ότι έχει ενεργειακό χάσμα περίπου 0.18 eV. Τέλος, επιδεικνύουν μοναδικές θερμικές ιδιότητες. Μέχρι πρόσφατα, το διαμάντι ήταν αυτό που διατηρούσε την πρωτιά ως θερμικός αγωγός. Σήμερα, τη θέση αυτή καταλαμβάνουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι εμφανίζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα (~3.000 W/m·K).^[12]

1.2.6 ΙΝΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι **ίνες άνθρακα** (**carbon fibers, CFs**) ανακαλύφθηκαν το 1879 από τον Thomas Edison και αποτελούν μία νηματοειδή μορφή άνθρακα, της οποίας ο λόγος μήκους προς διάμετρο είναι μεγαλύτερος από το 100. Ως πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιούνται ίνες πολυακρυλονιτριλίου (polyacrylonitrile, PAN), κυτταρίνης, πίσσας και λιγνίνης, κάθε μία από τις οποίες αποδίδει ίνες άνθρακα με διαφορετικές ιδιότητες. Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και χημική σταθερότητα απουσία οξειδωτικών παραγόντων, καθώς και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σήμερα, χρησιμοποιούνται κυρίως ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροναυπηγική, η βιομηχανία αθλητικών ειδών κλπ. ^[15]

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγική ικανότητα των νανοϋλικών άνθρακα έχει αυξηθεί δραματικά, παρουσιάζοντας ρυθμό ανάπτυξης 67% ετησίως. Μεταξύ αυτών των νανοϋλικών, τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον προσέλκυσαν οι **νανοΐνες άνθρακα** (carbon nanofibers, CNFs) λόγω της πολλά υποσχόμενης απόδοσης και εφαρμογής τους σε ηλεκτρονικά εξαρτήματα, στην αποθήκευση ενέργειας, σε καταλυτικά υποστρώματα κλπ. Οι νανοΐνες άνθρακα αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα γραφίτη, τα οποία στοιβάζονται με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Η διάμετρός τους έχει εύρος 3 – 100 nm και το μήκος τους 0.1 – 1000 μm. Γενικά, η μορφολογία των νανοϊνών άνθρακα εξαρτάται από τη φύση του καταλύτη κατά τη διαδικασία της σύνθεσής τους, καθώς και από την αλληλεπίδραση μεταξύ των καταλυτικών σωματιδίων και των πρόδρομων ενώσεων άνθρακα. Για τον λόγο αυτό υπάρχουν διάφοροι τύποι νανοϊνών άνθρακα (Σχήμα 1.15), όπως οι platelet CNFs, οι fishbone CNFs, οι ribbon CNFs και οι cup-stacked CNFs. Η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα κυμαίνεται από 10⁻⁷ έως 10³ S/cm και η θερμική τους αγωγιμότητα από 5 έως 1600 W/m·K. Επιπλέον, η ειδική τους επιφάνεια φτάνει τα 2.500 m²/g. ^[16, 17]



Σχήμα 1.15: Διάφοροι τύποι νανοϊνών άνθρακα (platelet, fishbone, ribbon, cup-stacked). ^[16]

1.2.7 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Το γραφένιο (graphene) αποτελεί μία νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία ανακαλύφθηκε το 2004, στο Πανεπιστήμιο του Manchester από τον Ρώσο καθηγητή φυσικής Andre K. Geim και τον συμπατριώτη του, υποψήφιο διδάκτορα Konstantin S. Novoselov. Το 2010, οι παραπάνω επιστήμονες τιμήθηκαν με το Νόμπελ Φυσικής για αυτή τους την ανακάλυψη. Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο (2-D) υλικό, το οποίο αποτελεί τη δομική μονάδα όλων των γραφιτικών υλικών ανεξαρτήτου διάστασης (Σχήμα 1.16). Έως και σήμερα βρίσκεται στο επίκεντρο της επιστημονικής κοινότητας λόγω των μοναδικών του ιδιοτήτων. Στο ακόλουθο κεφάλαιο αναλύονται εκτενώς τόσο η δομή και οι ιδιότητές του, όσο και οι μέθοδοι σύνθεσής του. ^[18]





ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ 2.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο αποτελεί μία νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία έχει χαρακτηριστεί ως η «μητέρα» όλων των γραφιτικών δομών. Πρόκειται για ένα απομονωμένο φύλλο γραφίτη, μονοατομικού πάχους, στο οποίο τα ανθρακικά άτομα συνδέονται μεταξύ τους μέσω sp² υβριδισμού, σχηματίζοντας μία εξαγωνική δομή. Το πλέγμα του γραφενίου δεν ανήκει στην κατηγορία των πλεγμάτων Bravais αλλά μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τριγωνικό πλέγμα με βάση δύο μη-ισοδύναμων ατόμων άνθρακα (A και B), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. ^[19] Επιπλέον, ορίζονται τα διανύσματα βάσης $\overline{a_1}$ και $\overline{a_2}$ της μοναδιαίας κυψελίδας, τα οποία εκφράζονται ως εξής:

$$\overrightarrow{a_1} = a/2 \cdot (3,\sqrt{3})$$
 (2.1) kai $\overrightarrow{a_2} = a/2 \cdot (3,-\sqrt{3})$ (2.2)

όπου a ≈1,42 Å, η απόσταση μεταξύ των ανθρακικών ατόμων Α και Β. ^[20] Ακόμη, ορίζονται τα διανύσματα των τριών γειτονικών ατόμων:

$$\overrightarrow{\delta_1} = \frac{a}{2} \cdot \left(1, \sqrt{3}\right) (2.3), \quad \overrightarrow{\delta_2} = a/2 \cdot \left(1, -\sqrt{3}\right) (2.4) \quad \kappa \alpha \iota \quad \overrightarrow{\delta_3} = -a (1, 0) (2.5).$$
^[20]

Απαραίτητη είναι, όπως θα αποδειχθεί ακολούθως, η μελέτη του πλέγματος του γραφενίου και στον αντίστροφο χώρο. Τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος $\overrightarrow{b_1}$ και $\overrightarrow{b_2}$ εκφράζονται ως εξής:

 $\vec{b_1} = 2\pi/3a \cdot (1,\sqrt{3})$ (2.6) kai $\vec{b_2} = 2\pi/3a \cdot (1,-\sqrt{3})$ (2.7).^[20]



Σχήμα 2.1: Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου, όπου η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει δύο μη-ισοδύναμα άτομα άνθρακα, Α και Β (αριστερά). Το αντίστροφο πλέγμα του γραφενίου, όπου με γκρι χρώμα επισημαίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin, ενώ τα σημεία υψηλής συμμετρίας είναι τα Γ, Μ, Κ, και Κ' (δεξιά). ^[19, 20]

Αν και το γραφένιο αναφέρεται ως ένα απομονωμένο φύλλο γραφίτη, πολλές φορές αποτελείται από περισσότερα του ενός στρώματα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση ίση με 3.354 Å. Έτσι, μπορεί να διακριθεί μεταξύ ενός, δύο και μερικών στρωμάτων (single-layer, bilayer, few-layer graphene). Η τελευταία περίπτωση αφορά γραφένιο αποτελούμενο έως 10 στρώματα, καθώς οποιαδήποτε δομή με μεγαλύτερο αριθμό στρώσεων χαρακτηρίζεται ως μία λεπτή μεμβράνη γραφίτη. ^[19] Προκειμένου να εξακριβωθεί ο αριθμός των στρωμάτων του γραφενίου, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, μεταξύ των οποίων είναι φασματοσκοπία Raman, η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM).



Σχήμα 2.2: Συγκριτικό φάσμα Raman μεταξύ δειγμάτων γραφενίου, τα οποία αποτελούνται από ένα, δύο και μερικά στρώματα.^[21]



Εικόνα 2.1: SEM γραφενίου διαφόρων μεγεθύνσεων. [22]



Εικόνα 2.2: ΤΕΜ εικόνες γραφενίου με διαφερικό αριθμό στρώσεων. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούνται δείγματα γραφενίου, τα οποία αποτελούνται από a) 2, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6 και f) 7 στρώματα, αντίστοιχα.^[22]

Ωστόσο, το γραφένιο εμφανίζει ορισμένες ατέλειες στη δομή του, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητές του. Οι ατέλειες αυτές είναι οι εξής:

- i. οι Stone-Wales, όπου τέσσερα εξάγωνα του πλέγματος μετατρέπονται σε δύο πεντάγωνα και δύο επτάγωνα, ύστερα από την περιστροφή ενός δεσμού C-C κατά 90° (Σχήμα 2.3),
- ii. οι κενές θέσεις (single vacancies), όπου ένα άτομο απουσιάζει από το πλέγμα με αποτέλεσμα τον κορεσμό των δεσμών και το σχηματισμό ενός εννιαμελούς δακτυλίου (Σχήμα 2.4),
- iii. οι πολλαπλές κενές θέσεις (multiple vacancies), οι οποίες δημιουργούνται από τη συνένωση
 δύο (και άνω) απλών κενών θέσεων ή την απομάκρυνση δύο (και άνω) γειτονικών ατόμων,
- ατέλειες μίας διάστασης (one dimensional defects), οι οποίες χαρακτηρίζονται ως ελαττώματα γραμμής και διακρίνουν δύο περιοχές με διαφορετικό προσανατολισμό πλέγματος (Σχήμα 2.5),
- ν. ατέλειες στα άκρα του γραφενίου (defects at the edges of graphene), οι οποίες είναι πιθανόν να δημιουργηθούν λόγω της παρατεταμένης απομάκρυνσης των ατόμων άνθρακα από τα άκρα του γραφενίου ή της παρουσίας άλλων τοπικών μεταβολών, όπως για παράδειγμα της ύπαρξης διαφόρων χημικών ομάδων (Σχήμα 2.6). ^[23]



Σχήμα 2.3: Οι ατέλειες Stone-Wales, σχηματιζόμενες από την περιστροφή ενός δεσμού C–C κατά 90°. [23]



Σχήμα 2.4: Μία κενή θέση στο πλέγμα του γραφενίου, λόγω της απομάκρυνσης ενός ατόμου C.^[23]



Σχήμα 2.5: Οι ατέλειες μίας διάστασης. $^{[23]}$



Σχήμα 2.6: Διάφορα είδη ατελειών στα άκρα του γραφενίου. $^{[23]}$

2.1.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Ι. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το τεράστιο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον που έχει προκαλέσει το γραφένιο τα τελευταία χρόνια οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις ηλεκτρικές του ιδιότητες, οι οποίες αποτελούν μία άμεση συνέπεια της ιδιόμορφης δομής του. Σημαντικό ρόλο στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του γραφενίου έχουν τα σημεία K και K' (ή αλλιώς σημεία Dirac), τα οποία καταλαμβάνουν τις γωνίες της πρώτης ζώνης Brillouin του γραφενίου (Σχήμα 2.1) και εκφράζονται ως εξής:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \end{pmatrix} \quad (2.8) \quad \kappa \alpha \imath \quad \mathbf{K}' = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

όπου a ≈1,42 Å. Στο Σχήμα 2.7 παρατίθενται οι ενεργειακές ζώνες του γραφενίου και όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, στο επίπεδο Fermi η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας συμπίπτουν στα σημεία K και K', στα οποία η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων, D(E_F), είναι μηδενική. Για τον λόγο αυτό το γραφένιο θεωρείται ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. ^[24, 25] Λόγω της υψηλής συμμετρίας της δομής του, το γραφένιο παρουσιάζει μοναδικά φαινόμενα μεταφοράς των φορέων φορτίου του. Οι φορείς αυτοί καλούνται φερμιόνια Dirac με μηδενική ενεργή μάζα και περιγράφονται από την εξίσωση Dirac και όχι από την εξίσωση Schrödinger, ενώ ταξιδεύουν με ταχύτητα v_F ≈ 10⁶ m/s. Η ευκινησία, μ, των ηλεκτρονίων στο πλέγμα του γραφενίου ισούται με 15.000 cm²/V·s υπό συνθήκες περιβάλλοντος. ^[26]



Σχήμα 2.7: Οι ενεργειακές ζώνες κοντά στο επίπεδο Fermi του γραφενίου. Η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας συμπίπτουν στα σημεία Κ και Κ΄. ^[25, 27]

ΙΙ. Μηχανικές Ιδιότητες

Οι εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου έγκειται στους ισχυρούς sp² δεσμούς που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα μεταξύ τους και είναι ένας από τους λόγους που το καθιστούν ως ένα ιδιαίτερα σημαντικό υλικό, τόσο ατομικά, όσο και ως ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα υλικά. Η

σταθερότητα αυτών των δεσμών έχει ως αποτέλεσμα να αντιτίθενται σε μία ποικιλία παραμορφώσεων του επιπέδου. Οι Hone et al. ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης (Σχήμα 2.8) προκειμένου να υπολογίσουν τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου και όπως χαρακτηριστικά ανέφεραν «το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ μετρηθεί». Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας του γραφενίου υπολογίζεται στο 1 TPa, ενώ η αντοχή του σε εφελκυσμό στα 130 GPa. ^[28]



Σχήμα 2.8: Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου μέσω των καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης που λαμβάνονται κατά τη διαδικασία της νανοδιείσδυσης.^[28]

<u>ΙΙΙ. Οπτικές Ιδιότητες</u>

Το γραφένιο παρουσιάζει σημαντικές οπτικές ιδιότητες, οι οποίες αποτελούν απόρροια του μηδενικού ενεργειακού χάσματος καθώς και της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των φερμιονίων Dirac και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Έτσι, ένα φύλλο γραφενίου έχει την ικανότητα να απορροφά λευκό φως σε ποσοστό 2.3%, μία πολύ εντυπωσιακή ιδιότητα, αν ληφθεί υπόψη ότι το πάχος του είναι μόνο ενός ατόμου. Το ποσοστό απορρόφησης αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου. Κατά συνέπεια, προσθέτοντας ένα φύλλο γραφενίου πάνω σε ένα άλλο, το ποσοστό του φωτός που απορροφάται αυξάνεται κατά 2.3%. ^[29]





Ι . Θερμικές Ιδιότητες

Οι πρώτες μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας (K) του γραφενίου πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια, χρησιμοποιώντας την οπτικοθερμική τεχνική Raman (Σχήμα 2.10) και έδειξαν ότι το γραφένιο αποτελεί έναν τέλειο θερμικό αγωγό με K να κυμαίνεται από (4.84 ± 0.44) × 10^3 μέχρι (5.30 ± 0.48)× 10^3 W/m·K. Η υπερυψηλή τιμή της θερμικής του αγωγιμότητας οφείλεται στους ισχυρούς sp² δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα, οι οποίοι επιδρούν στην αποτελεσματική μεταφορά της θερμότητας μέσω των δονήσεων πλέγματος, δηλαδή των φωνονίων.^[30]



Σχήμα 2.10: Καταγραφή της θερμικής αγωγιμότητας του γραφενίου με την οπτικοθερμική τεχνική Raman.^[30]

2.1.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Σε ό,τι αφορά τις χημικές του ιδιότητες, το γραφένιο είναι σχετικά αδρανές με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η χρήση του σε διάφορες εφαρμογές. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, η σύγχρονη επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί στην χημική τροποποίησή του λόγω της ικανότητάς του να αλληλεπιδρά με άλλες ενώσεις. Οι αντιδράσεις χημικής τροποποίησης επιτυγχάνονται με ομοιοπολικό ή με μη-ομοιοπολικό τρόπο (Σχήμα 2.11). Στην πρώτη περίπτωση το ηλεκτρονιακό δίκτυο του γραφενίου διαταράσσεται με αποτέλεσμα ο sp² υβριδισμός να μετατρέπεται σε sp³, ενώ στη δεύτερη περίπτωση λαμβάνουν χώρα π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ του γραφενίου και των λειτουργικών ομάδων.^[31]





2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η ιδέα της σύνθεσης του γραφενίου δεν είναι καινούργια, καθώς και στο παρελθόν είχαν πραγματοποιηθεί πολλές προσπάθειες απομόνωσης μερικών στρωμάτων γραφίτη. Για παράδειγμα, το 1975, οι Lang et al. συνέθεσαν μερικά στρώματα από γραφίτη σε υπόστρωμα λευκόχρυσου (Pt). Ωστόσο, λόγω της έλλειψης των κατάλληλων τεχνικών χαρακτηρισμού αλλά και της πολύ περιορισμένης πιθανής εφαρμογής του για την εποχή εκείνη δεν παρουσιάστηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον. [33]

Γενικά, οι μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου διακρίνονται σε δύο βάσικες προσεγγίσεις (Σχήμα 2.12): *i*. στην από πάνω προς τα κάτω προσέγγιση (top-down approach), κατά την οποία ο γραφίτης αποτελεί την πρόδρομη ένωση και *ii*. στην από κάτω προς τα πάνω προσέγγιση (bottom-up approach), όπου χρησιμοποιούνται πρόδρομες ενώσεις άνθρακα. ^[33] Είναι γνωστό ότι ο γραφίτης αποτελείται από φύλλα γραφενίου, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ασθενών δυνάμεων Van der Waals. Οι τεχνικές που βασίζονται στην προσέγγιση top-down απαιτούν να υπερνικηθούν οι δυνάμεις αυτές προκειμένου να ληφθούν απομονωμένα φύλλα γραφενίου. Διάφορες προκλήσεις είναι συνδεδεμένες με τη συγκεκριμένη προσέγγιση, όπως η εμφάνιση ατελειών στην επιφάνεια του γραφενίου, καθώς και η τάση προς συσσωμάτωση των διαχωρισμένων φύλλων γραφενίου. Αντίστοιχα, οι τεχνικές που βασίζονται στην προσέγγιση bottom-up χρησιμοποιούν ως δομικά στοιχεία ενώσεις άνθρακα και μέσω αυτών είναι δυνατόν να παραχθούν μεγαλύτερες ποσότητες γραφενίου σε σύγκριση με τις παραπάνω τεχνικές. ^[34]



Σχήμα 2.12: Αναπαράσταση των δύο προσεγγίσεων σύνθεσης γραφενίου. [35]

Μέθοδοι Σύνθεσης Γραφενίου				
Top-Down Approach	Bottom-Up Approach			
Μηχανική αποφλοίωση	Χημική εναπόθεση ατμών			
Αποφλοίωση υγρής φάσης	Επιταξιακή ανάπτυξη			
Ηλεκτροχημική αποφλοίωση	Οργανική σύνθεση			
Αναγωγή οξειδίου του γραφίτη (χημική ή θερμική)	Τομή νανοσωλήνων άνθρακα			

Πίνακας 2.1: Μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου.

2.2.1 MHXANIKH AIIO Φ AOI $\Omega\Sigma$ H (MECHANICAL EXFOLIATION)

Η μηχανική ή μικρομηχανική αποφλοίωση του γραφίτη αποτελεί ένα σημείο καμπής στην ιστορία του γραφενίου και είναι μία από τις πιο γνωστές τεχνικές σύνθεσής του. Πρόκειται για μία top-down τεχνική, η οποία χρησιμοποιήθηκε από τους Α. Geim και Κ. Novoselov. Μέσω αυτής παράγονται υψηλής ποιότητας και μεγάλης επιφάνειας φύλλα γραφενίου. Αν και οικονομική, είναι μία χρονοβόρα μέθοδος, η οποία δε δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γραφενίου σε βιομηχανική κλίμακα.^[36]

Η μηχανική αποφλοίωση περιλαμβάνει την απομόνωση ενός φύλλου γραφενίου μέσω της απολέπισης του γραφίτη, χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία. Όπως έχει προαναφερθεί, τα επίπεδα του γραφίτη συγκρατούνται μέσω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals, ενώ η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των στρώσεων είναι ~ 2 eV/nm². Για το διαχωρισμό ενός μονοατομικού φύλλου από τον γραφίτη απαιτείται εφαρμογή εξωτερικής δύναμης ~ 300 nN/μm². Θεωρητικά, οποιαδήποτε κολλητική ταινία είναι ικανή να απομακρύνει γραφενικά φύλλα από τον γραφίτη. Όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 2.3, κατά τη μηχανική αποφλοίωση ο γραφίτης τοποθετείται σε κολλητική ταινία η οποία αναδιπλώνεται. Κατά την αποκόλληση της ταινίας τα φύλλα γραφενίου αρχίζουν να διαχωρίζονται από τον γραφίτη. Καθώς αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται επιτυγχάνεται η απομόνωση όλο και περισσότερων φύλλων γραφενίου. Εν συνεχεία, το γραφένιο που σχηματίζεται μεταφέρεται σε κατάλληλο υπόστρωμα (Si ή SiO₂).^[37]



Εικόνα 2.3: Σύνθεση γραφενίου μέσω της μηχανικής αποφλοίωσης του γραφίτη. [36]

2.2.2 ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ (LIQUID PHASE EXFOLIATION)

Η αποφλοίωση του γραφίτη παρουσία υγρής φάσης αποτελεί μία top-down τεχνική, η οποία είναι οικονομική και παρέχει τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής γραφενίου. Οι Coleman et al. ήταν η πρώτη ερευνητική ομάδα, η οποία το 2008 δημοσίευσε τη σύνθεση γραφενίου μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου. ^[36]

Οπως και προηγουμένως, η επιτυχής απολέπιση του γραφίτη απαιτεί την υπερνίκηση των δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των φύλλων του. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι μέσω της υγρής βύθισης του γραφίτη, συνοδευόμενη από υπερήχους. Σημαντική παράμετρος σε αυτή τη μέθοδο αποτελεί η επιλογή του κατάλληλου υγρού μέσου, καθώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γραφίτη και υγρού πρέπει να είναι ανάλογες με εκείνες που υπάρχουν μεταξύ των οποίων η επιφανειακή τάση είναι της τάξεως των 40–50 mJ/m². Στην εργασία των Coleman et al., γραφίτης διασκορπίστηκε με τη βοήθεια υπερήχων σε συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες, όπως το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (N,N-dimethylformamide, DMF) και η N-μεθυλοπυρρολιδόνη (N-methylpyrrolidone, NMP) και στη συνέχεια ακολούθησε η φυγοκέντρησή του. ^[36, 38]



Σχήμα 2.13: Η μέθοδος της αποφλοίωσης του γραφίτη σε υγρή φάση. ^[39]



Σχήμα 2.14: Η δομή των πιο κοινών οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται ως υγρό μέσο στη μέθοδο της υγρής αποφλοίωσης γραφίτη.^[39]

2.2.3 HAEKTPOXHMIKH AIIO Φ AOI $\Omega\Sigma$ H (ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION)

Η ηλεκτροχημική αποφλοίωση είναι μία νέα και πολλά υποσχόμενη μέθοδος αποφλοίωσης του γραφίτη, μέσω της οποίας μπορούν να παραχθούν φύλλα γραφενίου διαφόρων μεγεθών, τα οποία είναι χημικώς τροποποιημένα. Πιο συγκεκριμένα, η απολέπιση του γραφίτη επιτυγχάνεται μέσω της παρεμβολής αντίθετα φορτισμένων ιόντων μεταξύ των στρώσεών του. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται κατά την ηλεκτροχημική αποφλοίωση περιλαμβάνει τα εξής στοιχεία: ηλεκτρόδιο εργασίας από γραφίτη, αντίθετο ηλεκτρόδιο, ηλεκτρόδιο αναφοράς, ηλεκτρολύτη και παροχή ενέργειας. ^[40, 41]

Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης (Σχήμα 2.15) εξαρτώνται από τον τύπο του εφαρμοζόμενου δυναμικού (ανοδικό ή καθοδικό). Η ανοδική απολέπιση περιλαμβάνει την παρεμβολή ανιόντων (π.χ. θειικά ανιόντα, ανιόντα φθορίου, αλογονίδια μετάλλων) καθώς και άλλων ειδών που λαμβάνουν χώρα στο μίγμα της αντίδρασης. Το θετικό ρεύμα αποσύρει ηλεκτρόνια από την άνοδο, δημιουργώντας ένα θετικό φορτίο, το οποίο ενθαρρύνει την παρεμβολή ογκωδών αρνητικών ιόντων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης μεταξύ των φύλλων του γραφίτη και την επακόλουθη απολέπισή του. Αντίστοιχα, η καθοδική απολέπιση περιλαμβάνει την παρεμβολή κατιόντων (π.χ. Li⁺), λόγω του αρνητικού φορτίου που δημιουργείται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.^[41]



Σχήμα 2.15: Αναπαράσταση των καθοδικών και ανοδικών μηχανισμών απολέπισης. [41]

2.2.4 ΑΝΑΓΩΓΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ (REDUCTION OF GRAPHITE OXIDE)

Μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος σύνθεσης γραφενίου αποτελεί η αναγωγή οξειδίου του γραφίτη, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με χημικό ή θερμικό τρόπο. Κατά την αναγωγή οξειδίου του γραφίτη πραγματοποιείται η μετατροπή του sp³ υβριδισμού του άνθρακα σε sp². Η χημική αναγωγή οξειδίου του γραφίτη (Σχήμα 2.16) έχει λάβει τη μεγαλύτερη προσοχή μέχρι τώρα καθώς θεωρείται κατάλληλη για βιομηχανική παραγωγή λόγω της απλής διαδικασίας και του χαμηλού κόστους. Το κυριότερο αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι η ένυδρη υδραζίνη (N₂H₄·H₂O), η οποία όμως είναι τοξική. Για το λόγο αυτό, στη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση μη-τοξικών αναγωγικών μέσων, όπως το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH₄), το υδροθειώδες νάτριο (Na₂S₂O₄), κλπ. ^[42]





Σε αντίθεση με την ανωτέρω τεχνική, η θερμική αναγωγή οξειδίου του γραφίτη είναι φιλική προς το περιβάλλον. Επιπλέον, η τελευταία μπορεί να γίνει πιο αποτελεσματική όταν πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 800 – 1000 °C. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες αυτές απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητη μία εναλλακτική μεθόδος, η οποία δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για να επιτευχθεί η αποτελεσματική αναγωγή οξειδίου του γραφίτη. Όπως αναφέρουν σε εργασία τους οι Minh-Hai Tran και Hae Kyung Jeong, η μείωση της θερμοκρασίας στους 400 °C σε συνδυασμό με τον υψηλό ρυθμό αύξησης (50 °C/min) μπορεί να επιφέρει μία αποτελεσματική θερμική αναγωγή οξειδίου του γραφίτη.

2.2.5 XHMIKH ENAHO Θ E Σ H ATM Ω N (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί μία bottom-up τεχνική, μέσω της οποίας συντίθεται γραφένιο μεγάλης έκτασης και υψηλής ποιότητας. Η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά στη σύνθεση γραφενίου μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών πραγματοποιήθηκε το 2006 από τους Somani et al. Μέχρι και σήμερα, η σύνθεση γραφενίου με τη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιείται μόνο σε ερευνητικό επίπεδο λόγω του ακριβού εξοπλισμού που απαιτείται, σε συνδυασμό με τις σύνθετες διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα. ^[45, 46]

Στο Σχήμα 2.17 αναπαρίσταται μία τυπική διάταξη CVD, η οποία αποτελείται από έναν κυλινδρικό φούρνο, στο εσωτερικό του οποίου περιέχεται ο αντιδραστήρας (σωλήνας χαλαζία). Η διάταξη αυτή συνδέεται με ένα σύστημα παροχής αερίων, το οποίο απαρτίζεται από: *i*. τις απαραίτητες βαλβίδες, *ii*. τους ελεγκτές ροής μάζας και *iii*. τη μονάδα ανάμιξης αερίων, καθώς και με ένα σύστημα απομάκρυνσης αερίων. Κατά τη διαδικασία της χημικής απόθεσης ατμών, πρόδρομες ενώσεις αερίων υδρογονανθράκων (π.χ CH₄, C₂H₄) τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια φέροντος αερίου (π.χ. N₂, H₂), όπου λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται η αποδόμηση των πρόδρομων ενώσεων στην επιφάνεια ενός μεταλλικού υποστρώματος (π.χ. Cu, Ni, Co, Ru, Ir, κλπ.), το οποίο έχει επίσης το ρόλο του καταλύτη. Έτσι, σχηματίζονται ενδιάμεση είδη υδρογονανθράκων, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν και συνθέτουν το γραφένιο (Σχήμα 2.18). Η σύνθεση του γραφενίου μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, μεταξύ των οποίων είναι η θερμοκρασία, η πίεση, το είδος των πρόδρομων ενώσεων καθώς και οι ιδιότητες των καταλυτών. ^[46, 47]



Σχήμα 2.17: Αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης CVD. [47]



Σχήμα 2.18: Τα στάδια σύνθεσης του γραφενίου στην επιφάνεια κατάλληλου υποστρώματος, σύμφωνα με τη μέθοδο CVD.^[48]

2.2.6 EIIITAEIAKH ANAIITYEH (EPITAXIAL GROWTH)

Η επιταξιακή ανάπτυξη είναι μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τη σύνθεση μίας μεγάλης επιφάνειας γραφενίου με ομοιόμορφο πάχος και υψηλή ποιότητα, ενώ προτιμάται στις περιπτώσεις όπου το γραφένιο προορίζεται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι μετά από την ανάπτυξή του δεν απαιτείται η μεταφορά του σε διαφορετικό υπόστρωμα.^[49]

Πιο συγκεκριμένα, η επιταξιακή ανάπτυξη του γραφενίου περιλαμβάνει την ανόπτηση υποστρώματος καρβιδίου του πυριτίου (SiC) σε υψηλή θερμοκρασία (>1.400 °C), κάτω από συνθήκες υπερυψηλού κενού ή ατμοσφαιρικής πίεσης. Δεδομένου ότι το πυρίτιο (Si) έχει υψηλότερη τάση ατμών από τον άνθρακα, κατά τη διαδικασία της ανόπτησης, τα άτομα Si εξαχνώνονται με πολύ πιο γρήγορο ρυθμό, αφήνοντας πίσω τους τα άτομα C, τα οποία εν συνεχεία αναδιατάσσονται μέχρις ότου σχηματιστεί το τελικό φύλλο γραφενίου (Σχήμα 2.19).^[50]



Σχήμα 2.19: Επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου σε υπόστρωμα SiC μέσω της εξάχνωσης των ατόμων Si.^[50]

2.2.7 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ (ORGANIC SYNTHESIS)

Η οργανική σύνθεση αποτελεί μία bottom-up τεχνική, η οποία τα τελευταία χρόνια έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων ως μία εναλλακτική μέθοδος σύνθεσης γραφενίου. Μέσω αυτής παράγεται γραφένιο υψηλής ατομικής ακρίβειας, το οποίο έχει τη μορφή νανο-κορδέλας (graphene nanoribbon, GNR). Η τοπολογία και το πλάτος του παραγόμενου γραφενίου εξαρτώνται από τη δομή των πρόδρομων ενώσεων. Συνήθως, ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως το 10,10'-διβρωμο-9,9'-διανθρύλιο (10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl, C₂₈H₁₆Br₂). ^[51]

Όπως αναφέρουν στην εργασία τους οι Cai et al., η θερμική εξάχνωση των μονομερών C₂₈H₁₆Br₂ πάνω σε μία στερεή επιφάνεια χρυσού έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των υποκαταστατών αλογόνου, αποδίδοντας τα μοριακά δομικά στοιχεία για τη σύνθεση του γραφενίου. Καθώς τα στοιχεία αυτά υπόκεινται σε μία πρώτη θερμική ενεργοποίηση στους 200 °C, διαχέονται στην επιφάνεια και υφίστανται αντιδράσεις προσθήκης ριζών, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων. Στη συνέχεια, μία δεύτερη θερμική ενεργοποίηση στους 400 °C προκαλεί την κυκλοαφυδρογόνωση της πολυμερικής αλυσίδας και ως εκ τούτου λαμβάνεται το τελικό γραφένιο, σε μορφή νανοκορδέλας, το οποίο έχει πλάτος επτά βενζολικών δακτυλίων. ^[51]



Σχήμα 2.20: Τα στάδια της οργανικής σύνθεσης γραφενίου υπό μορφή νανοκορδέλας, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το C₂₈H₁₆Br₂. ^[51]

2.2.8 ΤΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (UN-ZIPPING CARBON NANOTUBES)

Σύνθεση γραφενίου υπό μορφή νανοκορδέλας μπορεί, επίσης, να επιτευχθεί μέσω της τομής των νανοσωλήνων άνθρακα. Πρόκειται για μία απλή διαδικασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον οξειδωτικού διαλύματος και οδηγεί σε προϊόντα γραφενίου με υψηλή διαλυτότητα σε νερό, αιθανόλη και άλλους πολικούς οργανικούς διαλύτες. Ως πρώτες ύλες συνήθως χρησιμοποιούνται νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. ^[52]

Σύμφωνα με τους Kosynkin et. al, οξειδωμένες νανοκορδέλες γραφενίου λαμβάνονται ύστερα από τη διασπορά των MWCNTs σε πυκνό θειικό οξύ (H₂SO₄) και την επακόλουθη κατεργασία του διαλύματος με υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄), για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία για 1 h σε θερμοκρασιακό εύρος 55–70 °C. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την τομή των MWCNTs κατά μήκος αυτών και κατά συνέπεια τον σχηματισμό του γραφενίου (Σχήμα 2.21). ^[52]



Σχήμα 2.21: Η αναπαράσταση της τομής ενός νανοσωλήνα άνθρακα προς το σχηματισμό γραφενίου (αριστερά) και ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη κατεργασία των MWCNTs με H₂SO₄ και KMnO₄ (δεξιά).^[52]

2.4 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το **οξείδιο του γραφενίου** (**graphene oxide**, **GO**) είναι ένα 2–D υλικό, το οποίο ανακαλύφθηκε το 1859 από τον Βρετανό χημικό B.C. Brodie και αποτελεί παράγωγο του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, προέρχεται από την εισαγωγή διαφόρων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, όπως υδροξυλ-ομάδων (–OH), καρβοξυλ-ομάδων (–COOH), καρβονυλ-ομάδων (–C=O) και εποξυ-ομάδων (–C–O–C) στην επιφάνεια του γραφενίου. Λόγω του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ανωτέρω ομάδων και του γραφενίου, η sp² υβριδισμένη κατάσταση του τελευταίου μετατρέπεται σε sp³, με αποτέλεσμα να καταστρέφεται η αρωματικότητά του. ^[53]

Γενικά, στο οξείδιο του γραφενίου ο αριθμός των ανθρακικών ατόμων που συνδέονται με ομάδες οξυγόνου υπερβαίνει τον αριθμό των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Κατά συνέπεια, το οξείδιο του γραφενίου εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες από το γραφένιο, μεταξύ των οποίων είναι οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές. Μία ακόμη διαφορά μεταξύ των δύο, η οποία αξίζει να σημειωθεί, έγκειται στο γεγονός ότι το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει υψηλή υδροφιλικότητα, η οποία αποδίδεται στην παρουσία των ομάδων οξυγόνου στην επιφάνειά του. ^[53]

Η χημική δομή του οξειδίου του γραφένιου παραμένει διφορούμενη έως και σήμερα, παρά τις προσπάθειες πολλών γενεών χημικών να προτείνουν ένα κατάλληλο δομικό μοντέλο. Τα μοντέλα Lerf–Klinowski (1998) και Szabó–Dékány (2006) είναι τα πλέον σημαντικά καθώς αντικατοπτρίζουν την πραγματική δομή του οξειδίου του γραφενίου με μεγαλύτερη ακρίβεια, σε σχέση με τους προκατόχους τους. Το μοντέλο Szabó–Dékány βασίζεται σε προηγούμενες μελέτες και ως εκ τούτου κληρονομεί και αναπτύσσει παλαιότερες θεωρίες χημικών, οι οποίοι επιχείρησαν να προτείνουν μία

στοιχειομετρική και οργανωμένη δομή του οξειδίου του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, υποστηρίζει ότι το οξείδιο του γραφενίου διαθέτει μία περιοδική δομή, η οποία αποτελείται από αρωματικές και μη-αρωματικές λωρίδες (κυκλοεξάνια). Οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στις μηαρωματικές λωρίδες (ή αλλιώς βασικά επίπεδα) είναι υδροξυλ- και εποξυ- ομάδες, ενώ στις περιοχές όπου ο δεσμός C–C διασπάται, υφίσταται ο σχηματισμός κετονών και κινονών. Η ιδέα της διάσπασης του δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα προήλθε αρχικά, από τον Clauss και στη συνέχεια, υποστηρίχθηκε από τους Scholz και Boehm. Στο Σχήμα 2.22 (a) παρουσιάζεται η χημική δομή του οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο Szabó–Dékány. ^[53]

Σε αντίθεση με το προηγούμενο μοντέλο, το Lerf–Klinowski απορρίπτει οποιαδήποτε άλλη δομή και προτείνει μία ακανόνιστη και χαοτική διευθέτηση των λειτουργικών ομάδων. Η παρούσα θεωρία καταλήγει στο συμπέρασμα ότι το επίπεδο του οξειδίου του γραφενίου απαρτίζεται από δύο τύπους τυχαία κατανεμημένων περιοχών: *i*. τις γραφιτικές περιοχές, αποτελούμενες από τα sp² υβριδισμένα άτομα άνθρακα, τα οποία έχουν επιβιώσει από την οξείδωση και *ii*. τις οξειδωμένες περιοχές, αποτελούμενες από τα sp³ υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Στις οξειδωμένες περιοχές περιοχές περιοχές τωριοχές - ομάδες (τριτοταγείς αλκοόλες), ενώ στα άκρα του οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο Lerf–Klinowski αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.22 (b). Το 2010 οι Erickson et al. επιβεβαίωσαν την παραπάνω θεωρία αναλύοντας τη δομή του οξειδίου του γραφενίου σε ατομικό επίπεδο, λαμβάνοντας εικόνες HR-TEM (Εικόνα 2.4). Διαπιστώθηκε ότι η δομή του αποτελείται από δύο διαφορετικούς τομείς, όπως ακριβώς προέβλεψαν οι Lerf et al. ^[53]



Σχήμα 2.22: (a) Η χημική δομή του οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο Szabó–Dékány και (b) το μοντέλο Lerf–Klinowski.^[53]


Εικόνα 2.4: Σύγκριση της δομή του γραφενίου (πάνω) και του οξειδίου του γραφενίου (κάτω) μέσω της HR-TEM ανάλυσης από τους Erickson et al. Οι γραφιτικές καθώς και οι οξειδωμένες περιοχές αναπαρίστανται με πράσινο και μωβ χρώμα, αντίστοιχα. Με μπλε χρώμα απεικονίζονται ατέλειες του πλέγματος (τρύπες).^[53]



Σχήμα 2.23: Διάφορα μοντέλα που έχουν προταθεί για τη δομή του οξειδίου του γραφενίου. [54]

Παρά το γεγονός ότι το πλέγμα του οξειδίου του γραφενίου έχει διερευνηθεί σε ατομικό επίπεδο, δεν έχει προκύψει μία ακριβής χημική δομή. Συνεπώς, κανείς δεν μπορεί να ισχυριστεί ότι η μελέτη των Erickson et al. έχει καταφέρει να λύσει το μυστήριο γύρω από τη δομή του καθώς η χημική ταυτότητα των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου δεν μπορεί να προσδιοριστεί μέσω των εικόνων HR-TEM. ^[54] Ακολούθως παρατίθενται διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού του οξειδίου του γραφενίου, οι οποίες αποσκοπούν στην ανάλυση της δομής του. Μεταξύ αυτών είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR), η φασματοσκοπία Raman, η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) καθώς και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR).

Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί μία γρήγορη μέθοδο ταυτοποίησης των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Σε ένα τυπικό φάσμα FT-IR του οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα 2.24) διακρίνεται μία ευρεία κορυφή στην περιοχή 3.600-2.400 cm⁻¹, η οποία προέρχεται από τους δεσμούς O–H. Οι δεσμοί αυτοί αποδίδονται είτε σε τριτοταγείς αλκοόλες του οξειδίου του γραφενίου, είτε σε μόρια νερού που έχουν προσκολληθεί στη δομή του. Σημαντική ένδειξη αποτελεί, επίσης, το ζευγάρι κορυφών στα 1.726 cm⁻¹ και 1.627 cm⁻¹. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O, οι οποίοι αποδίδονται στις καρβονυλικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένων των κετονών και των αλδεϋδών, ενώ η δεύτερη κορυφή στη δόνηση τάσης των διπλών δεσμών C=C των γραφενίου. Αντίστοιχα, στην περιοχή του δαχτυλικού αποτυπώματος παρουσιάζονται δύο κορυφές στα 1.387 cm⁻¹ και 1.084 cm⁻¹, οι οποίες αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης των δεσμών C–O των εποξυ-ομάδων.^[55]



Σχήμα 2.24: Τυπικό φάσμα FT-IR οξειδίου του γραφενίου. [56]

Η φασματοσκοπία XRD αποτελεί μία μέθοδο δομικού χαρακτηρισμού του οξειδίου του γραφενίου, μέσω της οποίας προσδιορίζεται η ενδιάμεση απόσταση των επιπέδων του και ο βαθμός οξείδωσής του. Στο Σχήμα 2.25 (a) αναπαρίσταται ένα τυπικό φάσμα XRD του οξειδίου του γραφενίου. Σε ένα τέτοιο φάσμα είναι χαρακτηριστική η κορυφή, η οποία αντιστοιχεί σε $2\theta \simeq 10^{\circ}$ και υποδηλώνει την ύπαρξη των ομάδων οξυγόνου. Όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος της συγκεκριμένης κορυφής, τόσο μεγαλύτερος είναι και ο βαθμός οξείδωσης που έχει υποστεί το γραφένιο. ^[55]

Δεδομένου ότι η φασματοσκοπία Raman συμβάλλει στη μελέτη των ελαττωμάτων των κρυσταλλικών δομών, συχνά χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφενίου. Σε ένα τυπικό φάσμα Raman οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα 2.25 (b)) οι δύο βασικές κορυφές που παρατηρούνται είναι η G (~1.600 cm⁻¹) και η D (~1.330 cm⁻¹). Η κορυφή G αντιστοιχεί στην ύπαρξη των γραφιτικών περιοχών στη δομή του οξειδίου του γραφενίου και είναι κοινή για όλα τα sp² υβριδισμένα υλικά άνθρακα. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι η θέση της μετατοπίζεται προς γαμηλότερες τιμές κυματαρίθμων όταν ο αριθμός των γραφενικών στρωμάτων αυξάνεται. Από την άλλη πλευρά, η κορυφή D σχετίζεται με τις διαταραχές στη δομή του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, η δέσμευση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνειά του έγει ως αποτέλεσμα την μετατροπή του sp² υβριδισμού των ατόμων άνθρακα σε sp³. Όταν η ένταση αλλά και το εύρος της συγκεκριμένης κορυφής αυξάνονται συνεπάγεται ότι ο αριθμός των sp³ υβριδισμένων ατόμων άνθρακα είναι μεγάλος. Οι διαταραχές καθορίζονται από τον λόγο των εντάσεων των κορυφών D και G (I_D/I_G), ο οποίος στην περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου κυμαίνεται από 0.67 έως 1.4. Εκτός από τις παραπάνω κορυφές εμφανίζονται, επίσης, οι 2D ή G' (2.700 cm⁻¹), D' (1.620 cm⁻¹) και D+G (2.915 cm^{-1}) , εκ των οποίων η πρώτη είναι απόρροια των sp² υβριδισμένων ατόμων και οι τελευταίες των διαφόρων ελαττωμάτων στη δομή του οξειδίου του γραφενίου. [55, 57]



Σχήμα 2.25: (a) Τυπικό φάσμα XRD του οξειδίου του γραφενίου. (b) Συγκριτικά φάσματα Raman οξειδίου του γραφενίου, αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, rGO) και γραφίτη. ^[57, 58]

Πληροφορίες σχετικές με το χημικό περιβάλλον των ατόμων άνθρακα του οξειδίου του γραφενίου λαμβάνονται, επίσης, μέσω της φασματοσκοπίας XPS. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε ένα φάσμα C 1s του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζονται τρία βασικά σημεία (Σχήμα 2.26 (a)). Αρχικά, η παρατηρούμενη κορυφή στα 284.5 eV αντιστοιχεί σε δεσμούς C=C, C–C ή C–H των γραφιτικών περιοχών του, ενώ οι κορυφές στα 286.5 eV και στα 289.2 eV είναι απόρροια των ατόμων C που σχηματίζουν δεσμούς με εποξυ-ομάδες και καρβοξυλ-ομάδες, αντίστοιχα. Ωστόσο, γίνεται συχνά λόγος για το σήμα των καρβονυλ-ομάδων. Πολλοί επιστήμονες το τοποθετούν μεταξύ των τιμών 286.5 eV και 287.5 eV, ενώ άλλοι υποστηρίζουν ότι βρίσκεται στη περιοχή 288.5 eV–289.2 eV. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι τα άτομα C που συνδέονται με ομάδες υδροξυλίων αποδίδουν μία κορυφή στα 285.5 eV. ^[55, 59]

Η φασματοσκοπία NMR βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων 4-900 MHz. Στη διαδικασία της απορρόφησης συμμετέχουν οι πυρήνες των ατόμων και όχι τα ηλεκτρόνια, όπως σε άλλες τεχνικές (π.χ. FT-IR). Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τον προσδιορισμό της δομής διαφόρων χημικών ουσιών. Λόγω του ότι στο οξείδιο του γραφενίου τα άτομα άνθρακα κυριαρχούν, απαιτείται η μελέτη αυτού μέσω του ¹³C-NMR. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.26 (b) ένα φάσμα ¹³C-NMR οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει τις εξής κορυφές στα 133 ppm (sp² υβριδισμένα άτομα C), 61 ppm (C-O-C), 70 ppm (C-OH), 191 ppm (C=O), 167 ppm (O=C-O) και 101 ppm (O-C-O). ^[55]



Σχήμα 2.26: (a) Φάσμα C 1s του οξειδίου του γραφενίου. Η μαύρη γραμμή αποτελεί το πραγματικό πειραματικό φάσμα και μπορεί να αποικοδομηθεί σε τρία κύρια συστατικά, τα οποία εμφανίζονται στα 284.5 eV (μπλε), στα 286.5 eV (κόκκινο) και στα 289.2 eV (ροζ), (b) Φάσμα ¹³C NMR του οξειδίου του γραφενίου. ^[55]

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η ατομική μικροσκοπία δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) είναι ο πλέον κατάλληλος τρόπος για τον υπολογισμό του πάχους του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο στις γραφιτικές περιοχές είναι μονοατομικό, ενώ στις οξειδωμένες περιοχές αυξάνεται. Αυτό έχει ως συνέπεια να λαμβάνεται ένα μέσο πάχος του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο κυμαίνεται από 0.8 έως 1.2 Å. ^[53]



Εικόνα 2.5: Τυπική εικόνα AFM του οξειδίου του γραφενίου. [60]

2.4.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Ι. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Σε αντίθεση με το γραφένιο, το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί ένα μη-αγώγιμο υλικό. Η εκτεταμένη παρουσία sp³ υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, τα οποία σχηματίζουν δεσμούς με οξυγονούχες ομάδες αλλά και η εμφάνιση διαφόρων ελαττωμάτων στη δομή του (π.χ. κενές θέσεις ατόμων άνθρακα) έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ενεργειακού χάσματος. Σύμφωνα με τους Mark Lundie et al. η τιμή του ενεργειακού χάσματος του οξειδίου του γραφενίου ισούται με 6.50 eV. ^[61, 62] Ωστόσο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να ανακτηθεί μέσω της αποκατάστασης του ποικτύου. Έτσι, μία από τις αντιδράσεις στις οποίες υποβάλλεται συχνά το οξείδιο του γραφενίου ίσου (reduced graphene oxide, rGO), το οποίο φέρεται είτε ως ημιαγωγός, είτε ως αγωγός. ^[63]



Σχήμα 2.27: Η δομή των ενεργειακών ζωνών του οξειδίου του γραφενίου. [62]

ΙΙ. Μηχανικές Ιδιότητες

Η διαδικασία οξείδωσης του γραφενίου έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση των μηχανικών του ιδιοτήτων, λόγω του διαταραγμένου sp² δικτύου του. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας του οξειδίου του γραφενίου κυμαίνονται από 6 έως 42 GPa. Ωστόσο, καθώς το πάχος του οξειδίου του γραφενίου μεινώνεται, το μέτρο ελαστικότητάς του μπορεί να ξεπεράσει τα 200 GPa. Όπως αναφέρουν σε εργασία τους οι Suk et al., ένα φύλλο οξειδίου του γραφενίου πάχους 0.7 nm έχει μέτρο ελαστικότητας ίσο με 207.6 \pm 23.4 GPa. ^[64, 65]

<u>ΙΙΙ. Οπτικές Ιδιότητες</u>

Οι οπτικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου είναι σημαντικά διαφορετικές από εκείνες του γραφενίου. Για παράδειγμα, η οπτική απορρόφηση ενός μονού φύλλου οξειδίου του γραφενίου (~0.3%) είναι σχεδόν μία τάξη μεγέθους μικρότερη από την αντίστοιχη του γραφενίου (~2.3%) (Σχήμα 2.28). ^[54] Μία ακόμη διαφορά μεταξύ των δύο εντοπίζεται στο γεγονός ότι το οξείδιο του γραφενίου εμφανίζει φαινόμενα φωτοφωταύγειας στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους. Τα φαινόμενα αυτά, όπως έχει αποδειχθεί, εντείνονται για μικρές τιμές pH ή/και για υψηλές τιμές συγκέντρωσης οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα 2.29). ^[66]



Σχήμα 2.28: Συγκριτικά φάσματα οπτικής απορρόφησης γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου.^[54]



Σχήμα 2.29: Φάσματα οπτικής απορρόφησης και φωτοφωταύγειας δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου διαφορετικής συγκέντρωσης για τιμές pH: (a) 2, (b) 7 και (c) 12. ^[66]

ΙV. Θερμικές Ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου είναι σημαντικά κατώτερες από εκείνες του γραφενίου λόγω της προσθήκης των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του και της παρουσίας ελαττωματικών θέσεων. Πολλές ερευνητικές ομάδες, όμως, το χρησιμοποιούν ως ενισχυτικό μέσο σε νανοσύνθετα υλικά με σκοπό τη βελτίωση των θερμικών τους ιδιοτήτων. Ο λόγος που προτιμάται είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής αλλά και η ευκολία σύνθεσής του, σε σχέση με το γραφένιο.

2.4.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Οι χημικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου αποτελούν ένα από τα πιο αμφιλεγόμενα θέματα της επιστημονικής κοινότητας. Δεδομένου ότι η δομή του δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένη, η ερμηνεία των χημικών μετασχηματισμών είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Η χημική ενεργότητα του οξειδίου του γραφενίου καθορίζεται από την παρουσία των ελαττωματικών θέσεων στη δομή του, αλλά και από το είδος και τη συγκέντρωση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου που έχουν προσκολληθεί στην επιφάνειά του. Οι κυριότερες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το οξείδιο του γραφενίου είναι η αναγωγή και η χημική τροποποίηση. Στην πρώτη περίπτωση πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου, ενώ στη δεύτερη προστίθενται άλλες λειτουργικές ομάδες. ^[63]

Μέσω της αντίδρασης της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου επιτυγχάνεται η αποκατάσταση του sp² δικτύου και ο σχηματισμός μίας γραφιτικής δομής, με αποτέλεσμα την επαναφορά της αγωγιμότητας. Όπως έχει προαναφερθεί, το προϊόν που λαμβάνεται ονομάζεται αναγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced graphene oxide, rGO) και έχει πολλές ομοιότητες με το γραφένιο, τόσο στη δομή, όσο και στις ιδιότητές του. Η αναγωγή διεξάγεται με χημικό, ηλεκτροχημικό ή θερμικό τρόπο. Συνήθως προτιμάται η διαδικασία της χημικής αναγωγής, η οποία λαμβάνει χώρα παρουσία υδραζίνης (N₂H₄) ή βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH₄). ^[63]





Η χημική τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου στοχεύει στην εισαγωγή άλλων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του και πραγματοποιείται με ομοιοπολικό ή μη-ομοιοπολικό τρόπο. Οι αντιδράσεις ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης λαμβάνουν χώρα στις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο βασικό του επίπεδο (-OH, -C-O-C) ή στα άκρα του (-COOH). Από την άλλη

πλευρά, οι αντιδράσεις μη-ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης βασίζονται στις δυνάμεις van der Waals ή στις π-π αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ του οξειδίου του γραφενίου και οργανικών μορίων ή πολυμερών, τα οποία πληρούν ορισμένα κριτήρια. Ωστόσο, λόγω της εκτεταμένης παρουσίας των ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια και στις άκρες του οξειδίου του γραφενίου του γραφενίου, είναι πιθανόν να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου ή να λάβουν χώρα ιοντικές αλληλεπιδράσεις. ^[67, 68]



Σχήμα 2.31: Τροποποιημένο οξείδιο γραφενίου με μόρια πορφυρίνης. Η ομοιοπολική χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στις καρβοξυλ-ομάδες που υπάρχουν στα άκρα του.^[69]



Σχήμα 2.32: Οξείδιο του γραφενίου το οποίο έχει τροποποιηθεί με APTS (3-aminopropyltriethoxysilane). Η ομοιοπολική χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στις εποξυ-ομάδες που υπάρχουν στο βασικό του επίπεδο.^[63]



Σχήμα 2.33: Παρουσία π-π αλληλεπιδράσεων και σχηματισμός δεσμών υδρογόνου κατά τη μη-ομοιοπολική χημική αντίδραση του οξειδίου του γραφενίου.^[68]

2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το οξείδιο του γραφενίου συντίθεται μέσω της οξείδωσης του γραφίτη, χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά μέσα εντός ενός όξινου συμπυκνωμένου περιβάλλοντος. Ανάλογα με τα μέσα που εφαρμόζονται διακρίνονται τρεις κύριες μέθοδοι σύνθεσης αυτού: *i*. η μέθοδος Brodie, *ii*. η μέθοδος Staundenmaier και *iii*. η μέθοδος Hummers.^[70]

2.5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ BRODIE

Ο Β. C. Brodie ανακάλυψε το οξείδιο του γραφενίου το 1859 καθώς μελετούσε την οξείδωση του γραφίτη. Πιο συγκεκριμένα, στη μέθοδο Brodie αναμειγνύονται γραφίτης και χλωρικό κάλιο (KClO₃) σε αναλογία 1:3, τα οποία εν συνεχεία αντιδρούν με ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO₃) για χρονικό διάστημα 3 ή 4 ημερών σε θερμοκρασία 60 °C. Ωστόσο, το προϊόν που λαμβάνεται σε αυτό το στάδιο είναι μερικώς οξειδωμένο και για τον λόγο αυτό πρέπει να απομονωθεί, να καθαριστεί και να υποβληθεί σε νέους κύκλους οξείδωσης μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης οξείδωσή του. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου Brodie, το οποίο την καθιστά μη επιτυχημένη. ^[70, 71]

2.5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ STAUNDENMAIER

Το 1898 ο L. Staundenmaier κατάφερε να βελτιώσει τη μέθοδο Brodie αντικαθιστώντας τα 2/3 του νιτρικού οξέος με θειικό οξύ (H₂SO₄) και τροφοδοτώντας το KClO₃ σε παρτίδες. Έτσι, επιτυγχάνεται η οξείδωση του γραφίτη σε ένα μόνο στάδιο, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο Staundenmaier πιο επιτυχημένη από τη μέθοδο Brodie. Ωστόσο, η ποσότητα του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου είναι αρκετά μικρή. Επιπλέον, είναι μία αρκετά επικίνδυνη μέθοδος λόγω της διαδοχικής προσθήκης KClO₃, η οποία προκαλεί συνεχείς εκρήξεις. Η σύνθεση οξειδίου του γραφενίου με τη μέθοδο Staundenmaier ολοκληρώνεται μετά από το πέρας τεσσάρων ημερών. ^[71]

2.5.3 ΜΕΘΟΔΟΣ HUMMERS

Το 1958 οι χημικοί W. Hummers and R. Offeman παρουσίασαν τη δική τους εκδοχή για τη σύνθεση οξειδίου του γραφενίου, την οποία μέχρι και σήμερα ακολουθεί η σύγχρονη επιστημονική κοινότητα. Οι παραπάνω επιστήμονες χρησιμοποίησαν ως οξειδωτικά μέσα υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄) και νιτρικό νάτριο (NaNO₃) παρουσία πυκνού H₂SO₄. Το KMnO₄ αντικατέστησε το KClO₃ με σκοπό να αποφευχθούν οι εκρήξεις κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, ενώ το NaNO₃ αντικατέστησε το ατμίζον HNO₃ προκειμένου να εξαλειφθεί η «ομίχλη» οξέων που παράγεται. Με τη μέθοδο Hummers απαιτούνται μόνο δύο ώρες για να ληφθεί το τελικό προϊόν, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή ποιότητα. Παρ' όλα αυτά παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων είναι η παραγωγή τοξικών αερίων όπως το NO₂ και το N₂O4. ^[71]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πρόσφατες τεχνολογικές ανακαλύψεις και η επιθυμία για νέες εφαρμογές έχουν δημιουργήσει τεράστια ζήτηση για καινοτόμα υλικά. Πολλά από τα καθιερωμένα υλικά, όπως τα μέταλλα, τα πολυμερή και τα κεραμικά, δεν πληρούν όλες τις απαιτήσεις για τη χρήση τους σε ορισμένες λειτουργίες. Σύμφωνα με τους επιστήμονες και τους μηχανικούς, τα μίγματα των υλικών αυτών επιδεικνύουν ανώτερες ιδιότητες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αμιγή τους και μπορούν να εκπληρώσουν πολλές από τις τεχνολογικές επιθυμίες. ^[72]

Την τελευταία δεκαετία, τα υβριδικά υλικά έχουν απασχολήσει έντονα την σύγχρονη επιστημονική κοινότητα. Ως «υβριδικό υλικό» ορίζεται κατά IUPAC, το υλικό εκείνο, το οποίο αποτελεί μίγμα ανόργανων ή/και οργανικών συστατικών. Σημειώνεται ότι τα στοιχεία του μίγματος συνήθως βρίσκονται σε κλίμακα μικρότερη του 1 μm. Ανάλογα με το είδος του δεσμού που λαμβάνει χώρα

μεταξύ των επιμέρους συστατικών τους, τα υβριδικά υλικά ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες (Σχήμα 3.1). Στην πρώτη κατηγορία (Class I) ανήκουν τα υβριδικά συστήματα, των οποίων τα συστατικά συνδέονται μέσω ασθενών δεσμών (π.χ. δυνάμεις van der Waals, δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικοί δεσμοί), ενώ στη δεύτερη κατηγορία (Class II) περιλαμβάνονται τα υβριδικά υλικά, των οποίων τα συστατικά συνδέονται μέσω ισχυρών δεσμών (π.χ. ομοιοπολικοί δεσμοί). ^[73, 74]

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα υβριδικού υλικού, το οποίο συντέθηκε πριν από πολλούς αιώνες, αποτελεί η μπλε χρωστική των Μάγια (Εικόνα 3.1). Πρόκειται για μίγμα μίας φυσικής οργανικής χρωστικής που λαμβάνεται από το φυτό indigo και του παλυγορσκίτη, μίας φυσικής αργίλου.





Εικόνα 3.1: Bonampak, αρχαιολογικός χώρος στο Μεξικό. Στις τοιχογραφίες έχει χρησιμοποιηθεί η μπλε χρωστική των Μάγια.^[74]

Το προκύπτον υβριδικό υλικό είναι εξαιρετικά ανθεκτικό απέναντι στην ηλιακή ακτινοβολία και στις ακτίνες UV, στη θερμική επεξεργασία καθώς και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200 °C.^[74]



Σχήμα 3.1: Οι δύο κύριες κατηγορίες υβριδικών υλικών, ανάλογα με το είδος του δεσμού που συνδέει τα επιμέρους συστατικά τους.^[74]

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το γραφένιο και το οξείδιο του γραφενίου αποτελούν δύο 2–D υλικά, τα οποία διαθέτουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί στην τροποποίησή τους προκειμένου να εξερευνήσει τις εφαρμογές τους σε διάφορους τομείς, μεταξύ των οποίων είναι η ηλεκτρονική, η οπτοηλεκτρονική, η κατάλυση αλλά και η φαρμακευτική. Έτσι, έχουν κατά καιρούς συντεθεί διάφορα είδη υβριδικών υλικών γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου, τα οποία ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες: *i*. στα ανόργανα υβριδικά υλικά γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου και *ii*. στα οργανικά υβριδικώ υλικά οξειδίου του γραφενίου. Στην ενότητα που ακολουθεί πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση των ανωτέρω κατηγοριών.

3.2 ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Γενικά, τα ανόργανα υλικά είναι μία ευρεία κατηγορία υλικών, η οποία βρίσκει εφαρμογή σε διάφορους τομείς. Μεταξύ αυτών των υλικών συγκαταλλέγονται τα νανοσωματίδια μετάλλων, τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης, οι νανοδομές άνθρακα, οι φερρίτες, κλπ. Ο συνδυασμός τους με το γραφένιο ή το οξείδιο του γραφενίου έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων καθώς επιφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται διάφορα είδη ανόργανων νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου που συναντώνται στη βιβλιογραφία και τα συνήθη πεδία εφαρμογών τους.

Ανόργανα Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου	Πεδίο Εφαρμογής		
GO–Φερρίτες (π.χ. Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄ , MnFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ . κλπ.)	Απορρόφηση οργανικών ρύπων ή/και βαρέων μετάλλων, Υπερπυκνωτές, Αισθητήρες, κλπ.		
GO-Νανοσωματίδια Μετάλλων (π.χ. Ag, Pt, Au, Fe, Ni, Al, Co, Mn, κλπ.)	Φαρμακευτική, Αισθητήρες, Κατάλυση, Φωτοκατάλυση, Παραγωγή υδρογόνου, κλπ.		
GO–Οξείδια Μετάλλων Μετάπτωσης (π.χ. TiO ₂ , VO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , NiO, AgNO ₃ , CuSO ₄ , κλπ.)	Κατάλυση, Φωτοκατάλυση, Μπαταρίες ιόντων λιθίου, Κυψέλες καυσίμων, Απορρόφηση οργανικών ρύπων ή/και βαρέων μετάλλων, Βιοαισθητήρες, κλπ.		
GO-Διχαλκογενίδια Μετάλλων Μετάπτωσης (π.χ. MoS ₂ , MnSe ₂ , TiS ₂ , WS ₂ , TaS ₂ , NbSe ₂ , κλπ.)	Ηλεκτρονική, Οπτοηλεκτρονική, Ηλεκτροκατάλυση, Υπερπυκνωτές, Αισθητήρες, Μπαταρίες ιόντων λιθίου, κλπ.		
GO-Νανοδομές Άνθρακα (π.χ. CNTs, C ₆₀ , κλπ.)	Αισθητήρες, Βιοαισθητήρες, Ηλιακά κελιά, Μπαταρίες ιόντων λιθίου, Υπερπυκνωτές, κλπ.		

Πίνακας 3.1: Ανόργανα νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου και πεδία εφαρμογών τους.

3.2.1 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ - ΦΕΡΡΙΤΩΝ

Οι φερρίτες είναι η μία από τις δύο οικογένειες μαγνητικών υλικών – η άλλη είναι η οικογένεια των σιδηρομαγνητών. Πρόκειται για κεραμικά υλικά, τα οποία παρουσιάζουν μόνιμη μαγνήτιση και για τον λόγο αυτό ονομάζονται σιδηριμαγνητικά. Με βάση την κρυσταλλική τους δομή διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: *i*. στους κυβικούς φερρίτες, *ii*. στους εξαγωνικούς φερρίτες και *iii*. στους γρανάτες.

Οι κυβικοί φερρίτες είναι από τις πλέον διαδεδομένες κατηγορίες φερριτών με γενικό τύπο MFe₂O₄, όπου M αναπαριστά ένα δισθενές κατιόν (π.χ. Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, κλπ.), ενώ έχουν κρυσταλλική δομή αντίστροφου σπίνελ με κυβική συμμετρία. Στην οικογένεια των κυβικών φερριτών ανήκει το ορυκτό μαγνητίτης (Fe₃O₄), το οποίο είναι το πρώτο μαγνητικό υλικό που έγινε γνωστό στον άνθρωπο. Οι εξαγωνικοί φερρίτες έχουν κρυσταλλική δομή, όμοια με αυτή του αντίστροφου σπίνελ, με εξαγωνική συμμετρία αντί για κυβική, ενώ ο γενικός τους τύπος είναι AB₁₂O₁₉, όπου A και B αναπαριστούν ένα δισθενές και ένα τρισθενές μέταλλο, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, οι γρανάτες έχουν πολύπλοκη κρυσταλλική δομή, η οποία αναπαρίσταται από τον γενικό τύπο M₃Fe₅O₁₂, όπου M αντιπροσωπεύει ένα ιόν λανθανιδίου. ^[75] Τα νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – φερριτών συνδυάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες. Κατά συνέπεια, διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν επικεντρωθεί στη σύνθεση αυτών των υλικών με σκοπό τη χρήση τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, μεταξύ των οποίων είναι η απορρόφηση οργανικών ρύπων ή/και βαρέων μετάλλων από το νερό. Από τα πλέον μελετημένα νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου και φερριτών είναι το GO–Fe₃O₄, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για την απορρόφηση οργανικών βαφών από το νερό (Εικόνα 3.2) αλλά και βαρέων μετάλλων, όπως το Co (II). ^[76, 77] Σε αυτή την κατηγορία νανοϋβριδικών υλικών συμπεριλαμβάνονται, επίσης, τα GO–CuFe₂O₄, GO–MnFe₂O₄, GO–ZnFe₂O₄, GO–CoFe₂O₄ και GO–NiFe₂O₄, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή και σε άλλους τεχνολογικούς τομείς, όπως η φωτοκατάλυση, η αποθήκευση ενέργειας ή η μεταφορά φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό. ^[78]



Εικόνα 3.2: Φωτογραφίες διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου και ροδαμίνης β πριν (a), (d) και μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων Fe₃O₄ (b), (e) και GO–Fe₃O₄ (c), (f), αντίστοιχα.^[76]



Εικόνα 3.3: (a), (b) FE-SEM απεικονίσεις υβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου και MnFe₂O₄. ^[78]

Τα νανοϋβριδικά υλικά GO–CuFe₂O₄ αποτελούν ένα από τα βασικά κομμάτια της παρούσας εργασίας και για τον λόγο αυτό γίνεται αναφορά στον μηχανισμό με τον οποίο τα νανοσωματίδια CuFe₂O₄ σχηματίζονται στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Όπως είναι γνωστό το οξείδιο του γραφενίου αποτελείται από ομοιοπολικώς συνδεδεμένες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Κατά συνέπεια, τα θετικώς φορτισμένα ιόντα Cu²⁺ και Fe³⁺ μπορούν πολύ εύκολα να προσροφηθούν πάνω στα αρνητικώς φορτισμένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2. Εν συνεχεία, τα ιόντα Cu²⁺ και Fe³⁺ τα οποία είναι «αγκυροβολημένα» στα γραφενικά φύλλα, σχηματίζουν πυρήνες νανοκρυστάλλων CuFe₂O₄. Ανάλογα με τις παραμέτρους σύνθεσης, οι πυρήνες αυξάνονται σχηματίζοντας διάφορες γεωμετρίες (π.χ. εξαγωνικά flakes, ράβδοι, σφαιρικά σωματίδια, κλπ.). ^[79, 80]



Σχήμα 3.2: Μηχανισμός σχηματισμού των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄ στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. ^[79]

3.2.2 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Γενικά, τα νανοσωματίδια είναι μία κατηγορία υλικών που περιλαμβάνει σωματιδιακές ουσίες, οι οποίες έχουν τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους κάτω από 100 nm. Η σπουδαιότητα των υλικών αυτών αποκαλύφθηκε όταν οι επιστήμονες διαπίστωσαν ότι το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια (metal nanoparticles, MNPs) παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές ιδιότητες εξαιτίας του φαινομένου συντονισμού των εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων (localized surface plasmon resonance, LSPR). Πιο συγκεκριμένα, τα ελεύθερα ηλεκτρόνιά τους είναι επιρρεπή στην αλληλεπίδραση με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, με αποτέλεσμα την ισχυρή απορρόφηση ορατού και υπεριώδους φωτός. Επιπλέον, ο υψηλός λόγος της επιφάνειάς τους ως προς τον όγκο τους έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πολύ καλών καταλυτικών αλλά και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων. ^[81, 82]

Μεταξύ των διαφόρων μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια αργύρου (Ag) χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες σε διάφορες χημικές αντιδράσεις. Ωστόσο, λόγω της υψηλής επιφανειακής τους ενέργειας είναι θερμοδυναμικά ασταθή και τείνουν να συσσωματώνονται, με αποτέλεσμα τη βαθμιαία μείωση της καταλυτικής τους δραστικότητας. Ως εκ τούτου, μεγάλο ενδιαφέρον έχει δημιουργηθεί γύρω από την ανάπτυξη νανοσωματιδίων Ag πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα, μεταξύ των οποίων είναι και το οξείδιο του γραφενίου. Λόγω της χημικής του ενεργότητας και της ύπαρξης λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, το οξείδιο του γραφενίου επιτρέπει την συσσώρευση μεταλλικών ιόντων στην επιφάνειά του. Τα μεταλλικά ιόντα αλληλεπιδρούν μέσω δυνάμεων van der Waals ή ηλεκτροστατικών δυνάμεων με το οξείδιο του γραφενίου. ^[82, 83]

3.2.3 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης (transition metal oxides, TMOs) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων για πολλούς λόγους, μεταξύ των οποίων είναι: *i*. ο έλεγχος της μορφολογίας και της κρυσταλλικότητάς τους κατά τη διαδικασία σύνθεσής τους, *ii*. οι μοναδικές τους ιδιότητες, οι οποίες προκύπτουν από τον έλεγχο των διαφόρων παραμέτρων σύνθεσής τους (π.χ. θερμοκρασία, χρόνος, συγκέντρωση αντιδρώντων), *iii*. το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής τους, *iv*. η φιλικότητά τους ως προς το περιβάλλον, *v*. η ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση, κλπ. ^[84] Ωστόσο, τα συγκεκριμένα υλικά έχουν χαμηλή αγωγιμότητα. Ο συνδυασμός τους με το γραφένιο, όμως, έχει ως αποτέλεσμα την αντιστάθμιση αυτού του φαινομένου και τη χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών (π.χ. μπαταρίες ιόντων λιθίου, αισθητήρες, αποθήκευση ενέργειας, κυψέλες καυσίμων κλπ.). Η

σύνθεση αυτών των υβριδικών υλικών απαιτεί μεγάλες ποσότητες γραφενίου, οι οποίες λαμβάνονται μέσω της αναγωγής (θερμικής ή χημικής) του οξειδίου του γραφενίου. Επομένως, η διαδικασία σύνθεσης (Σχήμα 3.3) απαιτεί την τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου με τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης και την επακόλουθη αναγωγή του, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υβριδικών υλικών γραφενίου ή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. ^[84]



Σχήμα 3.3: Η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου με οξείδια μετάλλων ή μετάλλων μετάπτωσης και η επακόλουθη (χημική ή θερμική) αναγωγή του, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαφόρων δομών υβριδικών υλικών γραφενίου ή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (a-e).^[84]

3.2.4 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΔΙΧΑΛΚΟΓΕΝΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides, TMDs) είναι 2–D υλικά και έχουν γενικό τύπο MX₂, όπου M συμβολίζει το μέταλλο μετάπτωσης και X το διχαλκογενίδιο. Στην κατηγορία των διχαλκογενιδίων ανήκουν τα σουλφίδια (MS₂), τα σεληνίδια (MSe₂) και τα τελλουρίδια (MTe₂). Όταν το μέταλλο μετάπτωσης ανήκει στις ομάδες 4–7 του περιοδικού πίνακα (π.χ. Ti, Ta, Nb, Mo, W), τότε τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μία φυλλόμορφη δομή, στην οποία τα επίπεδα των φύλλων συνδέονται μεταξύ τους μέσω δυνάμεων van der Waals. Στην περίπτωση όπου το μέταλλο μετάπτωσης ανήκει στις ομάδες 8–10 (π.χ. Fe, Co, Ni), τότε η δομή τους είναι μη-φυλλόμορφη. Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης επιδεικνύουν αξιοσημείωτες ηλεκτρικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες κι ως εκ τούτου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές, όπως ηλεκτρονικές ή οπτοηλεκτρονικές συσκευές, συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, μπαταρίες ιόντων λιθίου, αισθητήρες αερίων κλπ. ^[85]

Το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου (molybdenum disulfide, MoS₂) είναι από τα πλέον μελετημένα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης. Αποτελείται από ένα φύλλο ατόμων μολυβδαινίου, το οποίο περικλείεται μεταξύ δύο φύλλων ατόμων θείου, ενώ οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ αυτών είναι ασθενείς, όπως στο γραφένιο. Ο συνδυασμός του MoS₂ με το γραφένιο ή το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου (Εικόνα 3.4) αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υβριδικό υλικό για την εφαρμογή του ως ηλεκτρόδιο ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Μέσω της εναπόθεσης των φύλλων MoS₂ στην επιφάνεια του γραφενίου αποτρέπεται η τάση του τελευταίου προς συσσωμάτωση, ενώ επιτυγχάνεται η γρήγορη ιοντική (Li⁺) αγωγιμότητα. ^[85, 86]



Εικόνα 3.4: (a), (b) SEM απεικονίσεις υβριδικού υλικού αναγμένου οξειδίου του γραφενίου και δισουλφιδίου του μολυβδαινίου (rGO–MoS₂).^[87]

3.2.5 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΔΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως αναφέρθηκε στο αρχικό κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, οι νανοδομές άνθρακα βρίσκονται στο επίκεντρο της επιστημονικής έρευνας τα τελευταία χρόνια, λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Μεταξύ αυτών των νανοδομών συγκαταλλέγονται οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι αν και χαρακτηρίζονται από σημαντικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες, τείνουν να συσσωματώνονται παρουσία οργανικών διαλυμάτων. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου έχουν κατά καιρούς πραγματοποιηθεί διάφορες προσπάθειες χημικής τροποποίησής τους. Το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί ένα ιδανικό μέσο για τον σχηματισμό σταθερής διασποράς νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει ότι τα υβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζουν υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αλλά και βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες σε σύγκριση με το οξείδιο του γραφενίου και τους νανοσωλήνως άνθρακα. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνδυασμός μίας 2–D και μίας 1–D δομής έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαφόρων τύπων υβριδικών υλικών με μοναδική αρχιτεκτονική. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι υβριδικών υλικών νλικών γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα απεικονίζονται στο Σχήμα 3.4.^[88, 89, 90]



Σχήμα 3.4: Συνήθεις τύποι υβριδικών υλικών γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα.^[89]

3.3 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η δεύτερη κατηγορία νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου είναι τα οργανικά νανοϋβριδικά υλικά. Γενικά, διάφορες οργανικές ενώσεις όπως πολυμερή ή βιομακρομόρια συνδέονται με το οξείδιο του γραφενίου με ομοιοπολικό ή μη-ομοιοπολικό τρόπο, προσδίδοντας σε αυτό νέες ιδιότητες και εφαρμογές. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται διάφορα είδη οργανικών νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου που συναντώνται στη βιβλιογραφία.^[91]

Οργανικά Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου	Πεδίο Εφαρμογής		
GO-Κυκλοδεξτρίνες	Φαρμακευτική, Απορρόφηση οργανικών ρύπων		
$(\alpha$ -CD, β -CD, γ -CD)	ή/και βαρέων μετάλλων, Αισθητήρες, κλπ.		
GO-Πολυμερή	Μοταρορά απουάμερι Βιοριτίου Μουβράτου		
(π.χ. χιτοζάνη, πρωτεϊνες, DNA,	Μεταφορά φαρμακών, Βιοαιοσητηρες, Μεμρρανες,		
πολυαιθυλενογλυκόλη, πολυστυρένιο, κλπ.)	πλεκτροοία, κλπ.		

Πίνακας 3.2: Οργανικά νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου και πεδία εφαρμογών τους.

3.3.1 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ - ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ

Οι κυκλοδεξτρίνες (cyclodextrins, CDs) είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες που παράγονται από την αποικοδόμηση του αμύλου. Αποτελούνται από 6, 7 ή 8 μόρια D-γλυκοπυρανόζης, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με α–(1,4) γλυκοζιτικούς δεσμούς και κατηγοριοποιούνται ως α–CD, β –CD και γ–CD, αντίστοιχα (Σχήμα 3.5). Οι κυκλοδεξτρίνες είναι φιλικά μόρια προς το περιβάλλον, τα οποία διαθέτουν μία υδρόφιλη εξωτερική επιφάνεια και μία υδρόφοβη κοιλότητα. Στο εσωτερικό της κοιλότητας μπορούν να εγκλωβιστούν διάφορα οργανικά ή ανόργανα μόρια σχηματίζοντας μη-ομοιοπολικά σύμπλοκα εγκλεισμού. ^[92, 93]



Σχήμα 3.5: Ανάλογα με τον αριθμό των μορίων D-γλυκοπυρανόζης που διαθέτουν, οι κυκλοδεξτρίνες διακρίνονται σε α-CD, β-CD και γ-CD.^[94]

Από τα τρία είδη κυκλοδεξτρινών που αναφέρθηκαν προηγουμένως, η β-CD (Σχήμα 3.6) είναι η πιο δημοφιλής. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό της κόστος, αλλά και στο γεγονός ότι η εσωτερική της κοιλότητα διαθέτει το κατάλληλο μέγεθος για να φιλοξενήσει πληθώρα ενώσεων. Ωστόσο, η

παρουσία των υδροξυλ-ομάδων στην εξωτερική της επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή υδατοδιαλυτότητά της. Κατά συνέπεια, η χρήση της ως προσροφητικό υλικό σε υδατικά διαλύματα είναι περιορισμένη. Παρ' όλα αυτά, οι υδροξυλ-ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια της β-CD μπορούν να συμμετάσχουν σε διάφορες χημικές αντιδράσεις προκειμένου η β-CD να γίνει αδιάλυτη στο νερό. Έτσι, πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με τη σύνθεση διαφόρων νανοϋβριδικών υλικών β-CD, όπως β-CD/SiO₂, β-CD/Fe₃O₄, β-CD/MWCNTs, κλπ.^{[92, 93]</sub>}



Σχήμα 3.6: Η δομή της β-CD. ^[94]

Πρόσφατα, το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχουν προσελκύσει τα νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου και β-CD (GO/β-CD) καθώς συνδυάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, καλές μηχανικές ιδιότητες και υψηλή ικανότητα απορρόφησης. Για τον λόγο αυτό αποτελούν ιδανικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων ή οργανικών ρύπων από το νερό. Ωστόσο, σε πολλές εργασίες αναφέρεται ο συνδυασμός των νανοϋβριδικών υλικών GO/β-CD με μαγνητικά υλικά (π.χ. Fe₃O₄) καθώς έτσι επιτυγχάνεται η εύκολη και γρήγορη απομάκρυνσή τους από το νερό. ^[95, 96]



Σχήμα 3.7: Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών GO/β-CD με μαγνητικές ιδιότητες με σκοπό τη χρήση τους ως προσροφητικά υλικά.^[97]

3.3.2 ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΔΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ – ΠΟΔΥΜΕΡΩΝ

Γενικά, τα πολυμερή υλικά είναι μία μεγάλη κατηγορία υλικών με πληθώρα εφαρμογών σε διάφορους τομείς. Διακρίνονται σε φυσικά πολυμερή (π.χ. καουτσούκ, βαμβάκι, κλπ.) και σε συνθετικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο). Τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου και πολυμερών έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα με σκοπό τη χρήση τους ως φορείς φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό, μεμβράνες κλπ. Η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου με πολυμερικές αλυσίδες πραγματοποιείται με ομοιοπολικό ή μη-ομοιοπολικό τρόπο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας υλικών είναι το υβριδικό υλικό οξειδίου του γραφενίου και χιτοζάνης (Σχήμα 3.8). Η χιτοζάνη είναι ένα φυσικό πολυμερές που διαθέτει θετικά φορτισμένες αμινομάδες με αποτέλεσμα να αντιδρά πολύ εύκολα με το οξείδιο του γραφενίου, σχηματίζοντας αμιδικούς δεσμούς με αυτό. Σε πρόσφατη εργασία των Yangyang Wei et al. αναφέρεται η χρήση του συγκεκριμένου υβριδικού υλικού ως μεμβράνη για την επιλεκτική συγκράτηση δισθενών ιόντων (π.χ. Mg²⁺, Ca²⁺). ^[98]



Σχήμα 3.8: Σύνθεση υβριδικού υλικού οξειδίου του γραφενίου και χιτοζάνης. [99]

3.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

3.4.1 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ (HYDROTHERMAL METHOD)

Η υδροθερμική μέθοδος αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία για τη σύνθεση υλικών. Ο όρος «υδροθερμική» είναι γεωλογικής προέλευσης και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Άγγλο γεωλόγο Sir Roderick Murchison (1792–1871) για να περιγράψει τη δράση του νερού σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, η οποία επιφέρει αλλαγές στον φλοιό της Γης που οδηγούν στον σχηματισμό διαφόρων πετρωμάτων και ορυκτών. Η πρώτη εμπορική εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου καταγράφεται το 1908 από τον Karl Josef Bayer και περιλαμβάνει τη σύνθεση αλουμινίου χρησιμοποιώντας βωξίτη ως αρχικό υλικό. Έκτοτε η χρήση της υδροθερμικής μεθόδου συντίθενται τόσο ομοιογενή νανοσωματίδια όσο και νανοϋβριδικά ή νανοσύνθετα υλικά, τα οποία βρίσκουν

εφαρμογή σε διάφορα τεχνολογικά πεδία, όπως η ηλεκτρονική, η οπτοηλεκτρονική, η κατάλυση, η φωτονική, η βιοϊατρική, κλπ.^[100]

Σύμφωνα με τους Byrappa και Yoshimura, η υδροθερμική μέθοδος ορίζεται ως μία οποιαδήποτε ετερογενής χημική αντίδραση παρουσία διαλύτη (υδατικού ή μη-υδατικού), η οποία διεξάγεται σε κλειστό σύστημα. Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται εντός του συστήματος είναι υψηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου και οι πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής. Στην περίπτωση όπου η αντίδραση λαμβάνει χώρα παρουσία μη-υδατικού διαλύτη η μέθοδος ονομάζεται διαλυτοθερμική (solvothermal method). Ανάλογα με τον τύπο του διαλύτη έχουν κατά καιρούς δοθεί διάφορες ορολογίες στην συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, ενώ παρουσιάζει πουλλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών. Μεταξύ αυτών είναι η παρασκευή νανοσωματιδίων υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας καθώς και η δυνατότητα ελέγχου των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους. ^[100, 101]



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα πίεσης και θερμοκρασίας της υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής μέθοδου και άλλων τεχνικών σύνθεσης νανοϋλικών.^[100]



Σχήμα 3.10: Διαφορές στη σύνθεση νανοσωματιδίων μεταξύ της υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής μεθόδου και άλλων συμβατικών μεθόδων. ^[101]

Οπως προαναφέρθηκε, η υδροθερμική μέθοδος διεξάγεται σε κλειστό σύστημα. Πιο συγκεκριμένα απαιτείται ένα δοχείο, ικανό να περιέχει τον διαλύτη σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Το δοχείο αυτό ονομάζεται αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) ή αντιδραστήρας ή δοχείο πίεσης ή βόμβα υψηλής πίεσης και πρέπει να διαθέτει ορισμένα χαρακτηριστικά, τα οποία είναι τα εξής: *i*. αδράνεια σε οξέα και βάσεις, *ii*. ευκολία συναρμολόγησης και αποσυναρμολόγησης και *iii*. ανθεκτικότητα κάτω από ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα απευθείας σε αυτόκλειστο δοχείο με εσωτερική επικάλυψη ή σε δοχείο Teflon που περιέχεται στο αυτόκλειστο. Ωστόσο, στην πρώτη περίπτωση πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη τα φαινόμενα διάβρωσης.^[102]



Εικόνα 3.5: Το μεγαλύτερο αυτόκλειστο στον κόσμο, το οποίο βρίσκεται στην Τογο Communication Co. στην Ιαπωνία (1980).^[102]



Εικόνα 3.6: Σύνηθες αυτόκλειστο δοχείο που χρησιμοποιείται σήμερα. [100]

3.4.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής μεθόδου, σημαντικό ρόλο παίζουν διάφοροι χημικοί και θερμοδυναμικοί παράγοντες. Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη αποτελεί έναν από αυτούς τους παράγοντες καθώς επηρεάζει τον μηχανισμό της αντίδρασης. Για παράδειγμα, οι Li et al. αναφέρουν σε εργασία τους την επιτυχή σύνθεση Cu₇Te₄ χρησιμοποιώντας CuCl₂, H₂O και Te ως αρχικά υλικά και αιθυλενοδιαμίνη ως διαλύτη. Όταν διεξήγαγαν το πείραμα κάτω από τις ίδιες συνθήκες αλλά αντικαθιστώντας την αιθυλενοδιαμίνη με βενζόλιο, παρατήρησαν ότι το Te δεν αντέδρασε με το CuCl₂. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, σε αντίθεση με την αιθυλενοδιαμίνη, το βενζόλιο είναι ένας μη πολικός-διαλύτης με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται η διάλυση των αντιδρώντων. Επιπλέον, η συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη μορφολογία του υλικού-στόχου. Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 3.7 νανοϋβριδικά υλικά CuFe₂O₄-GO, τα οποία έχουν συντεθεί μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO εμφανίζουν διαφορές στην μορφολογία τους. Η μορφολογία των προϊόντων επηρεάζεται, επίσης, από θερμοδυναμικούς παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος της αντίδραστης. ^[80, 103]



Εικόνα 3.7: SEM νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO που έχουν συντεθεί μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO (g·L⁻¹). (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 2.0 και (d) 4.0. ^[80]

3.4.3 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD)

Τα τελευταία χρόνια, η προσθήκη εξωτερικής ενέργειας (π.χ. μικροκυματική, ηλεκτροχημική, μηχανικοχημική, μαγνητική, υπερήχων, κλπ.) στην υδροθερμική μέθοδο έχει ανοίξει ένα νέο κεφάλαιο για τη σύνθεση καινοτόμων υλικών. Η μικροκυματική ακτινοβολία αποτελεί μία μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, η οποία ανήκει στο εύρος συχνοτήτων 0.3–300 GHz. Η υδροθερμική ή διαλυτοθερμική μέθοδος υποβοηθούμενη με μικροκυματική ακτινοβολία υπερτερεί σε σχέση με την συμβατική, καθώς απαιτείται μικρότερο χρονικό διάστημα διεξαγωγής της αντίδρασης. Επίσης, είναι μία μέθοδος υψηλής απόδοσης, καλής επαναληψιμότητας αλλά και εξοικονόμησης ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι αναφορές έχουν δείξει ότι μέσω αυτής παράγονται υλικά υψηλότερης κρυσταλλικότητας. Μία από αυτές τις αναφορές είναι και η εργασία των Komarneni et al., οι οποίοι συνέθεσαν BiFeO₃ χρησιμοποιώντας και τις δύο μεθόδους. Όπως προέκυψε από τα φάσματα XRD (Σχήμα 3.11) τα δείγματα BiFeO₃ που συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο υποβοηθούμενη με μικροκυματική ακτινοβολία παρουσίασαν υψηλότερη κρυσταλλικότητα, σε σχέση με αυτά που συντέθηκαν με την απλή υδροθερμική. Λόγω των παραπάνω πλεονεκτημάτων πολλές ερευνητικές ομάδες χρησιμοποιών να συνθέσουν υψηλώς κρυσταλλικά υλικά σε μικρό χρονικό διάστημα. Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης διαδικασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.8.^[104, 105]



Σχήμα 3.11: Φάσματα XRD δειγμάτων BiFeO₃ που συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο υποβοηθούμενη με μικροκυματική ακτινοβολία (a) και με την συμβατική (b).^[105]



Εικόνα 3.8: Τυπικός αντιδραστήρας μικροκυμάτων. ^[100]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ 4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

4.1.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummers. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διαδικασία παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Ονομασία	Μοριακός	Καθαρότητα	ητα Προμηθευτής	
	Τύπος	(%)		
Σκόνη γραφίτη		99.9999	Alfa Aesar	
Θειικό οξύ	H_2SO_4	98	Sigma Aldrich	
Νιτρικό νάτριο	NaNO ₃	≥65	Sigma-Aldrich	
Υπερμαγγανικό κάλιο	KMnO ₄	99-100	Merck	
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	H_2O_2	30	Sigma Aldrich	
Υδροχλωρικό οξύ	HC1	≥37	Sigma-Aldrich	

Πίνακας 4.1: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση του GO.

4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αρχικά, εντός λουτρού πάγου τοποθετείται ποτήρι ζέσεως στο οποίο περιέχονται 40 mL H₂SO₄. Το διάλυμα τίθεται υπό έντονη μαγνητική ανάδευση και εν συνεχεία προστίθενται σε αυτό 0.5 g σκόνης γραφίτη και 0.375 g NaNO₃. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος σταθεροποιηθεί κάτω από τους 10 °C, προστίθενται σταδιακά 2.25 g KMnO₄. Η προσθήκη του KMnO₄ ολοκληρώνεται μετά από περίπου 1 h. Το παραπάνω διάλυμα παραμένει εντός του λουτρού πάγου για ακόμα 2 h, με τη θερμοκρασία του διαλύματος να διατηρείται υπό τους 10 °C. Έπειτα, το λουτρό πάγου απομακρύνεται, ενώ το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για πέντε ημέρες (Εικόνα 4.1 (a)).

Μετά το πέρας των πέντε ημερών, προστίθενται σταδιακά στο μίγμα 70 mL αραιού υδατικού διαλύματος H₂SO₄, προκειμένου να διασπαστεί το ίζημα αλάτων που έχει σχηματιστεί λόγω της οξείδωσης (Εικόνα 4.1 (b)). Ωστόσο, η προσθήκη του υδατικού διαλύματος H₂SO₄ έχει ως αποτέλεσμα να προκληθεί εξώθερμη αντίδραση, η οποία οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας του μίγματος στους 60 °C. Μόλις η εξώθερμη αντίδραση ολοκληρωθεί, το μίγμα θερμαίνεται στους 98 °C για 1 h. Στη συνέχεια, η θέρμανση απομακρύνεται και αναμένεται η πτώση της θερμοκρασίας στους

60 °C. Όταν αυτό συμβεί, 2 mL H₂O₂ προστίθενται στο μίγμα, το οποίο αφήνεται υπό μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 2 h.



Εικόνα 4.1: (a) Το διάλυμα στο οποίο περιέχονται H₂SO₄, σκόνη γραφίτη, NaNO₃ και KMnO₄ παραμένει υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα 5 ημερών. (b) Μετά το πέρας των 5 ημερών πραγματοποιείται σταδιακή προσθήκη υδατικού διαλύματος H₂SO₄, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στους 60°C.

Ακολουθεί η φυγοκέντρηση του ανωτέρω μίγματος στις 4.000 rpm για 10 min, προκειμένου να απομακρυνθεί ο αρχικός διαλύτης. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται έκπλυση αυτού με 600 mL υδατικού διαλύματος H₂SO₄ και H₂O₂. Το μίγμα αναδεύεται, τίθεται σε λουτρό υπερήχων για 10 min και κατόπιν φυγοκεντρείται στις 4.000 rpm για 10 min. Η τελευταία διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές μέχρις ότου το διήθημα να είναι διαυγές και το ίζημα να έχει απαλλαγεί από την παρουσία λευκού άλατος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2.



Εικόνα 4.2: Διαδοχικές εκπλύσεις του μίγματος με υδατικό διάλυμα H₂SO₄ και H₂O₂ μέχρις ότου το ίζημα απαλλαγεί από την παρουσία λευκού άλατος.

Στη συνέχεια, αφού το μίγμα απαλλαγεί από την παρουσία λευκού άλατος, πλένεται με 150 mL υδατικού διαλύματος HCl, για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων, με ανάδευση και φυγοκέντρηση στις 4.000 rpm για 10 min. Ύστερα, πραγματοποιούνται διαδοχικές πλύσεις αυτού με απιονισμένο νερό μέχρι το pH να αυξηθεί έως την τιμή 6-7. Τέλος, το ίζημα πλένεται με ακετόνη και ξηραίνεται στους 60 °C σε φούρνο υπό κενό για 12 h. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.3: Το οξείδιο του γραφενίου (GO), το οποίο λαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού.

4.1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers πραγματοποιείται μέσω της οξείδωσης του γραφίτη, παρουσία του ισχυρού οξειδωτικού μίγματος KMnO₄/H₂SO₄. Κατά το αρχικό στάδιο της διαδικασίας, λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταξύ του NaNO₃ και του H₂SO₄:

$$2 \operatorname{NaNO}_3 + \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4 \rightarrow 2 \operatorname{HNO}_3 + \operatorname{Na}_2 \operatorname{SO}_4$$
(4.1)

Προϊόν της παραπάνω αντίδρασης είναι το νιτρικό οξύ (HNO₃), το οποίο προσβάλλει τους αρωματικούς δακτυλίους, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται διάφορα είδη οξυγονούχων ομάδων στο γραφιτικό πλέγμα, όπως καρβοξύλια, λακτόνες και κετόνες. Σημειώνεται ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης με το HNO₃ επιφέρουν την απελευθέρωση τοξικών αερίων διοξειδίου του αζώτου (NO₂) ή/και τετραοξειδίου του αζώτου (N₂O₄). Εν συνεχεία, η προσθήκη του ισχυρού οξειδωτικού μέσου KMnO₄ έχει ως αποτέλεσμα την αντίδραση αυτού με το H₂SO₄, η οποία οδηγεί στην παραγωγή του διμαγγανικού επτοξειδίου (Mn₂O₇) το οποίο είναι στην πραγματικότητα το ενεργό είδος. Θεωρείται ότι το Mn₂O₇ προσβάλλει τις ελαττωματικές θέσεις που βρίσκονται στα άκρα του γραφιτικού φύλλου (δηλαδή τα απομονωμένα αλκένια) και όχι τους αρωματικούς δακτυλίους. Παρακάτω παρατίθενται οι αντιδράσεις που οδηγούν στη σύνθεσή του. ^[63]

 $KMnO_4 + 3 H_2SO_4 \rightarrow K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3 HSO_4^-$ (4.2)

$$MnO_3^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn_2O_7 \tag{4.3}$$

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται ο μηχανισμός οξείδωσης του γραφίτη. Το H2SO4 έχει την τάση να παρεμβάλλεται μεταξύ των φύλλων του γραφίτη, καθιστώντας τον περισσότερο ενεργό στην οξείδωση. Στο Σχήμα 4.1 (a) παρατηρούνται οι ατέλειες ενός φύλλου γραφενίου, οι οποίες βρίσκονται τόσο στο κυρίως επίπεδό του, όσο και στα άκρα του. Αυτές οι ατέλειες αποτελούν τις ενεργές θέσεις από τις οποίες ξεκινάει η διαδικασία της οξείδωσης του γραφίτη. Παρουσία του ισχυρού οξειδωτικού μίγματος KMnO4/H2SO4 παράγονται φαινολικές ομάδες πρώτα στα άκρα του και ακολούθως στο κυρίως επίπεδό του. Συγγρόνως, οι διπλοί δεσμοί άνθρακα οι οποίοι συνδέονται με τα παραπάνω σημεία που αντιδρούν, μετατρέπονται σε απλούς δεσμούς (Σχήμα 4.1 (b)). Καθώς η αντίδραση προχωρά (Σχήμα 4.1 (c)), ένα μέρος των φαινολικών ομάδων συμπυκνώνεται προς τον σχηματισμό ομάδων αιθέρα (C-O-C), ενώ ένα μικρότερο μέρος αυτών οξειδώνεται προς τον σχηματισμό ορθοβενζοκινονών. Οι ορθοβενζοκινόνες, όπως είναι γνωστό, περιέχουν δύο γειτονικές ομάδες κετονών στη δομή τους. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.1 (d), οι κετόνες μετατρέπονται σε καρβοξυλ-ομάδες. Στην περίπτωση όπου οι γειτονικές ομάδες των καρβοξυλ-ομάδων είναι καρβοξύλια ή καρβονύλια, τότε υφίσταται πολύ εύκολα η αποκαρβοξυλίωσή τους και η διάσπαση του δεσμού C-C, εξαιτίας της ηλεκτρονιόφιλης επίδρασης και του ανιονικού μηγανισμού. Αν στα άκρα υπάρχουν τρεις άνθρακες ενός βενζολικού δακτυλίου που συνδέονται με υδρογόνο, τότε κατά την οξείδωση είναι πιθανόν να σχηματιστεί ένα μεθυλένιο (-CH₂). Τέλος, υπάρχουν ακόμα ομάδες κετονών και κινονών. [106]



Σχήμα 4.1: Μηχανισμός οξείδωσης του γραφίτη. Με γκρι χρώμα αναπαρίστανται τα άτομα C, με άσπρο τα άτομα Η και με κόκκινο τα άτομα O. ^[106]

4.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

4.2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η σύνθεση του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου (GO–COOH) έλαβε χώρα μέσω της αντίδρασης της καρβοξυλίωσης. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη διαδικασία καταγράφονται στον Πίνακα 4.2.

Ονομασία	Μοριακός	Καθαρότητα	Προμηθευτής	
	Τύπος	(%)		
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH	≥ 98	Sigma-Aldrich	
Χλωροξικό οξύ	ClCH ₂ COOH	≥ 99	Fluka	
Υδροχλωρικό οξύ	HCl	≥37	Sigma-Aldrich	

Πίνακας 4.2: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την καρβοξυλίωση του GO.

4.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αρχικά, 120 mg GO προστίθενται σε 120 mL απιονισμένου H₂O. Το διάλυμα τίθεται σε λουτρό υπερήχων για 1 h. Στη συνέχεια, προστίθενται 4.8 g NaOH και 4 g ClCH₂COOH και το διάλυμα υπόκειται σε υπερήχους για 2 h. Ύστερα, ακολουθεί η προσθήκη υδατικού διαλύματος 1 M HCl έως ότου το pH του διαλύματος να γίνει ουδέτερο. Όταν συμβεί αυτό, προστίθεται περίσσεια απιονισμένου H₂O και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 48 h. Μετά το πέρας των 48 h πραγματοποιείται απόγχυση του διαλύτη, φυγοκέντρηση στις 4.000 rpm για 10 min και ξήρανση στους 60 °C overnight. Το τελικό προϊόν (GO-COOH) λαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.4: Το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου (GO-COOH).

4.2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Μέσω της διαδικασίας καρβοξυλίωσης επιτυγχάνεται η μετατροπή των υδροξυλ- και των εποξυομάδων της επιφάνειας του οξειδίου του γραφενίου σε καρβοξυλ-ομάδες. Η αντίδραση καρβοξυλίωσης διεξάγεται με την προσθήκη του χλωροξικού οξέος, παρουσία ισχυρά αλκαλικών συνθηκών. Ο μηχανισμός της συγκεκριμένης αντίδρασης αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.2. Σημειώνεται ότι το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει υψηλότερη διαλυτότητα και σταθερότητα στα υδατικά διαλύματα σε σχέση με το οξείδιο του γραφενίου. ^[107, 108, 109]



Σχήμα 4.2: Μηχανισμός της αντίδρασης καρβοξυλίωσης του οξειδίου του γραφενίου. [109]

4.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ CuFe₂O₄-GO

4.3.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄–GO πραγματοποιήθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Το οξείδιο του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση υπέστη τη διαδικασία της καρβοξυλίωσης που αναφέρθηκε προηγουμένως, καθώς και μία διαδικασία επεξεργασίας με επιφανειοδραστικές ουσίες. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 4.3.

Ονομασία	Μοριακός	Καθαρότητα	Προμηθευτής
	Τύπος	(%)	
Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	≥98	Sigma-Aldrich
Polysodium-4-styrenesulfonate (PSS)	$(C_8H_7NaO_3S)_n$		Sigma-Aldrich
Αιθυλενογλυκόλη	$C_2H_6O_2$	≥99	Fisher Scientific
Εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος	FeCl ₃ ·6H ₂ O	≥99	Sigma-Aldrich
Διένυδρος διχλωριούχος χαλκός	CuCl ₂ ·2H ₂ O	-	—
Πολυ-αιθυλενογλυκόλη	H-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH		Sigma-Aldrich
Οξικό νάτριο	CH ₃ COONa	≥99	Sigma-Aldrich

Πίνακας 4.3: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των CuFe₂O₄-GO.

4.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αρχικά, το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου υπόκειται σε μία διαδικασία επεξεργασίας με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα 100 mg GO–COOH διαλύεται ομοιογενώς σε 133.3 mL υδατικού διαλύματος CTAB 1% w/v με τη βοήθεια υπερήχων για χρονικό διάστημα 30 min. Εν συνεχεία, ο διαλύτης απομακρύνεται μέσω φυγοκέντρησης στις 4.000 rpm για 10 min. Το ίζημα πλένεται με απιονισμένο νερό με φυγοκέντρηση και έπειτα διαλύεται σε 133.3 mL υδατικού διαλύματος PSS 1% w/v με ανάδευση και ταυτόχρονη επιβολή υπερήχων για 30 min. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για χρονικό διάστημα 12 h. Μετά το πέρας των 12 h η περίσσεια ποσότητα PSS απομακρύνεται μέσω διαδοχικών φυγοκεντρήσεων των 10 min στις 4.000 rpm. Ακολούθως, το ενεργοποιημένο GO–COOH διαλύεται σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης (EG), με χρήση υπερήχων για 30 min.

Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO πραγματοποιήθηκε μεταβάλλοντας τις ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O. Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα προϊόντα που ελήφθησαν καθώς και οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων.

Τυπικά, 0.6666 g FeCl₃·6H₂O και 0.2096 g CuCl₂·2H₂O διαλύονται σε 40 mL διαλύματος ενεργοποιημένου GO–COOH και EG, κάνοντας χρήση υπερήχων μέχρις ότου σχηματιστεί ένα σταθερό διάλυμα. Έπειτα, προστίθενται 3.6 g CH₃COONa (NaAc) και 1.0 g πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG), ενώ το διάλυμα παραμένει υπό μαγνητική ανάδευση για 30 min. Εν συνεχεία, μεταφέρεται σε δοχείο από Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοιξείδωτο χάλυβα (Εικόνα 4.5). Η διαλυτοθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θερμοκρασία 200 °C για χρονικό διάστημα 12 h. Μετά το πέρας των 12 h ακολουθεί η φυσική ψύξη του αυτόκλειστου σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν παραλαμβάνεται μέσω της διαδικασίας διήθησης υπό κενό. Το ίζημα που συλλέγεται πλένεται με ακετόνη και ξηραίνεται στους 60 °C για περίπου 12 h.



Εικόνα 4.5: (a) Δοχείο Teflon εντός του οποίου τοποθετείται το διάλυμα. (b) Αυτόκλειστο δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα.

Πίνακας 4.4: Σύνοψη των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, τα οποία συντέθηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο. Η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης είναι 200 °C και 12h, αντίστοιχα, για όλα τα δείγματα.

Ονομασία	Ποσότητες Αντιδρώντων					
Δείγματος	GO-COOH	FeCl ₃ ·6H ₂ O	CuCl ₂ ·2H ₂ O	EG	NaAc	PEG
CuFe ₂ O ₄ -GO (1)	100 mg	0.6666 g	0.2096 g	40 mL	3.6 g	1.0 g
CuFe ₂ O ₄ -GO (2)	100 mg	0.5 g	0.1576 g	40 mL	3.6 g	1.0 g
CuFe ₂ O ₄ -GO (3)	100 mg	0.3333 g	0.105 g	40 mL	3.6 g	1.0 g
CuFe ₂ O ₄ -GO (4)	100 mg	0.1666 g	0.0523 g	40 mL	3.6 g	1.0 g

4.3.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ CuFe₂O₄-GO

Όπως προαναφέρθηκε, το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου υπόκειται αρχικά σε μία διαδικασία επεξεργασίας με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS, με σκοπό την αποφυγή των συσσωματώσεων των φύλλων του. Το CTAB είναι μία κατιονική επιφανειοδραστική ουσία που διαθέτει μία κατιονική πολική κεφαλή και μία υδρόφοβη ουρά. Όταν προσκολλάται στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου, λαμβάνουν χώρα ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, το θετικά φορτισμένο Ν⁺ της κεφαλής έλκεται ηλεκτροστατικά από τις αρνητικά φορτισμένες καρβοξυλ-ομάδες της επιφάνειας του οξειδίου του γραφενίου.

Εν συνεχεία, απορροφάται ο ανιονικός πολυηλεκτρολύτης PSS, σχηματίζοντας ένα πολυμερικό στρώμα. Συνεπώς, τα θετικά φορτισμένα ιόντα Fe³⁺ και Cu²⁺ αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τις αρνητικά φορτισμένες σουλφονικές ομάδες του PSS. Όταν το σύστημα τεθεί υπό συνθήκες διαλυτοθερμικής κατεργασίας, τότε τα ιόντα Fe³⁺ και Cu²⁺ αντιδρούν σχηματίζοντας πυρήνες CuFe₂O₄ στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Στο Σχήμα 4.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO.



Σχήμα 4.3: Μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO.

Σημειώνεται ότι τα νανοσωματίδια CuFe₂O₄ έχουν την τάση να συσσωματώνονται εξαιτίας της μεγάλης επιφανειακής τους ενέργειας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνονται σωματίδια μεγάλου μεγέθους (~ 400 nm) μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου σημαντικό ρόλο παίζουν τα αντιδραστήρια NaAc και PEG. Το NaAc χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων, καθώς όχι μόνο προλαμβάνει φαινόμενα συσσωμάτωσης αλλά λειτουργεί και ως παράγοντας καθίζησης. Συνεπώς, η παρουσία του είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό των CuFe₂O₄. Σύμφωνα με τους W. Zhang et al., απουσία NaAc δεν παρατηρούνται σωματίδια CuFe₂O₄ στην επιφάνεια του γραφενίου. Αντίθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης NaAc οδηγεί στην παραγωγή νανοσωματιδίων CuFe₂O₄ ομοιόμορφου μεγέθους καθώς

και στην αποφυγή σχηματιζόμενων νανοράβδων Cu. Είναι πιθανόν ότι παρουσία υψηλής συγκέντρωσης NaAc, το στάδιο της πυρηνοποίησης των νανοκρυστάλλων CuFe₂O₄ είναι πιο γρήγορο από αυτό των νανοράβδων Cu, γεγονός που οφείλεται στο ότι το NaAc δρα ως mineralizer μεταξύ των πρόδρομων ενώσεων αλάτων Fe και Cu. Αντίστοιχα, η πολυαιθυλενογλυκόλη χρησιμοποιείται συχνά ως παράγοντας σταθεροποίησης και επηρεάζει τη μορφολογία των τελικών νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα δρα ως μία επιφανειοδραστική ουσία, η οποία απορροφάται από τους νανοκρυστάλλους CuFe₂O₄ με αποτέλεσμα να αποτρέπει την συσσωμάτωσή τους, οδηγώντας στον σχηματισμό μικρότερου μεγέθους νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. ^[80, 111]

4.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ β-CD/GO

4.4.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου και β-κυκλοδεξτρίνης (β-CD) έλαβε χώρα μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Το οξείδιο του γραφενίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO έχει υποστεί τη διαδικασία της καρβοξυλίωσης. Επιπλέον, για τη σύνθεση ορισμένων δειγμάτων β-CD/GO απαιτήθηκε η επεξεργασία του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου με την επιφανειοδραστική ουσία CTAB. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Ονομασία	Μοριακός Τύπος	Καθαρότητα (%)	Προμηθευτής	
β-κυκλοδεξτρίνη	C42H70O35	≥99	Fluka	
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	≥98	Sigma-Aldrich	

Πίνακας 4.5: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των β-CD/GO.

4.4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία διακρίνεται σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος απαιτείται η επεξεργασία του GO–COOH με την επιφανειοδραστική ουσία CTAB. Πιο συγκεκριμένα, 100 mg GO–COOH διασπείρονται με τη βοήθεια υπερήχων σε 133.3 mL CTAB 1% w/v για 30 min. Ακολουθεί φυγοκέντρηση του διαλύματος στις 4.000 rpm για 15 min, έκπλυση του ιζήματος και διάλυση του τελευταίου σε 20 mL απιονισμένου νερού με τη βοήθεια υπερήχων για μερικά λεπτά. Παράλληλα, 400 mg β-κυκλοδεξτρίνης διαλύματα αναμειγνύονται και παραμένουν υπό έντονη μαγνητική ανάδευση για 30 min. Το τελικό μίγμα μεταφέρεται σε δοχείο από Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός

αυτόκλειστου δοχείου από ανοιξείδωτο χάλυβα. Η υδροθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θερμοκρασίες 90 °C και 120 °C για 12 h. Το τελικό προϊόν β-CD/GO παραλαμβάνεται μέσω διήθησης υπό κενό και ξηραίνεται στους 60 °C για περίπου 12 h. Στο δεύτερο μέρος της παρούσας πειραματικής διαδικασίας παρήχθησαν νανοϋβριδικά υλικά β-CD/GO με τον ίδιο τρόπο. Ωστόσο, το στάδιο επεξεργασίας του GO-COOH με την επιφανειοδραστική ουσία CTAB δεν πραγματοποιήθηκε. Στον Πίνακα 4.6 γίνεται σύνοψη όλων των δειγμάτων β-CD/GO, τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής κατεργασίας.

Πίνακας 4.6: Σύνοψη των δειγμάτων β-CD/GO,	τα οποία συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο.

Ονομασία	П	Θερμοκρασία 			
Δείγματος	GO-COOH	β-CD	СТАВ	H ₂ O	Γοροσορμικης Κατεργασίας
β-CD/GO (1)	100 mg	400 mg	133.3 mL	40 mL	90 °C
β -CD/GO (2)	100 mg	400 mg	_	40 mL	90 °C
β -CD/GO (3)	100 mg	400 mg	133.3 mL	40 mL	120 °C
β -CD/GO (4)	100 mg	400 mg	_	40 mL	120 °C

4.4.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ β-CD/GO

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται δύο μηχανισμοί σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO. Στην πρώτη περίπτωση, όπου έχει προηγηθεί η επεξεργασία του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου με περίσσεια της επιφανειοδραστικής ουσίας CTAB, η επιφάνειά του έχει φορτιστεί θετικά. Όπως είναι γνωστό, η β-κυκλοδεξτρίνη διαθέτει στην εξωτερική της επιφάνεια υδροξυλ-ομάδες. Κατά συνέπεια, τα μόρια της β-κυκλοδεξτρίνης συνδέονται με τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO μέσω ηλεκτροστατικών έλξεων.

Στη δεύτερη περίπτωση, το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία της επιφάνειάς του. Μεταξύ των καρβοξυλ-ομάδων του οξειδίου του γραφενίου και των υδροξυλ-ομάδων της β-κυκλοδεξτρίνης σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου, όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.5. Επίσης, είναι πιθανόν να λάβει χώρα ο σχηματισμός εστερικών δεσμών λόγω της συμπύκνωσης μεταξύ των καρβοξυλ- και υδρόξυλ-ομάδων.



Σχήμα 4.5: Μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO μέσω δεσμών υδρογόνου.

4.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ CuFe₂O₄-GO/β-CD

4.5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα νανοϋβριδικά υλικά CuFe₂O₄-GO/β-CD συντέθηκαν τόσο με την υδροθερμική, όσο και με την διαλυτοθερμική μέθοδο. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα νανοϋβριδικά υλικά CuFe₂O₄-GO (3) και CuFe₂O₄-GO (4), τα οποία παρήχθησαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο της διαλυτοθερμικής, καθώς και αυτά που αναφέρονται στον Πίνακα 4.5.

4.5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αρχικά, έλαβε χώρα η υδροθερμική σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO/β-CD. Για τη διαδικασία αυτή 50 mg του δείγματος CuFe₂O₄-GO (3) διαλύονται σε 66.6 mL CTAB 1 % w/v με χρήση υπερήχων για 30 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται μέσω φυγοκέντρησης στις 4.000 rpm για 10 min. Το ίζημα ύστερα διαλύεται σε 20 mL απιονισμένου νερού με την βοήθεια υπερήχων για μερικά λεπτά. Παράλληλα, 400 mg β-κυκλοδεξτρίνης διαλύονται σε 20 mL απαραμένουν υπό έντονη μαγνητική ανάδευση για 30 min. Το τελικό μίγμα μεταφέρεται σε δοχείο από Teflon, το οποίο
σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοιξείδωτο χάλυβα. Η υδροθερμική κατεργασία λαμβάνει χώρα στους 90 °C για 12 h. Το τελικό προϊόν παραλαμβάνεται μέσω διήθησης υπό κενό και ξηραίνεται στους 60 °C για περίπου 12 h.

Η διαλυτοθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε, επίσης, για την παρασκευή νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄—GO/β-CD. Πιο συγκεκριμένα, 50 mg του δείγματος CuFe₂O₄—GO (4) διαλύονται σε 20 mL αιθυλενογλυκόλης με την βοήθεια υπερήχων για μερικά λεπτά. Επίσης, 200 mg β-κυκλοδεξτρίνης διαλύονται σε 20 mL αιθυλενογλυκόλης εντός λουτρού υπερήχων για λίγα λεπτά. Στη συνέχεια, τα παραπάνω διαλύματα αναμειγνύονται και παραμένουν υπό έντονη μαγνητική ανάδευση για 30 min. Το μίγμα μεταφέρεται σε δοχείο από Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοιξείδωτο χάλυβα. Η διαλυτοθερμική κατεργασία λαμβάνει χώρα στους 90 °C για 12 h. Το τελικό προϊόν παραλαμβάνεται μέσω διήθησης υπό κενό και ξηραίνεται στους 60 °C για περίπου 12 h. Τα νανοϋβριδικά υλικά CuFe₂O₄—GO/β-CD, τα οποία παρήχθησαν μέσω της υδροθερμικής και της διαλυτοθερμικής κατεργασίας παρατίθενται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Σύνοψη των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO/β-CD, τα οποία συντέθηκαν με την υδροθερμική και τη διαλυτοθερμική μέθοδο σε θερμοκρασία 90 °C.

Ονομασία	Ποσότητες Αντιδρώντων				Μέθοδος	
Δείγματος	CuFe ₂ O ₄ -GO	β-CD	CTAB	H ₂ O	EG	Σύνθεσης
CuFe2O4-GO/β-CD (1)	50 mg	400 mg	66.6 mL	40 mL	_	Υδροθερμική
CuFe ₂ O ₄ -GO/β-CD (2)	50 mg	200 mg	_	_	40 mL	Διαλυτοθερμική

4.5.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ CuFe₂O₄-GO/β-CD

Η τροποποίηση του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO με τα μόρια της β-κυκλοδεξτρίνης, λαμβάνει χώρα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Σχήμα 4.6) ή δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 4.7). Στην πρώτη περίπτωση, η επιφάνεια του CuFe₂O₄-GO φορτίζεται θετικά ύστερα από την επεξεργασία του με το CTAB. Ως εκ τούτου, οι υδροξυλ-ομάδες της εξωτερικής επιφάνειας της βκυκλοδεξτρίνης έλκονται ηλεκτροστατικά από τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του CuFe₂O₄-GO, όταν το σύστημα τεθεί υπό συνθήκες υδροθερμικής κατεργασίας.

Αντίθετα, στη δεύτερη περίπτωση η επιφάνεια του CuFe₂O₄-GO δεν έχει υποστεί τη διαδικασία επεξεργασίας με το CTAB. Οι καρβοξυλ-ομάδες της επιφάνειας του CuFe₂O₄-GO, οι οποίες δεν έχουν αντιδράσει κατά τη διάρκεια της σύνθεσής του, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις υδροξυλ-ομάδες της β-κυκλοδεξτρίνης, καθώς το σύστημα τίθεται υπό συνθήκες διαλυτοθερμικής κατεργασίας. Επίσης, είναι πιθανόν να λάβει χώρα ο σχηματισμός εστερικών δεσμών λόγω της συμπύκνωσης μεταξύ των καρβοξυλ- και υδρόξυλ-ομάδων.



Σχήμα 4.6: Μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO/β-CD, μέσω ηλεκτροστατικών έλξεων.



Σχήμα 4.7: Μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO/β-CD, μέσω δεσμών υδρογόνου.

4.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

4.6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Ι. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Γερμανό φυσικό Wilhelm Röntgen. Πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται μετά την επιβράδυνση

ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι 10⁻⁵–100 Å, αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή 0.1–25 Å. Όταν μία δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με γωνία θ, ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Το αθροιστικό αποτέλεσμα των σκεδαζόμενων ακτίνων από τα κέντρα κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης. Ωστόσο, προϋποθέσεις για την περίθλαση ακτίνων X είναι οι εξής: *i*. οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και *ii*. τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα. Το 1912, ο Βρετανός φυσικός William Bragg παρουσίασε το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.6. ^[112]



Σχήμα 4.6: Περίθλαση ακτίνων Χ από έναν κρύσταλλο. [112]

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, η δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει με γωνία θ στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Η σκέδαση που προκαλείται είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία Ο και Ρ. Εάν ισχύει ότι:

$$AP + PC = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

όπου n: ακέραιος αριθμός και λ: το μήκος κύματος των ακτίνων X, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OC και ο κρύσταλλος και ο κρύσταλλος θα ανακλά την ακτινοβολία X. Επιπλέον, ισχύει ότι:

$$AP + PC = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$
 (4.2)

όπου d: η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυστάλλου. Από τις εξισώσεις (4.1) και (4.2) συνεπάγεται ότι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία θ δίνεται από τη σχέση:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$
 (4.3)

η οποία ονομάζεται εξίσωση του Bragg και είναι θεμελιώδους σημασίας. [112]

Η περίθλαση ακτίνων Χ αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές μη καταστρεπτικές μεθόδους χαρακτηρισμού των υλικών. Πρόκειται για μία αναλυτική τεχνική, η οποία προσφέρει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Μέσω αυτής προσδιορίζεται η κρυσταλλική δομή των ενώσεων, η παράμετρος του κρυσταλλογραφικού πλέγματος αλλά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

<u>ΙΙ. Πειραματική Διαδικασία</u>

Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του οξειδίου του γραφενίου και των παραγώγων του. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance (Εικόνα 4.6), το οποίο είναι εξοπλισμένο με ακτινοβολία Cu K_a, μήκους κύματος λ =0.15418 nm. Οι μετρήσεις των δειγμάτων GO και CuFe₂O₄-GO έλαβαν χώρα σε εύρος γωνίας 2θ: 9°-90°, των β-CD/GO σε: 4°-90° και των CuFe₂O₄-GO/β-CD σε: 4°-70°. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με το κατάλληλο λογισμικό και έδωσαν τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X, τα οποία παρουσιάζονται στην Ενότητα 5.1



Εικόνα 4.6: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

4.6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Ι. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Το 1928, ο Ινδός φυσικός C. V. Raman ανακάλυψε ότι το μήκος κύματος ενός μικρού κλάσματος της ορατής ακτινοβολίας, το οποίο σκεδάζεται από ορισμένα μόρια, διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ οι μετατοπίσεις στο μήκος κύματος εξαρτώνται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση. ^[113]

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην ακτινοβόληση του δείγματος με μία ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή εγγύς υπερύθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρείται υπό γωνία (συνήθως 90°) με κατάλληλο φασματόμετρο. Έστω ότι η ακτινοβολία, η οποία προσπίπτει σε ένα δείγμα έχει συχνότητα ν₀. Ανάλογα με τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας παρατηρούνται δύο είδη σκέδασης (Σχήμα 4.7): *i*. η σκέδαση Rayleigh και *ii*. η σκέδαση Raman. Η σκέδαση Rayleigh είναι σημαντικά πιο ισχυρή καθώς δεν παρατηρούνται απώλειες ενέργειας και η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι του μορίου) και διακρίνεται σε Stokes (ν₀ – ν_m) και anti-Stokes (ν₀ + ν_m). ^[113, 114]



Σχήμα 4.7: Τα είδη σκέδασης Rayleigh και Raman. [114]

Γενικά, η φασματοσκοπία Raman είναι μία μη-καταστρεπτική μέθοδος χαρακτηρισμού, η οποία βρίσκει εφαρμογή στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Η εξέταση των φασμάτων Raman παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη σύσταση, τη δομή και τη σταθερότητα των συμπλόκων ενώσεων. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη βιολογικών συστημάτων καθώς στα πλεονεκτήματά της συγκαταλέγονται η μικρή ποσότητα απαιτούμενου δείγματος και η ελάχιστη παρεμπόδιση από το ύδωρ. ^[113]

<u>ΙΙ. Πειραματική Διαδικασία</u>

Στην παρούσα εργασία, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου. Σκοπός ήταν η μελέτη της δομής του οξειδίου του γραφενίου μετά τη διαδικασία τροποποίησής του με τα νανοσωματίδια φερριτών και τη βκυκλοδεξτρίνη. Για τη λήψη των φασμάτων Raman των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope (Εικόνα 4.7), εξοπλισμένο με πηγή λέιζερ He/Ne μήκους κύματος 632.8 nm. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε εύρος κυματαρίθμων 180–4.000 cm⁻¹, ενώ η ένταση του λέιζερ ορίστηκε σε 1 %.



Εικόνα 4.6: Φασματόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

4.6.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FT-IR)

Ι. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία εκτείνεται σε εύρος κυματαρίθμων 12.800–10 cm⁻¹ του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Βρετανό αστρονόμο William Herschel κατά τη διάρκεια της μελέτης του για το ηλιακό φως. Από την πλευρά τόσο των εφαρμογών όσο και της οργανολογίας, το φάσμα υπερύθρου διακρίνεται σε εγγύς (12.800 –4.000 cm⁻¹), μέσο (4.000–200 cm⁻¹) και άπω (200–10 cm⁻¹) υπέρυθρο. ^[115]

Η αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με μία ουσία έχει ως αποτέλεσμα μία ποικιλία ενεργειακών μεταβολών. Οι μεταβολές αυτές οφείλονται στη μετάπτωση των μορίων από μία δονητική ή μία περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη. Πιο συγκεκριμένα, η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν διαθέτει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει τα είδη των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που συναντώνται π.χ. στις ακτίνες Χ. Έτσι, ένα μόριο, για να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής του ροπής ως αποτέλεσμα της δονητικής ή περιστροφικής του κίνησης. Μόνο υπό από αυτές τις συνθήκες, το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας μπορεί να αλληλεπιδράσει με το μόριο και να προκαλέσει αλλαγές στο μέγεθος κάποιας από τις κινήσεις του. Εάν η συχνότητα της ακτινοβολίας συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης του μορίου, θα ακολουθήσει μία καθαρή μεταφορά ενέργειας. Η μεταφορά αυτή θα προκαλέσει αλλαγή στο πλάτος της μοριακής δόνησης και κατά συνέπεια θα πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας. Παρομοίως, η περιστροφή ενός ασύμμετρου μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του έχει ως αποτέλεσμα μία περιοδική διακύμανση της διπολικής ροπής, η οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει με το

Γενικά, η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier αποτελεί ένα αποτελεσματικό και εύχρηστο εργαλείο για τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό κάθε είδους ουσίας. Μέσω ενός

φάσματος FT-IR προσδιορίζεται η δομή ή η ταυτότητα μίας ένωσης. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα του φάσματος έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη αβεβαιότητας για την ερμηνεία του, καθώς συχνά παρατηρείται αλληλεπικάλυψη των κορυφών.^[115]

ΙΙ. Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος FT-IR χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δομής του οξειδίου του γραφενίου και την ταυτοποίηση των ενώσεων CuFe₂O₄ και β-CD που σχηματίστηκαν στην επιφάνειά του ύστερα από την υδροθερμική ή/και διαλυτοθερμική κατεργασία του. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200 (Εικόνα 4.8). Μικρή ποσότητα κάθε δείγματος αναμίχθηκε με 300 mg σκόνης KBr και εν συνεχεία το μίγμα πιέστηκε σε ειδική μήτρα στα 10.000 psi προκειμένου να σχηματιστεί το προς μέτρηση δισκίο.



Εικόνα 4.8: Φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200 (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

4.6.4 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)

Ι. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Γενικά, σε μία θερμοσταθμική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μία ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (π.χ. αέρας, N₂, Ar, He, κλπ.) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει. Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης. Μέσω αυτής της μεθόδου λαμβάνονται πληροφορίες σχετικές με τη θερμική και την οξειδωτική σταθερότητα των υλικών, τη σύνθεση ενός πολυφασικού συστήματος αλλά και τον εκτιμώμενο χρόνο ζωής ενός προϊόντος. ^[116]

<u>ΙΙ. Πειραματική Διαδικασία</u>

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος TGA χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των νανοϋβριδικών υλικών: CuFe₂O₄-GO (1), β-CD/GO (1) και CuFe₂O₄-GO/β-CD (1). Οι

μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοζυγό TGA/SDTA 851° (Εικόνα 4.9) υπό ατμόσφαιρα αέρα, σε εύρος θερμοκρασιών 0–800 °C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων ήταν 10 °C/min.



Εικόνα 4.9: Θερμοζυγός TGA/SDTA 851^e (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

4.6.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Ι. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Στα τέλη της δεκαετίας του 1920 ξεκίνησε η μελέτη της αλληλεπίδρασης μιας δέσμης ηλεκτρονίων με ένα δείγμα, με σκοπό τη λήψη εικόνων υψηλής ανάλυσης της επιφάνειάς του. Το 1935 ο Max Knoll δημοσίευσε τη θεωρία της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη σάρωση της επιφάνειας ενός δείγματος από μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (2–40 keV), λαμβάνει χώρα η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ηλεκτρονίων Auger, φωτονίων και ακτίνων X (Σχήμα 4.8).^[117]



Σχήμα 4.8: Είδη αλληλεπιδράσεων μεταξύ μίας δέσμης ηλεκτρονίων και ενός δείγματος, τα οποία ανιχνεύονται κατά την ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης.^[119]

Από τα παραπάνω σήματα, τα πιο σημαντικά είναι τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία διαφεύγουν από το δείγμα με ενέργειες κάτω των 50 eV, δίνουν κατά κύριο λόγο πληροφορίες για την τοπογραφία του δείγματος. Αντίθετα, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια χρειάζονται τιμές υψηλότερης ενέργειας για να διαφύγουν από το δείγμα καθώς προέρχονται από μεγαλύτερη βάθη αυτού, ενώ παρέχουν πληροφορίες σχετικές με την ατομική μάζα των στοιχείων, την κρυσταλλογραφία του δείγματος, κλπ. Γενικά, η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές μεθόδους χαρακτηρισμού των υλικών, η οποία παρέχει πληροφορίες ως προς την τοπογραφία της επιφάνειας ενός δείγματος, την κρυσταλλική του δομή, τη χημική σύνθεσή του, αλλά και τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. ^[118]

ΙΙ. Πειραματική Διαδικασία

Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου έλαβε χώρα σε ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL6380LV (Εικόνα 4.10). Ωστόσο, πριν την έναρξη της μελέτης των ανωτέρω δειγμάτων με την ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης, προηγήθηκε μία διαδικασία προετοιμασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, ελάχιστη ποσότητα κάθε δείγματος τοποθετήθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα, στον οποίο είχε προηγουμένως εναποτεθεί αυτοκόλλητη ταινία άνθρακα διπλής όψης. Στη συνέχεια, ο δειγματοφορέας τοποθετήθηκε σε συσκευή sputtering (παρουσία υψηλού κενού) με σκοπό την επιχρύσωση του δείγματος.



Εικόνα 4.10: Ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL6380LV (Σχολή Μηχ. Μετ./Μετ., ΕΜΠ).

73

4.6.6 ΡΟΦΗΣΗ-ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ

Ι. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Γενικά, ως ρόφηση (adsorption) ορίζεται ο εμπλουτισμός των μορίων, ατόμων ή ιόντων σε μία διεπιφάνεια. Στην περίπτωση ενός συστήματος στερεού/αερίου, η ρόφηση αερίων πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσης. Η στερεή φάση ονομάζεται υπόστρωμα (adsorbent) και η αέρια φάση ροφούσα ουσία (adsorptive). Όταν πλέον το αέριο βρίσκεται στη ροφημένη κατάσταση καλείται ροφημένη ουσία (adsorbate). Η ρόφηση μπορεί να είναι φυσική (physisorption) ή χημική (chemisorption). Στην πρώτη περίπτωση, λαμβάνουν χώρα διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ του υποστρώματος και της ροφούσας ουσίας, ενώ στη δεύτερη οι δυνάμεις που εμπλέκονται οδηγούν στον σχηματισμό χημικών δεσμών. Το αντίθετο φαινόμενο της ρόφησης ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Κατά τη διαδικασία της εκρόφησης, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας μειώνεται σταδιακά. ^[119]

Η διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης αερίου (π.χ. N₂, Ar, Kr) αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των πορώδων υλικών. Μέσω αυτής λαμβάνονται οι ισόθερμες ρόφησης, από τις οποίες εξάγονται διάφορα συμπεράσματα ως προς τη μορφολογία των πόρων ενός υλικού (π.χ. δομή, γεωμετρικό σχήμα, πλάτος, όγκος, τραχύτητα τοιχωμάτων των πόρων, κλπ.), αλλά και ως προς την ειδική του επιφάνεια. Σύμφωνα με την IUPAC οι ισόθερμες ρόφησης διακρίνονται στους παρακάτω έξι τύπους (Σχήμα 4.9):

- Ισόθερμη Τύπου Ι: Λαμβάνεται σε περιπτώσεις μικροπορώδων υλικών (εύρος πόρων < 0.2 nm). Είναι κοίλη ως προς τον άξονα P/P_o και η προσροφημένη ποσότητα προσεγγίζει μία οριακή τιμή. Διακρίνεται σε Τύπου I (a) και Τύπου I (b) για μικροπορώδη υλικά με κυρίως στενούς πόρους και για μικροπορώδη υλικά με ευρύτερους μικροπόρους, αντίστοιχα.
- Ισόθερμη Τύπου ΙΙ: Λαμβάνεται σε περιπτώσεις μακροπορώδων (εύρος πόρων > 0.5 nm) ή μη-πορώδων υλικών. Το σχήμα της είναι αποτέλεσμα μονοστρωματικής ή πολυστρωματικής ρόφησης μέχρι υψηλές τιμές P/P₀. Το σημείο καμπής, B, σηματοδοτεί την ολοκλήρωση της μονοστρωματικής ρόφησης και την έναρξη της πολυστρωματικής.
- Ισόθερμη Τύπου ΙΙΙ: Σε αντίθεση με την ισόθερμη Τύπου ΙΙ, δεν παρατηρείται το σημείο Β.
 Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και ροφούσας ουσίας είναι σχετικά αδύναμες και τα προσροφημένα μόρια συσσωματώνονται γύρω από τις πιο ευνοϊκές θέσεις στην επιφάνεια ενός μη πορώδους ή μακροπορώδους στερεού.
- Ισόθερμη Τύπου IV: Λαμβάνεται σε περιπτώσεις μεσοπορώδων υλικών (εύρος πόρων 2 nm
 50 nm). Η συμπεριφορά της προσρόφησης στους μεσοπόρους εξαρτάται από τις

αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και προσροφημένης ουσίας, καθώς και μεταξύ των μορίων που βρίσκονται σε συμπυκνωμένη κατάσταση. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση το αρχικό μέρος της ισόθερμης αποδίδεται στη μονοστρωματική-πολυστρωματική ρόφηση, όπως και στην περίπτωση της ισόθερμης Τύπου ΙΙ, ενώ η εμφάνιση των χαρακτηριστικών βρόχων υστέρησης οφείλεται στο φαινόμενο συμπύκνωσης των πόρων. Επιπλέον, διακρίνεται σε Τύπου IV (a) και Τύπου IV (b), όταν το μέγεθος των μεσοπόρων είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο των 4nm, αντίστοιχα.

- Ισόθερμη Τύπου V: Στην περιοχή χαμηλών τιμών P/P₀, το σχήμα της ισόθερμης Τύπου V είναι παρόμοιο με αυτό της ισόθερμης Τύπου ΙΙΙ. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε σχετικά αδύναμες αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και ροφημένης ουσίας. Στην περιοχή υψηλότερων τιμών P/P₀ ακολουθεί η πλήρωση των πόρων. Για παράδειγμα, ισόθερμη Τύπου V παρατηρείται στην προσρόφηση ύδατος σε υδρόφοβα μικροπορώδη ή μεσοπορώδη υποστρώματα.
- Ισόθερμη Τύπου VI: Είναι χαρακτηριστική της layer-by-layer ρόφησης σε ομοιόμορφη μηπορώδη επιφάνεια. Το ύψος κάθε «σκαλοπατιού» αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα κάθε προσροφημένου στρώματος, ενώ η οξύτητά του εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία. ^[119]



Σχήμα 4.9: Τύποι ισόθερμων ρόφησης αερίων, κατά IUPAC. [119]

75

<u>ΙΙ. Πειραματική Διαδικασία</u>

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου διεξήχθη σε θερμοκρασία 77 K χρησιμοποιώντας τη συσκευή ρόφησης-εκρόφησης N₂ Autosorb-ASiQ (Εικόνα 4.11) της εταιρείας Quantachrome. Πριν την έναρξη της διαδικασίας ποσότητα ~ 20 mg κάθε δείγματος απαερώθηκε υπό ροή He/N₂ για 12 h στους 100°C, παρουσία υψηλού κενού (10⁻⁶ mbar), με σκοπό τον καθαρισμό της επιφάνειας από τυχόν προσροφημένα αέρια. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET).



Εικόνα 4.11: Συσκευή ρόφησης-εκρόφησης N₂ Autosorb-ASiQ της εταιρείας Quantachrome (HYSORB Lab, E.K.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 5.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ XRD

5.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe2O4-GO

Αρχικά, στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων X του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο συντέθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, ενώ στο Σχήμα 5.2 παρατίθενται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, τα οποία παρήχθησαν μέσω της διαλυτοθερμικής κατεργασίας του οξειδίου του γραφενίου.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.1, η κορυφή υψηλής έντασης, η οποία εμφανίζεται για 2θ=11.86° είναι η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του οξειδίου του γραφενίου και αποδίδεται στο (001) κρυσταλλογραφικό του επίπεδο, ενώ η κορυφή χαμηλότερης έντασης στις 42.5° οφείλεται στο (100) επίπεδό του. Σύμφωνα με την εξίσωση Bragg (4.3), η απόσταση (d₀₀₁) μεταξύ των επιπέδων του οξειδίου του γραφενίου υπολογίζεται στα 0.744 nm. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφίτη (0.335 nm). ^[120] Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία των διάφορων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου (-OH, -COOH, -C=O, -C-O-C), που εισάγονται στην επιφάνεια του γραφίτη και μεταξύ των φύλλων του, κατά τη διαδικασία οξείδωσής του (τροποποιημένη μέθοδος Hummers).



Σχήμα 5.1: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο συντέθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers.

Στο Σχήμα 5.2, στο οποίο παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, παρατηρείται η εμφάνιση των ακόλουθων κορυφών περίθλασης: 30.1°, 35.6°, 43.2°, 50.4°, 57.1°, 62.6° και 74.1°. Οι συγκεκριμένες κορυφές είναι κοινές για όλα τα δείγματα και αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (220), (311), (400), (422), (511), (440) και (533) της κυβικής σπινελικής δομής CuFe₂O₄. Στην περίπτωση των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO (1) και CuFe₂O₄-GO (2), τα οποία περιέχουν τις μέγιστες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O, παρουσιάζεται μία επιπλέον κορυφή περίθλασης στις 36.5°, η οποία αποδίδεται στο επίπεδο (222). Σε αντίθεση με το Σχήμα 5.1, η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του οξειδίου του γραφενίου (2θ = 11.86°) απουσιάζει από όλα τα φάσματα XRD των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει το σχηματισμό των φερριτικών δομών μεταξύ των επιπέδων του οξειδίου του γραφενίου και την κατ' επέκταση αποφλοίωσή του. ^[80]

Η παρουσία κορυφών περίθλασης μεγάλου εύρους, όπως οι (311), (511) και (400) υποδεικνύει την ύπαρξη μικρού μεγέθους σωματιδίων CuFe₂O₄. Πιο συγκεκριμένα, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών CuFe₂O₄ υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση Debye-Scherrer (5.1):

$$d_{hkl} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση συνδέει το πλάτος στο μέσο του ύψους μίας κορυφής περίθλασης (B) και τη μέση διάμετρο των κρυσταλλιτών του υλικού (d_{hkl}). Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών CuFe₂O₄ όλων των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης (5.1) χρησιμοποιώντας την κύρια κορυφή περίθλασης (400). Αν και η μεταβολή των ποσοτήτων των πρόδρομων ενώσεων φαίνεται να μην επηρεάζει το σχηματισμό των CuFe₂O₄ στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου ή την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, αποδεικνύεται ότι επιδρά στο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων CuFe₂O₄.

Πίνακας 5.1: Μέσο μέγεθο	ς κρυσταλλιτών C	$CuFe_2O_4(d_{400}) \tau \omega$	ν δειγμάτων	$CuFe_2O_4$ -GO.
--------------------------	------------------	----------------------------------	-------------	------------------

Δείγμα	d 400 (nm)	
$CuFe_2O_4$ -GO (1)	35.5	
$CuFe_2O_4$ -GO (2)	39.3	
$CuFe_2O_4$ -GO (3)	33.9	
$CuFe_2O_4$ -GO (4)	31.7	



Σχήμα 5.2: Συγκριτικό φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, τα οποία συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στους 200 °C.

5.1.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων β-CD/GO (1), β-CD/GO (2) και β-CD/GO (3), τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρατίθενται στο Σχήμα 5.3. Η κορυφή περίθλασης που παρατηρείται στις 42.7° είναι κοινή για τα τρία δείγματα και αποδίδεται στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (100) του οξειδίου του γραφενίου.

Πιο αναλυτικά, στο φάσμα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος β-CD/GO (1) παρατηρούνται δύο κορυφές στις 8.2° και 21.3°. Η πρώτη είναι χαρακτηριστική για το επίπεδο (001) του οξειδίου του γραφενίου και εμφανίζεται σε μικρότερες τιμές 2θ, σε σύγκριση με την αντίστοιχη στο Σχήμα 5.1. Σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg, η απόσταση (d₀₀₁) μεταξύ των επιπέδων του οξειδίου του γραφενίου αυξάνεται από 0.744 nm σε 1.07 nm. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρεμβολή της β-κυκλοδεξτρίνης ή/και των μοριακών αλυσίδων της επιφανειοδραστικής ουσίας CTAB ανάμεσα στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου. Η δεύτερη κορυφή περίθλασης, η οποία έχει μεγάλο εύρος και υψηλή ένταση αποδίδεται, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στη β-κυκλοδεξτρίνη. ^[121, 122]

Παρόμοιο είναι και το φάσμα περίθλασης ακτίνων X του β-CD/GO (3). Η κορυφή (001) του οξειδίου του γραφενίου εμφανίζεται στις 10.6° με μειωμένη ένταση, ενώ η απόσταση (d₀₀₁) των επιπέδων του οξειδίου του γραφενίου υπολογίζεται στα 0.834 nm. Επιπλέον, η κορυφή της β-κυκλοδεξτρίνης εμφανίζεται στις 22.1°, έχοντας μικρότερη ένταση και διευρυμένο πλάτος. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα, το φάσμα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος β-CD/GO (2) δεν παρουσιάζει τη χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του οξειδίου του γραφενίου κοντά στις 10°. Συνεπώς, η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του γραφενίου έχει μεταβληθεί σε μεγάλο βαθμό μετά από την προσθήκη της β-κυκλοδεξτρίνης στην επιφάνειά του. Η κορυφή της β-κυκλοδεξτρίνης, η οποία είναι αρκετά διευρυμένη, εντοπίζεται σε τιμή 2θ = 23.5°.

Από τα φάσματα XRD, συμπεραίνεται ότι η επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου έχει επιτυχώς τροποποιηθεί με τη β-κυκλοδεξτρίνη. Σε γενικές γραμμές, η δομή που παρουσιάζουν τα υβριδικά υλικά β-CD/GO είναι άμορφη. Ωστόσο, στις περιπτώσεις όπου προηγήθηκε η διαδικασία επεξεργασίας του οξειδίου του γραφενίου με την κατιοντική επιφανειοδραστική ουσία CTAB, η δομή μπορεί να χαρακτηριστεί και ως ημι-κρυσταλλική.



Σχήμα 5.3: Συγκριτικό φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων β-CD/GO, τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σε θερμοκρασίες 90 °C και 120 °C.

5.1.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe2O4-GO/β-CD

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων CuFe₂O₄–GO/β-CD (1) και CuFe₂O₄–GO/β-CD (2), τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής και διαλυτοθερμικής μεθόδου, αντίστοιχα. Οι κορυφές περίθλασης που εμφανίζονται σε τιμές 2θ: 30.35°, 35.57°, 43.30°, 57.16° και 62.97°, είναι κοινές για τα δύο φάσματα και αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (220), (311), (400), (511) και (440) της κυβικής σπινελικής δομής CuFe₂O₄, αντίστοιχα. Η β-κυκλοδεξτρίνη δεν παρατηρείται σε κανένα από τα δύο φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στην τυχαία εναπόθεσή της στην επιφάνεια του CuFe₂O₄–GO, κατά την υδροθερμική ή διαλυτοθερμική κατεργασία του. Τα παραπάνω αποτελέσματα συνάδουν με παρόμοια εργασία που συναντάται στη βιβλιογραφία. ^[123] Μεταξύ των δύο φασμάτων παρουσιάζονται ορισμένες διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή περίθλασης του επιπέδα (222) και (422) δεν είναι κοινές για τα δύο δείγματα. Η πρώτη εμφανίζεται στο CuFe₂O₄–GO/β-CD (1) για 2θ = 36.38° και η δεύτερη στο CuFe₂O₄–GO/β-CD (2) για 2θ = 50.39°.



Σχήμα 5.4: Συγκριτικό φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO/β-CD (1) και CuFe₂O₄-GO/β-CD (2), τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής και διαλυτοθερμικής μεθόδου, αντίστοιχα, σε θερμοκρασία 90 °C.

5.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ RAMAN

5.2.1 AEIFMATA CuFe₂O₄-GO

Αρχικά, στο Σχήμα 5.5 παρατίθεται το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου. Η κορυφή G είναι παρούσα σε όλα τα sp² υβριδισμένα υλικά άνθρακα και οφείλεται στη διάταση του δεσμού C–C. Αντίστοιχα, η κορυφή D αφορά τα sp³ υβριδισμένα άτομα άνθρακα και είναι χαρακτηριστική στα φάσματα Raman οξειδίου του γραφενίου, καθώς υποδηλώνει τις ατέλειες που εμφανίζονται στο πλέγμα του εξαιτίας της εισαγωγής των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνειά του. Επίσης, η εμφάνιση της κορυφής 2D σε εύρος 2.500–2.800 cm⁻¹ σχετίζεται με τον αριθμό των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου.

Όπως παρατηρείται, οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G του οξειδίου του γραφενίου εμφανίζονται σε τιμές κυματαρίθμων 1.351 cm⁻¹ και 1.597 cm⁻¹, αντίστοιχα. Γενικά, ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών (I_D/I_G) υποδηλώνει το ποσοστό των ατελειών και των παραμορφώσεων στο γραφενικό πλέγμα. Ο λόγος αυτός αυξάνει αναλογικά με τον αριθμό των ατελειών στο πλέγμα του γραφενίου. Στην περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου είναι ίσος με 0.83. Επιπλέον, η κορυφή 2D παρατηρείται στα 2.685 cm⁻¹ και το μεγάλο εύρος της επιβεβαιώνει τη σύνθεση ολιγοστρωματικού οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 5.5: Φάσμα Raman οξειδίου του γραφενίου, το οποίο συντέθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers.

82

Στο Σχήμα 5.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των νανοϋβριδικών υλικών $CuFe_2O_4-GO$. Οι χαρακτηριστικές κορυφές D, G εμφανίζονται σε τιμές κυματαρίθμων 1.349 cm⁻¹ και 1.599 cm⁻¹, αντίστοιχα. Συγκριτικά με το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα 5.5), παρατηρείται ότι η κορυφή D μετατοπίζεται προς χαμηλότερες τιμές κυματαρίθμων (blue shift) και η κορυφή G προς υψηλότερες (red shift). Οι συγκεκριμένες μετατοπίσεις μικρού εύρους αποδεικνύουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου και των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO κυμαίνεται από 0.85 έως 0.98. Οι τιμές αυτές συνολικά είναι μεγαλύτερες από την αντίστοιχη τιμή του οξειδίου του γραφενίου. Ωστόσο, η διαφοροποίηση αυτή είναι μικρή και δεν αποτελεί ένδειξη περεταίρω αλλοίωσης του γραφιτικού πλέγματος. Η παρουσία των κορυφών μικρής έντασης στο διάστημα 100–1.000 cm⁻¹ αποδίδεται στην ύπαρξη των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄. Τέλος, η κορυφή 2D είναι μετατοπισμένη στρωμάτων οξειδίου του γραφενίου και των νανοσωματιδίων συρος χαμηλότερες τιμές κυματαρίθμων (2.660 cm⁻¹), γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη λιγότερων στρωμάτων οξειδίου του γραφενίου λόγω της ενδιάμεσης παρεμβολής των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄.



Σχήμα 5.6: Συγκριτικό φάσμα Raman των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, τα οποία συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στους 200 °C.

5.2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO

Τα φάσματα Raman των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7. Οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G παρατηρούνται σε τιμές κυματαρίθμων 1.348 cm⁻¹ και 1.595 cm⁻¹, αντίστοιχα. Συγκριτικά με το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα 5.5), οι κορυφές D και G μετατοπίζονται προς μικρότερες τιμές κυματαρίθμων (blue shift), γεγονός που υποδεικνύει την αλληλεπίδραση της επιφάνειας του οξειδίου του γραφνείου με τα μόρια της β-κυκλοδεξτρίνης. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G των δειγμάτων β-CD/GO κυμαίνεται από 0.85 έως 0.98 και είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον αντίστοιχο του οξειδίου του γραφενίου (0.83). Ωστόσο, δεν αποτελεί σημαντική ένδειξη για περαιτέρω αλλοίωση του πλέγματός του ύστερα από την υδροθερμική του κατεργασία με τη β-κυκλοδεξτρίνη. Τέλος, η κορυφή 2D των δειγμάτων β-CD/GO εμφανίζεται σε χαμηλότερους κυματάριθμους (2.680 cm⁻¹), το οποίο επιβεβαιώνει την περαιτέρω αποφλοίωση του οξειδίου του γραφενίου εξαιτίας των παρεμβαλλόμενων μορίων β-κυκλοδεξτρίνης.



Σχήμα 5.7: Συγκριτικό φάσμα Raman των δειγμάτων β-CD/GO, τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σε θερμοκρασίες 90 °C και 120 °C.

5.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ FT-IR

5.3.1 AEIFMATA CuFe₂O₄-GO

Αρχικά, στο Σχήμα 5.8 παρατίθενται τα φάσματα FT-IR του οξειδίου του γραφενίου καθώς και του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου. Η εμφάνιση μίας ευρείας κορυφής στα 3.415 cm⁻¹ είναι κοινή για τα δύο δείγματα και αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O–H των υδροξυλ-ομάδων. Το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει δύο κορυφές στα 1.730 cm⁻¹ και 1.384 cm⁻¹, οι οποίες σχετίζονται με τη δόνηση τάσης των δεσμών C=O και C–O των καρβοξυλ-ομάδων και των εποξυ-ομάδων, αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1.625 cm⁻¹ οφείλεται στους διπλούς δεσμούς C=C των γραφιτικών περιοχών του. Στο φάσμα FT-IR του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου, η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλ-ομάδων έχει υποστεί μία μικρή μετατόπιση προς τα 1.723 cm⁻¹, ενώ η έντασή της είναι αυξημένη. Αντίθετα, η ένταση της κορυφής των εποξυ-ομάδων στα 1.384 cm⁻¹ μειώνεται σημαντικά. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η παρουσία μεγάλης ποσότητας καρβοξυλ-ομάδων στην επιφάνεια του GO, η οποία προέκυψε ύστερα από τη μετατροπή των υδροξυλ-ομάδων της επιφάνεια του GO σε καρβοξυλ-ομάδες μέσω της αντίδρασής του με το χλωροξικό οξύ. ^[107]



Σχήμα 5.8: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων GO και GO-COOH.

Στο Σχήμα 5.9 παρατίθενται τα φάσματα FT-IR των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO. Η εμφάνιση μίας ευρείας κορυφής στα 3.430 cm⁻¹ είναι κοινή για όλα τα δείγματα και αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H των υδροξυλ-ομάδων που υφίστανται στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Σε σχέση με το Σχήμα 5.8 παρατηρούνται δύο νέες κορυφές σε τιμές κυματαρίθμων 586 cm⁻¹ και 418 cm⁻¹. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις δονήσεις των Cu²⁺ και Fe³⁺, που καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις της κυβικής σπινελικής δομής αντίστοιχα. ^[124, 125] Επιπλέον, μία ακόμη διαφορά μεταξύ των δύο φασμάτων FT-IR έγκειται στο γεγονός ότι η κορυφή στα 1.730 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλ-ομάδων, έχει διαφορετική ένταση. Πιο συγκεκριμένα, μετά την τροποποιήση του οξειδίου του γραφενίου με τις ενώσεις FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O, η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής μειώνεται σε σημαντικό βαθμό, γεγονός που δικαιολογεί τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄. Τέλος, οι κορυφές σε τιμές κυματαρίθμων 1.570 cm⁻¹ και 1.383 cm⁻¹ οφείλονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-O των εποξυ-ομάδων που δεν έχουν αντιδράσει, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.9: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, τα οποία συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στους 200 °C.

5.3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO

Τα φάσματα FT-IR των υβριδικών υλικών β-CD/GO παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.10. Η ευρεία κορυφή στα 3.434 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης των δεσμών O–H των υδροξυλομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κορυφή που παρατηρείται στα 1.155 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική της β-κυκλοδεξτρίνης, καθώς αποδίδεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του γλυκοζιτικού δεσμού C–O–C. Επιπλέον, οι κορυφές στα 1.024 cm⁻¹ και 1.073 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση τάσης των C–O/C–C της δομής της. [^{126, 127, 128]} Σε σύγκριση με το Σχήμα 5.8 του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου, παρατηρείται ότι η κορυφή στα 1.717 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλομάδων έχει μειωμένη ένταση. Αντίθετα, η ένταση της κορυφής στα 1.384 cm⁻¹ των δεσμών C–O έχει αυξηθεί σημαντικά. Τέλος, στα φάσματα FT-IR των δειγμάτων β-CD/GO (1) και β-CD/GO (3), παρατηρείται μία επιπλέον κορυφή στα 1.465 cm⁻¹, η οποία είναι μικρής έντασης. Η συγκεκριμένη κορυφή οφείλεται στην αντισυμμετρική γωνιακή δόνηση CH₃–(N⁺) που προέρχεται από την επιφανειοδραστική ουσία CTAB. ^[129]



Σχήμα 5.10: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων β-CD/GO, τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σε θερμοκρασίες 90 °C και 120 °C.

5.3.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe2O4-GO/β-CD

Στο Σχήμα 5.11 ακολουθούν τα φάσματα FT-IR των υβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO/β-CD. Όπως παρατηρείται, η εμφάνιση των κορυφών σε τιμές κυματαρίθμων 3.430 cm⁻¹, 1.710 cm⁻¹, 1.384 cm⁻¹ και 1.570 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H, C=O, C-O και C=C, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι κορυφές στα 586 cm⁻¹ και 418 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστικές των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄ που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου, κατά τη διαλυτοθερμική του κατεργασία με τις ενώσεις FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O.

Η περαιτέρω τροποποίησή του με τα μόρια της β-κυκλοδεξτρίνης επιβεβαιώνεται από την παρουσία των κορυφών 1.154 cm⁻¹ του γλυκοζιτικού δεσμού C–O–C και 1.078 cm⁻¹, 1.030 cm⁻¹ των δεσμών C–O/C–C της δομής της. Ωστόσο, στην περίπτωση του δείγματος CuFe₂O₄–GO/β-CD (1) οι συγκεκριμένες κορυφές έχουν πολύ χαμηλότερη ένταση από εκείνες του CuFe₂O₄–GO/β-CD (2). Συνεπώς, είναι πιθανόν η έκταση της τροποποίησης του υβριδικού υλικού CuFe₂O₄–GO/β-CD (2) με τη β-κυκλοδεξτρίνη να έχει λάβει χώρα σε μεγαλύτερη έκταση.



Σχήμα 5.11: Συγκριτικό φάσματα FT-IR των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO/β-CD (1) και CuFe₂O₄-GO/β-CD (2), που συντέθηκαν με την υδροθερμική και τη διαλυτοθερμική μέθοδο, αντίστοιχα, στους 90 °C.

5.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤGA

5.4.1 AEIFMATA CuFe₂O₄-GO

Μεταξύ των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO, το CuFe₂O₄-GO (1) μελετήθηκε μέσω της θερμοβαρομετρικής ανάλυσης. Το θερμογράφημα του παραπάνω δείγματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.12. Όπως παρατηρείται, μέχρι τους 800 °C όπου διεξήχθη η μέτρηση (σε ατμόσφαιρα αέρα), διασπάστηκε περίπου το 27 % της μάζας του.

Πιο συγκεκριμένα, κατά το αρχικό στάδιο του πειράματος παρατηρείται απώλεια μάζας της τάξης του 10 % σε θερμοκρασία έως 181 °C, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην εξάτμιση και απομάκρυνση εγκλωβισμένου διαλύτη, καθώς και εμφωλιασμένων μορίων νερού. Εν συνεχεία, μεταξύ του θερμοκρασιακού εύρους 181 °C–377 °C, καταγράφεται μία συνολική απώλεια μάζας της τάξεως του 10 %, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων του οξειδίου του γραφενίου. Σε θερμοκρασία έως και 626 °C ανιχνεύεται απώλεια μάζας περίπου 6 %, η οποία είναι αποτέλεσμα της αποδόμησης του σκελετού του οξειδίου του γραφενίου. Το τελικό 73 % του δείγματος που παραμένει αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια του φερρίτη.



Σχήμα 5.12: Θερμογράφημα του δείγματος CuFe₂O₄-GO (1), το οποίο συντέθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στους 200 °C.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε αντίστοιχο θερμογράφημα του οξειδίου του γραφενίου καταγράφεται ολική απώλεια μάζας αυτού έως τους 520 °C. ^[125] Συνεπώς, η προσθήκη των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄ ενισχύει σε μεγάλο βαθμό τη θερμική συμπεριφορά του.

5.4.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO

Μεταξύ των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO, το β-CD/GO (1) μελετήθηκε μέσω της θερμοβαρομετρικής ανάλυσης. Το θερμογράφημα του παραπάνω δείγματος παρατίθεται στο Σχήμα 5.13. Όπως παρατηρείται, μέχρι τους 800 °C όπου διεξήχθη η μέτρηση (σε ατμόσφαιρα αέρα), διασπάστηκε περίπου το 95 % της μάζας του δείγματος.

Πιο αναλυτικά, σε θερμοκρασίες από 147 °C έως και 245 °C ανιχνεύεται απώλεια μάζας περίπου 15%, η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων του οξειδίου του γραφενίου. Επιπλέον, μέχρι τους 355 °C παρατηρείται απώλεια μάζας της τάξεως του 20 %, η οποία οφείλεται στην αποδόμηση της β-κυκλοδεξτρίνης, ενώ το μεγάλο ποσοστό απώλειας μάζας της τάξεως του 60 %, που καταγράφεται σε θερμοκρασία έως και 597 °C οφείλεται στην αποσύνθεση του γραφενικού πλέγματος.



Σχήμα 5.13: Θερμογράφημα του δείγματος β-CD/GO (1), το οποί συντέθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου στους 90 °C.

5.4.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe2O4-GO/β-CD

Μέσω της θερμοβαρομετρικής ανάλυσης μελετήθηκε το νανοϋβριδικό υλικό CuFe₂O₄-GO/β-CD (1), το θερμογράφημα του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.14. Όπως παρατηρείται, η συνολική απώλεια μάζας του υλικού μέχρι τους 800 °C, όπου διεξήχθη η μέτρηση (σε ατμόσφαιρα αέρα) είναι περίπου 15 %.

Με τη βοήθεια της πρώτης παραγώγου πραγματοποιείται μία περαιτέρω ανάλυση του πειράματος. Πιο αναλυτικά, από τους 158 °C έως και τους 265 °C παρατηρείται μία μικρή απώλεια μάζας του δείγματος της τάξεως του 2 %, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου του οξειδίου του γραφενίου. Εν συνεχεία, στο θερμοκρασιακό εύρος 265 °C – 334 °C ανιχνεύεται μία επίσης μικρή απώλεια μάζας 2 %, η οποία αποδίδεται στην αποδόμηση της βκυκλοδεξτρίνης. Τέλος, έως τους 454 °C καταγράφεται ποσοστό απώλειας μάζας ίσο με 8 %, το οποίο οφείλεται στην αποσύνθεση της δομής του οξειδίου του γραφενίου. Το τελικό 85 % του δείγματος που παραμένει αποδίδεται στα νανοσωματίδια CuFe₂O₄.



Σχήμα 5.14: Θερμογράφημα του δείγματος CuFe₂O₄-GO/β-CD (1), το οποίο συντέθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου στους 90 °C.

91

5.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ SEM-EDS

5.5.1 AEIFMATA CuFe₂O₄-GO

Ακολούθως παρουσιάζονται οι εικόνες SEM όλων των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO, καθώς και οι αναλύσεις EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), οι οποίες είναι απαραίτητες για την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων.



Εικόνα 5.1: Εικόνες SEM του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO (1) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 5.2: Εικόνες SEM του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO (2) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

92



Εικόνα 5.3: Εικόνες SEM του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO (3) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 5.4: Εικόνες SEM του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO (4) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Όπως παρατηρείται από τις εικόνες SEM, η επιφάνεια του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου έχει καλυφθεί σε μεγάλο βαθμό από τα νανοσωματίδια της κυβικής σπινελικής δομής CuFe₂O₄, γεγονός το οποίο πιστοποιεί την επιτυχία της τροποποίησής του με τη χρήση της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται να σχηματίζονται ογκώδη συσσωματώματα με μέγεθος το οποίο κυμαίνεται από 10.0 μm έως 1.0 μm. Περαιτέρω μεγέθυνση αποκαλύπτει ότι τα εν λόγω συσσωματώματα αποτελούνται από νανοσωματίδια κυρίως ακανόνιστης γεωμετρίας. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής διακριτικής ικανότητας του οργάνου δεν είναι εφικτό να διεξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα, π.χ. για την ακριβή μορφολογία των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄

Η στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping) των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO λαμβάνει χώρα μέσω της ανάλυσης SEM-EDS, τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στα σχήματα που ακολουθούν. Όπως είναι γνωστό, η αναλογία Cu:Fe στον φερρίτη είναι 1:2. Σύμφωνα με την ανάλυση SEM-EDS, τα ποσοστά Fe σε όλα τα δείγματα είναι υψηλότερα από αυτά που

αναμένονταν. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό νανοσωματιδίων FeO κατά τη διαλυτοθερμική σύνθεση των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO, τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν μέσω των μετρήσεων περίθλασης ακτίνων Χ. Επίσης, η παρουσία ενός μικρού ποσοστού ατόμων Si στο δείγμα CuFe₂O₄-GO (4) είναι αποτέλεσμα προσμίζεων.

1	Στοιχείο	Κατά βάρος	Κατ' άτομο
		(%)	(%)
	0 K	28.46	58.77
	Fe K	56.25	33.28
	Cu K	15.28	7.95
<mark>O K</mark> Fe L		Fe Ka	
M. CuL	1	A	Fe Kβ Cu Kα Cu Kβ
p 1 2	3 4	5 6	7 8 9
Full Scale 358 cts Curs	or: 0.000		ke∨

Σχήμα 5.15: Ανάλυση SEM-EDS του δείγματος CuFe₂O₄-GO (1).

	Στοιχείο	Κατά βάρος	Κατ' άτομο
		(%)	(%)
	ОК	19.11	45.99
	Fe K	59.79	41.23
	Cu K	21.09	12.78
<mark>ок</mark>		Fe Ka	
FeL		人	e Kβ Cu Kα Cu Kβ
D 1 2	ԳՐԴԿԿԿԳՐԴ 3 4	5 6	,,,,,,,,,,,,,,,,, 7 8 9
Full Scale 358 cts Curso	r: 0.000		keV

Σχήμα 5.16: Ανάλυση SEM-EDS του δείγματος CuFe₂O₄-GO (2).

•	Στοιχείο	Κατά βάρος	Κατ' άτομο
		(%)	(%)
	OK	21.26	49.27
	Fe K	59.55	39.53
	Cu K	19.19	11.20
<mark>O K</mark>		<mark>Fe K</mark> α	
FeL A CuL		<u>}</u> {∎	e K _β Cu K _α Cu K _β
µ ፻ኇ.ኖኑ፦ሥናናሳምምን ከ 1 2	үфүүүүү нч З Л	~~	ィ≻᠃᠇᠃ᡝᢩᡞ᠃᠇᠃ᡨ᠇ ᡔ ৪ ৹
Full Scale 358 cts Curso	r: 0.000	5 0	, 0 3 keV

Σχήμα 5.17: Ανάλυση SEM-EDS του δείγματος CuFe₂O₄-GO (3).

	Στοιχείο	Κατά βάρος (%)	Κατ' άτομο (%)
	O K	31.76	61.42
	Si K	3.05	3.36
	Fe K	51.82	28.71
<u>I</u> I,	Cu K	13.38	6.51
<mark>O K</mark> Fe L		Fe Ko	l
	····	Л	<mark>Fe K</mark> β <mark>Cu Kα</mark> Cu Kβ
p 1 2	3 4	5 6	7 8 9
Full Scale 358 cts C	ursor: 0.000		ke∖

Σχήμα 5.18: Ανάλυση SEM-EDS του δείγματος CuFe₂O₄-GO (4).

5.5.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe₂O₄-GO/β-CD

Στην Εικόνα 5.5 παρατίθενται εικόνες SEM διαφόρων μεγεθύνσεων του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO/β-CD (1), ενώ στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται η στοιχειακή χαρτογράφησή του μέσω της ανάλυσης SEM-EDS.



Εικόνα 5.5: Εικόνες SEM του νανο

υβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO/β-CD (1) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Σχήμα 5.19: Ανάλυση SEM-EDS του δείγματος CuFe₂O₄-GO/β-CD (1).

Όπως και προηγουμένως, η χαμηλή διακριτική ικανότητα του οργάνου δεν επιτρέπει την πλήρη μελέτη της μορφολογίας του υβριδικού υλικού CuFe₂O₄—GO/β-CD (1). Ωστόσο, μπορούν να παρατηρηθούν ογκώδη συσσωματώματα των CuFe₂O₄, καθώς και ραβδόμορφα σωματίδια που πιθανόν αποδίδονται στις φερριτικές δομές, τα οποία δεν παρουσιάστηκαν στις εικόνες SEM των CuFe₂O₄—GO. Υπενθυμίζεται ότι το συγκεκριμένο δείγμα προέρχεται από την υδροθερμική κατεργασία του CuFe₂O₄—GO (3) (Εικόνα 5.3) με τη β-κυκλοδεξτρίνη. Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM των δύο δειγμάτων φαίνεται ότι το CuFe₂O₄—GO/β-CD (1) παρουσιάζει μία πιο τραχεία επιφάνεια από το CuFe₂O₄—GO (3), διαπίστωση που αναφέρουν σε παρόμοια εργασία τους οι Jiuyan Chen et al. ^[92] Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επιτυχή τροποποίησή του με τα μόρια της β-κυκλοδεξτρίνης.

5.6 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΟΦΗΣΗΣ–ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ Ν₂

5.6.1 **ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe2O4–GO**

Ακολουθούν οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO. Επίσης, στον Πίνακα 5.2 παρατίθενται οι τιμές ειδικής επιφάνειάς τους, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET), καθώς και ο συνολικός όγκος των πόρων.

Όπως παρατηρείται, οι ισόθερμες ρόφησης—εκρόφησης N₂ όλων των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO είναι Τύπου ΙΙ. Συνεπώς, τα συγκεκριμένα νανοϋβριδικά υλικά φαίνεται ότι ανήκουν στην κατηγορία των μακροπορώδων υλικών, όπου το μέγεθος των πόρων τους είναι μεγαλύτερο από 50 nm. Επιπλέον, ο βρόχος υστέρησης κάθε ισόθερμης είναι Τύπου H3. Ο συγκεκριμένος τύπος είναι χαρακτηριστικός για πορώδη υλικά, των οποίων οι πόροι έχουν τη μορφή σχισμής (slit-like pores). Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι μεταξύ των υβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO (4) παρουσιάζει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (60.794 m²/g) και τον υψηλότερο όγκο των πόρων

(0.1933 cm³/g), όπως φαίνεται από τα στοιχεία του Πίνακα 5.2. Κατά τη διαλυτοθερμική σύνθεσή του χρησιμοποιήθηκε η μικρότερη ποσότητα των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O. Συνεπώς, το ποσοστό των μη-κατειλημμένων θέσεων των πόρων του οξειδίου του γραφενίου είναι μεγαλύτερο, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας και όγκου των πόρων.



Σχήμα 5.20: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του δείγματος CuFe₂O₄-GO (1).



Σχήμα 5.21: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του δείγματος CuFe₂O₄-GO (2).



Σχήμα 5.22: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του δείγματος CuFe₂O₄-GO (3).



Σχήμα 5.23: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του δείγματος CuFe₂O₄-GO (4).

Πίνακας 5.2: Ειδική	επιφάνεια και	όγκος των πόρω	ον των δειγμάτων	CuFe ₂ O ₄ -GO.
---------------------	---------------	----------------	------------------	---------------------------------------

Ονομασία Δείγματος	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm³/g)
CuFe ₂ O ₄ -GO (1)	54.609	0.1628
$CuFe_2O_4-GO(2)$	48.366	0.1355
CuFe ₂ O ₄ -GO (3)	59.457	0.1859
CuFe ₂ O ₄ -GO (4)	60.794	0.1933

5.6.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ β-CD/GO

Οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO (1) και β-CD/GO (3), παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.24 και στο Σχήμα 5.25, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 5.3 παρατίθενται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων.



Σχήμα 5.24: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του δείγματος β-CD/GO (1).



Σχήμα 5.25: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του δείγματος β-CD/GO (3).

Ονομασία Δείγματος	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	Όγκος Πόρων (cm³/g)
β-CD/GO (1)	23.36	0.03784
β-CD/GO (3)	9.393	0.02366

Πίνακας 5.3: Ειδική επιφάνεια και όγκος των πόρων των δειγμάτων β-CD/GO.

Όπως παρατηρείται, οι ισόθερμες ρόφησης—εκρόφησης N₂ των δύο δειγμάτων είναι «παραμορφωμένες», γεγονός το οποίο πιθανόν να οφείλεται στο ότι η μέτρηση έλαβε χώρα στα όρια ευαισθησίας του οργάνου. Παρ' όλα αυτά φαίνεται να είναι Τύπου ΙΙ, ενώ ο βρόχος υστέρησης Τύπου H3. Επομένως, τα δείγματα β-CD/GO κατατάσσονται στα μακροπορώδη υλικά με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο των 50 nm και πόρους που έχουν τη μορφή σχισμής.

Οι τιμές ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν τα δείγματα β-CD/GO (1) και β-CD/GO (3) διαφέρουν μεταξύ τους κατά μία τάξη μεγέθους. Υπενθυμίζεται ότι τα δύο δείγματα παρήχθησαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας. Συνεπώς, η παράμετρος της θερμοκρασίας της υδροθερμικής κατεργασίας επιδρά στις ιδιότητες της επιφάνειάς τους.

5.6.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ CuFe2O4-GO/β-CD

Τέλος, στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζεται η ισόθερμη ρόφησης—εκρόφησης N₂ του δείγματος CuFe₂O₄—GO/β-CD (1) και στον Πίνακα 5.4 οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων του δείγματος.



Σχήμα 5.26: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του δείγματος CuFe₂O₄-GO/β-CD (1).
Πίνακας	5.4:	Ειδική	επιφάνεια	και όγκος	των πόρων	του δείνματος	CuFe ₂ O ₄ -GC)/β-CD	(1).
		200000	0		•••• ••• ••• ••• ••• •••		0010204 00	, p 02	(-)

Ονομασία Δείγματος	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	Όγκος Πόρων (cm³/g)
$CuFe_2O_4$ -GO/ β -CD (1)	68.013	0.1972

Η ισόθερμη ρόφησης–εκρόφησης N₂ του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄–GO/β-CD (1) είναι Τύπου ΙΙ με βρόχο υστέρησης Τύπου H3. Επομένως, φαίνεται ότι ανήκει στην κατηγορία των μακροπορώδων υλικών με πόρους που έχουν τη μορφή σχισμής. Το CuFe₂O₄–GO/β-CD (1) προέρχεται από την υδροθερμική κατεργασία του CuFe₂O₄–GO (3) με μόρια β-κυκλοδεξτρίνης. Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα, παρατηρείται ότι το πρώτο παρουσιάζει υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας και όγκου των πόρων. Αν και η διαφορά αυτή είναι μικρή, φαίνεται ότι η προσθήκη της βκυκλοδεξτρίνης μεταβάλλει τις ιδιότητες της επιφάνειας του CuFe₂O₄–GO (3). Ωστόσο, ένα διάγραμμα κατανομής των πόρων θα ήταν χρήσιμο για την εξαγωγή περαιτέρω συμπερασμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκεκριμένη εργασία εντάσσεται μεταξύ άλλων στην προσπάθεια εφαρμογής του οξειδίου του γραφενίου σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η απορρόφηση οργανικών ρύπων ή βαρέων μετάλλων από το νερό. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ανόργανων και οργανικών νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου μέσω της υδροθερμικής/διαλυτοθερμικής μεθόδου, καθώς και ο χαρακτηρισμός αυτών μέσω των παρακάτω τεχνικών: XRD, Raman, FT-IR, TGA, SEM και ρόφηση-εκρόφηση αζώτου.

6.1.1 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

- Βασικό κομμάτι της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου, η οποία έλαβε χώρα μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummers. Κατά τη διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε η οξείδωση του γραφίτη παρουσία του ισχυρού οξειδωτικού μίγματος KMnO₄/H₂SO₄.
- Η ταυτοποίηση της δομής του οξειδίου του γραφενίου έγινε αρχικά μέσω της μεθόδου XRD, όπου και παρατηρήθηκε η κύρια κορυφή περίθλασης για 2θ = 11.86°, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό του επίπεδο (001). Επίσης, η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Bragg και διαπιστώθηκε ότι είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφίτη. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά την οξείδωση του γραφίτη προκλήθηκε η αποφλοίωσή του λόγω της παρεμβολής των οξυγονούχων ομάδων μεταξύ των φύλλων του. Η παρουσία των ομάδων οξυγόνου (-OH, -COOH, -C=O, -C-O-C) ταυτοποιήθηκε μέσω της μεθόδου FT-IR, ενώ μέσω της φασματοσκοπίας Raman διαπιστώθηκε η σύνθεση ολιγοστρωματικού οξειδίου του γραφενίου.
- Προκειμένου να μειωθούν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των φύλλων του και να αποφευχθούν φαινόμενα συσσωμάτωσης, το οξείδιο του γραφενίου υπέστη τη διαδικασία της καρβοξυλίωσης, δηλαδή τη μετατροπή των –ΟΗ και –C–O–C ομάδων της επιφάνειάς του σε –COOH. Γενικά, το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει μία πιο σταθερή δομή στα υδατικά και οργανικά διαλύματα. Η καρβοξυλίωση διεξήχθη με την προσθήκη χλωροξικού οξέος, παρουσία αλκαλικών συνθηκών, ενώ το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση σε όλες τις διαδικασίες σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών.

Η ταυτοποίηση της δομής του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου FT-IR. Διαπιστώθηκε ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλ-ομάδων έχει υποστεί μία μικρή μετατόπιση προς χαμηλότερες τιμές κυματαρίθμων, ενώ η έντασή της έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή του οξειδίου του γραφενίου.

6.1.2 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΔΙΚΑ CuFe2O4-GO

- Ένα από τα σημαντικότερα σημεία της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄—GO μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου (παρουσία αιθυλενογλυκόλης) σε θερμοκρασία 200 °C. Πιο συγκεκριμένα, έγινε μία προσπάθεια μελέτης της επίδρασης της ποσότητας των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του τελικού μαγνητικού υβριδικού υλικού.
- Οι μετρήσεις XRD έδειξαν ότι ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄ στην επιφάνεια του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου ήταν επιτυχής. Η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής περίθλασης του οξειδίου του γραφενίου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα νανοσωματίδια CuFe₂O₄ προκάλεσαν την περαιτέρω αποφλοίωσή του εξαιτίας της παρεμβολής τους μεταξύ των επιπέδων του. Η μείωση της ποσότητας των FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O φάνηκε να μην επηρεάζει την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μία τάση μείωσης του μεγέθους των σχηματιζόμενων CuFe₂O₄. Σύμφωνα με την εξίσωση Debye-Scherrer το μέσο μέγεθος των CuFe₂O₄ ήταν περίπου 35 nm.
- Οι μετρήσεις FT-IR και Raman απέδειξαν, επίσης, την επιτυχή τροποποίηση του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου με τα μαγνητικά νανοσωματίδια, ενώ από τις μετρήσεις TGA παρατηρήθηκε η βελτίωση της θερμικής του συμπεριφοράς παρουσία των φερριτών.
- Λόγω χαμηλής διακριτικής ικανότητας του οργάνου SEM δεν ήταν εφικτό να εξαχθεί ένα ακριβές συμπέρασμα ως προς τη μορφολογία των σχηματιζόμενων CuFe₂O₄ και κατά συνέπεια ως προς τον τρόπο με τον οποίο επιδρά η μεταβολή των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O σε αυτή. Παρ' όλα αυτά, διαπιστώθηκε η παρουσία ογκώδων συσσωματωμάτων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου, η οποία επιβεβαιώνει την επιτυχία της τροποποίησής του με τα σωματίδια CuFe₂O₄.
- Από τις μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης N2 φάνηκε ότι τα δείγματα CuFe2O4-GO ανήκουν στο μακροπορώδες, με πόρους που έχουν τη μορφή σχισμής. Η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων παρουσίασαν μία αυξητική τάση καθώς η ποσότητα των πρόδρομων ενώσεων

FeCl₃·6H₂O και CuCl₂·2H₂O μειωνόταν, γεγονός το οποίο οφείλεται στην παρουσία μεγαλύτερου ποσοστού μη-κατειλημμένων θέσεων των πόρων.

Σημειώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις προηγήθηκε μία διαδικασία επεξεργασίας του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS, με αποτέλεσμα η επιφάνειά του να φορτιστεί αρνητικά. Κατ' επέκταση τα κατιόντα Fe³⁺ και Cu²⁺ αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνειά του. Όταν στο σύστημα επιβληθούν συνθήκες διαλυτοθερμικής κατεργασίας, τα κατιόντα αντιδρούν και σχηματίζουν πυρήνες CuFe₂O₄, οι οποίοι αναπτύσσονται μέχρι να αποκτηθεί η τελική μορφή των νανοσωματιδίων CuFe₂O₄.

6.1.3 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ β-CD/GO

- Τα νανοϋβριδικά υλικά β-CD/GO παρήχθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί σύνθεσης αυτών. Στην πρώτη περίπτωση, το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση υπέστη μία διαδικασία επεξεργασίας με την επιφανειοδραστική ουσία CTAB, με αποτέλεσμα η επιφάνειά του να φορτιστεί θετικά. Αυτό είχε ως συνέπεια να λάβουν χώρα ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτού και της αρνητικά φορτισμένης εξωτερικής επιφάνειας της β-κυκλοδεξτρίνης. Στη δεύτερη περίπτωση, η διαδικασία επεξεργασίας του οξειδίου του γραφενίου με το CTAB παραλείφθηκε, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ αυτού και της β-κυκλοδεξτρίνης. Στη δεύτερη περίπτωση, η διαδικασία επεξεργασίας του οξειδίου του γραφενίου με το CTAB παραλείφθηκε, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ αυτού και της β-κυκλοδεξτρίνης. Στο βείσεις μεταξύρης του γραφενίου του γραφενίου με το CTAB παραλείφθηκε, με αποτέλεσμα το σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ αυτού και της β-κυκλοδεξτρίνης. Σκοπός ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των β-CD/GO μεταβάλλοντας την παράμετρο θερμοκρασίας της υδροθερμικής κατεργασίας και λαμβάνοντας υπ'όψη τον μηχανισμό σύνθεσης.
- Οι μετρήσεις XRD έδειξαν ότι η επιφάνεια του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου τροποποιήθηκε επιτυχώς με τα μόρια της β-κυκλοδεξτρίνης. Όπως παρατηρήθηκε, τα δείγματα β-CD/GO παρουσίασαν διαφορές στη δομή τους, οι οποίες δεν οφείλονταν στη μεταβολή της θερμοκρασίας, αλλά στην παρουσία της επιφανειοδραστικής ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση όπου προηγήθηκε η επεξεργασία του καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου με CTAB το τελικό υβριδικό υλικό παρουσίασε ημι-κρυσταλλική δομή, ενώ απουσία CTAB η δομή του ήταν άμορφη.
- Για την ταυτοποίηση της β-κυκλοδεξτρίνης στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, οι τεχνικές χαρακτηρισμού FT-IR, Raman και TGA. Στα φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων β-CD/GO διαπιστώθηκε η ύπαρξη των χαρακτηριστικών κορυφών της β-κυκλοδεξτρίνης. Επιπλέον, τα φάσματα Raman έδειξαν τη

μετατόπιση των κορυφών D και G εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του οξειδίου του γραφενίου με τη β-κυκλοδεξτρίνη. Τέλος, μέσω της θερμοβαρομετρικής ανάλυσης διαπιστώθηκε ότι η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες 245 °C-355 °C οφείλεται στην αποδόμηση της βκυκλοδεξτρίνης.

Από τις μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης N2 φάνηκε ότι τα δείγματα β-CD/GO ανήκουν στο μακροπορώδες, με πόρους που έχουν τη μορφή σχισμής. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία της υδροθερμικής κατεργασίας επιδρά στις ιδιότητες της επιφάνειας των δειγμάτων. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στη μείωση των πόρων και κατά συνέπεια σε μικρότερες τιμές ειδικής επιφάνειας των τελικών υβριδικών υλικών.

6.1.4 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ CuFe2O4-GO/β-CD

- Στο τελευταίο μέρος της παρούσας εργασίας έλαβε χώρα η παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO/β-CD. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί σύνθεσης. Στην πρώτη περίπτωση, το CuFe₂O₄-GO που χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση υπέστη μία διαδικασία επεξεργασίας με την επιφανειοδραστική ουσία CTAB, προκειμένου η επιφάνειά του να φορτιστεί θετικά και να αλληλεπιδράσει στη συνέχεια ηλεκτροστατικά με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια της β-κυκλοδεξτρίνης. Το συγκεκριμένο σύστημα τέθηκε υπό συνθήκες υδροθερμικής κατεργασίας σε θερμοκρασία 90 °C. Στη δεύτερη περίπτωση, η διαδικασία επεξεργασίας του CuFe₂O₄-GO με το CTAB παραλείφθηκε. Συνεπώς, μεταξύ του CuFe₂O₄-GO και της β-κυκλοδεξτρίνης έλαβαν χώρα δεσμοί υδρογόνου. Το τελευταίο σύστημα τέθηκε υπό συνθήκες υδο συνθήκες διαλυτοθερμικής κατεργασίας (παρουσία αιθυλενογλυκόλης) σε θερμοκρασία 90 °C.
- Από τις μετρήσεις XRD διαπιστώθηκε ότι ο διαφορετικός μηχανισμός σύνθεσης των δειγμάτων CuFe₂O₄-GO/β-CD δεν επηρέασε σε μεγάλο βαθμό την τελική τους δομή. Το φάσμα XRD που ελήφθη ήταν παρόμοιο με αυτό των CuFe₂O₄-GO. Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε κορυφή περίθλασης που να αντιστοιχεί στη β-κυκλοδεξτρίνη πιθανόν οφείλεται στην τυχαία εναπόθεσή της στην επιφάνεια του CuFe₂O₄-GO, κατά την υδροθερμική ή διαλυτοθερμική κατεργασία του, με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύεται κατά τη μέτρηση XRD.
- Η παρουσία της β-κυκλοδεξτρίνης στην επιφάνεια του CuFe₂O₄—GO ταυτοποιήθηκε, επίσης, μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR και της θερμοβαρομετρικής ανάλυσης. Τα φάσματα FT-IR των CuFe₂O₄—GO/β-CD ήταν παρόμοια με αυτά των CuFe₂O₄—GO. Ωστόσο, παρατηρήθηκε η ύπαρξη νέων κορυφών, οι οποίες ήταν χαρακτηριστικές της β-κυκλοδεξτρίνης. Από τη

μέτρηση TGA του CuFe₂O₄-GO/β-CD που παρήχθη υδροθερμικά, παρατηρήθηκε απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 265 °C-334 °C, η οποία ήταν αποτέλεσμα της αποσύνθεσης της β-κυκλοδεξτρίνης.

- Λόγω της χαμηλής διακριτικής ικανότητας του οργάνου SEM δεν ήταν εφικτό να εξαχθεί ένα ακριβές συμπέρασμα ως προς τη μορφολογία του νανοϋβριδικού υλικού CuFe₂O₄-GO/β-CD που παρήχθη υδροθερμικά. Ωστόσο, μία σημαντική παρατήρηση αποτελεί η εμφάνιση μίας πιο τραχείας επιφάνειας του CuFe₂O₄-GO/β-CD σε σχέση με το CuFe₂O₄-GO. Το γεγονός αυτό, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αποδίδεται στην παρουσία της β-κυκλοδεξτρίνης.
- Τέλος, το δείγμα CuFe₂O₄-GO/β-CD, το οποίο συντέθηκε υδροθερμικά μελετήθηκε μέσω της μεθόδου ρόφησης-εκρόφησης N₂. Όπως διαπιστώθηκε, ανήκει στο μακροπορώδες ενώ εμφανίζει την υψηλότερη ειδική επιφάνεια, σε σχέση με τα υπόλοιπα υβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου που παρήχθησαν και μελετήθηκαν.

6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έρχονται να προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για τη σύνθεση ανόργανων και οργανικών νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου. Συνεπώς, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για μελλοντικές εργασίες, οι οποίες θα εξετάζουν τα παρακάτω θέματα.

6.2.1 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΔΙΚΑ CuFe2O4-GO

- Μελέτη της επίδρασης κι άλλων παραμέτρων της διαλυτοθερμικής μεθόδου (π.χ. συγκέντρωση οξειδίου του γραφενίου, NaAc, PEG, θερμοκρασία, διαλύτης) στα τελικά χαρακτηριστικά των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO.
- Σύνθεση των CuFe₂O₄ μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου και εν συνεχεία χρήση αυτών για την τροποποίηση της επιφάνειας του οξειδίου του γραφενίου.
- Εκτενέστερη μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO με περαιτέρω τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως HR-SEM, TEM, XPS.
- Μέτρηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των CuFe₂O₄-GO και μελέτη του βρόχου υστέρησης μαγνήτισης-μαγνητικού πεδίου (M-H) αυτών.
- Χρήση των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως στην απορρόφηση βαρέων μετάλλων (π.χ. Pb,Cr, κλπ.) ή οργανικών ρύπων από το νερό και μελέτη της προσροφητικής τους ικανότητας.

6.2.2 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ β-CD/GO

- Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξειδίου του γραφενίου και της β-κυκλοδεξτρίνης κατά την υδροθερμική κατεργασία, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασής τους στα τελικά χαρακτηριστικά των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO.
- Εκτενέστερη μελέτη των β-CD/GO με περαιτέρω τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως HR-SEM, TEM, XPS και επανάληψη των μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης N₂ για την πιστοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Χρήση των νανοϋβριδικών υλικών β-CD/GO σε περιβαλλοντικές εφαρμογές και εξέταση της ικανότητας προσρόφησης βαρέων μετάλλων ή οργανικών ρύπων από το νερό.

6.2.3 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ CuFe₂O₄–GO/β-CD

- Επανάληψη της σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO/β-CD μέσω της υδροθερμικής και της διαλυτοθερμικής μεθόδου, με σκοπό την πιστοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Μεταβολή της συγκέντρωσης του CuFe₂O₄-GO και της β-κυκλοδεξτρίνης κατά την υδροθερμική/διαλυτοθερμική κατεργασία, με σκοπό την επίδρασή της στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO/β-CD.
- Σύνθεση των CuFe₂O₄ μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου και εν συνεχεία χρήση αυτών για την περαιτέρω τροποποίηση των υβριδικών υλικών β-CD/GO.
- Μέτρηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των CuFe₂O₄-GO/β-CD και μελέτη του βρόχου υστέρησης μαγνήτισης-μαγνητικού πεδίου (M-H) αυτών.
- Εκτενέστερη μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO με περαιτέρω τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως HR-SEM, TEM, XPS.
- Χρήση των νανοϋβριδικών υλικών CuFe₂O₄-GO/β-CD σε περιβαλλοντικές εφαρμογές και εξέταση της ικανότητας προσρόφησης βαρέων μετάλλων ή οργανικών ρύπων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ren, Z., Lan, Y. & Wang, Y. Introduction to Carbon. in Aligned Carbon Nanotubes Physics, Concepts, Fabrication and Devices 1–5 (Springer, 2013).
- 2. McMurry, J. Δομή και δεσμοί. in Οργανική Χημεία Ι, 1-45 (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2010).
- 3. Κονσολάκης, Μ. Υβριδισμός. in Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές 169–198 (Aenaos publ., 2008).
- Σπηλιόπουλος, Ι. Δεσμοί και Δομή Οργανικών Ενώσεων. in Βασική Οργανική Χημεία 21–48 (Εκδόσεις Αθ.
 Σταμούλης, 2008).
- Callister, W. D. Δομή και ιδιότητες των κεραμικών. in Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών 465–510 (Εκδόσεις Τζιόλα, 2008).
- Krüger, A. Carbon Element of Many Faces. in *Carbon Materials and Nanotechnology* 1–32 (Wiley-VCH, 2010).
- Yeo, R. J. Overview of Amorphous Carbon Films. in Ultrathin Carbon-Based Overcoats for Extremely High Density Magnetic Recording 29–37 (Springer, 2017).
- 8. Silva, S. R. P. Microstructure of a-C. in Properties of Amorphous Carbon (IET, 2003).
- Μαθιουδάκης, Χ. Διατριβή: Μελέτη πλεγμάτων άμορφου και νανοδομικού άνθρακα με τη μέθοδο της ισχυράς δέσμευσης. (Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2008).
- 10. Wade, L. G. Αρωματικές Ενώσεις. in Οργανική Χημεία 609-644 (Εκδόσεις Τζιόλα, 2012).
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. Structure of Fullerenes. in Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications 60–79 (Elsevier, 1996).
- Saifuddin, N., Raziah, A. Z. & Junizah, A. R. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *J. Chem.* 2013, 18 pp (2013).
- Kabir, E., Khatun, M., Nasrin, L., Raihan, M. J. & Rahman, M. Pure β -phase formation in polyvinylidene fluoride (PVDF)-carbon nanotube composites. *J. Phys. Appl. Phys.* 50, 163002 (2017).
- Choudhary, V. & Gupta, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. in *Carbon Nanotubes Polymer Nanocomposites* 65–90 (InTech, 2011).
- 15. Huang, X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. Materials 2, 2369–2403 (2009).

- Lu, W. *et al.* Progress in catalytic synthesis of advanced carbon nanofibers. *J. Mater. Chem. A* 5, 13863–13881 (2017).
- 17. Zhang, B., Kang, F., Tarascon, J.-M. & Kim, J.-K. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Prog. Mater. Sci.* **76**, 319–380 (2016).
- Zhang, X. & Cui, X. Graphene/Semiconductor Nanocomposites: Preparation and Application for Photocatalytic Hydrogen Evolution. in *Nanocomposites - New Trends and Developments* (InTech, 2012).
- Schäffel, F. The Atomic Structure of Graphene and Its Few-layer Counterparts. in *Graphene* 5–59 (Elsevier, 2013).
- Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81, 109–162 (2009).
- 21. benphysics. Graphene gets serious. *Quantum Frontiers* (2013). Available at: https://quantumfrontiers.com/2013/09/06/graphene-gets-serious/. (Accessed: 25th March 2018)
- 22. Cheun Lee, H. *et al.* Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Adv.* **7**, 15644–15693 (2017).
- 23. Liu, L., Qing, M., Wang, Y. & Chen, S. Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 599–606 (2015).
- Warner, J. H., Schäffel, F., Bachmatiuk, A. & Rümmeli, M. H. Properties of Graphene. in *Graphene* 61– 127 (Elsevier, 2013).
- Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81, 109–162 (2009).
- Sharma, P., Mangla, V. & Dhyani, R. The zero band gap semiconductor: graphene. *IJIRT* 1, 1886–1888 (2014).
- Wang, J., Ma, F., Liang, W. & Sun, M. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. *Mater. Today Phys.* 2, 6–34 (2017).
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* 90, 75–127 (2017).
- Kavitha, M. K. & Jaiswal, M. Graphene: A review of optical properties and photonic applications. *Asian J. Phys.* 25, 809–831 (2016).

- Balandin, A. Thermal Properties of Graphene, Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbon Materials. *Nat. Mater.* 10, 569–81 (2011).
- 31. Georgakilas, V. *et al.* Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem Rev* **11**, 6156–6214 (2012).
- 32. Graphene Chemistry | Organic Surface Chemistry. Available at: http://surfchem.dk/research/projects/graphene-chemistry/. (Accessed: 9th April 2018)
- Tiwari, S. K. *et al.* Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 41, 257–317 (2016).
- 34. Shams, S. S., Zhang, R. & Zhu, J. Graphene synthesis: A Review. Mater. Sci.-Pol. 33, (2015).
- 35. Skoda, M., Dudek, I., Jarosz, A. & Szukiewicz, D. Review Article Graphene: One Material, Many Possibilities—Application Difficulties in Biological Systems. *J. Nanomater.* **2014**, 11 pages (2014).
- Yi, M. & Shen, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A* 3, 11700–11715 (2015).
- Md. Sajibul Alam Bhuyan, Md. Nizam Uddin, Md. Maksudul Islam, Ferdaushi Alam Bipasha & Sayed Shafayat Hossain. Synthesis of Graphene. *Springer* 6, 65–83 (2016).
- Bourlinos, A. B., Georgakilas, V., Zboril, R., Steriotis, T. A. & Stubos, A. K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. *Small* 5, 1841–1845 (2009).
- Ciesielski, A. & Samorì, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.* 43, 381–398 (2014).
- 40. Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D. H. & Schniepp, H. C. Methods of graphite exfoliation. *J. Mater. Chem.*22, 24992–25002 (2012).
- 41. Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P. & Zhong, Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **20**, 329–338 (2015).
- 42. Zhou, T. *et al.* A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite. *Nanotechnology* **22**, 045704 (2011).
- Li, J., Zeng, X., Ren, T. & van der Heide, E. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems. *Lubricants* 2, 137–161 (2014).

- 44. Hai, T. & Jeong, H. Economical Thermal Reduction of Graphite Oxide for Supercapacitor Applications. *New Phys. Sae Mulli* **67**, 333 (2016).
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35, 52–71 (2010).
- Jacobberger, R. M. *et al.* Simple Graphene Synthesis via Chemical Vapor Deposition. J. Chem. Educ. 92, 1903–1907 (2015).
- 47. Miao, C., Zheng, C., Liang, O. & Xie, Y.-H. Chemical Vapor Deposition of Graphene. in *Physics and Applications of Graphene Experiments* 37–54 (InTech, 2011).
- Muñoz, R. & Gómez-Aleixandre, C. Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chem. Vap. Depos.* 19, 297–322 (2013).
- 49. Tan, H., Wang, D. & Guo, Y. Thermal Growth of Graphene: A Review. Coatings 8, 40 (2018).
- Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N. & Iacopi, F. Graphene growth on silicon carbide: A review. *Phys. Status Solidi A* 213, 2277–2289 (2016).
- 51. Cai, J. *et al.* Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **466**, 470–473 (2010).
- 52. Kosynkin, D. *et al.* Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons. *Nature*458, 872–6 (2009).
- Dimiev Ayrat M. Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. in *Graphene Oxide* 36–84 (Wiley, 2016).
- 54. Gao, W. Synthesis, Structure, and Characterizations. in *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* (Springer, 2015).
- Eigler, S. & Dimiev, A. M. Characterization Techniques. in *Graphene Oxide* 85–120 (Wiley-Blackwell, 2016). doi:10.1002/9781119069447.ch3
- 56. Sudesh, Kumar, N., Das, S., Bernhard, C. & Varma, G. D. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB ₂. *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 095008 (2013).
- 57. Perumbilavil, S., Sankar, P., Priya Rose, T. & Philip, R. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 051104 (2015).

- Gupta, R. K., Alahmed, Z. A. & Yakuphanoglu, F. Graphene oxide based low cost battery. *Mater. Lett.* 112, 75–77 (2013).
- Perrozzi, F., Prezioso, S. & Ottaviano, L. Graphene oxide: from fundamentals to applications. J. Phys. Condens. Matter 27, 013002 (2015).
- Zhou, X. *et al.* Chirality of Graphene Oxide–Humic Acid Sandwich Complex Induced by a Twisted, Long-Range-Ordered Nanostructure. *J. Phys. Chem. C* 120, 25789–25795 (2016).
- Jung, I., Dikin, D. A., Piner, R. D. & Ruoff, R. S. Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at "Low" Temperatures. *Nano Lett.* 8, 4283–4287 (2008).
- Lundie, M., Šljivančanin, Ž. & Tomić, S. Analysis of energy gap opening in graphene oxide. J. Phys. Conf. Ser. 526, 012003 (2014).
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 39, 228–240 (2010).
- Suk, J. W., Piner, R. D., An, J. & Ruoff, R. S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. ACS Nano 4, 6557–6564 (2010).
- Liu, L., Zhang, J., Zhao, J. & Liu, F. Mechanical properties of graphene oxides Nanoscale (RSC Publishing). *Nanoscale* 4, 5910–5916 (2012).
- Du, D. *et al.* Photoluminescence of Graphene Oxide in Visible Range Arising from Excimer Formation. J. *Phys. Chem. C* 119, 20085–20090 (2015).
- Eigler, S. & Dimiev, A. M. Functionalization and Reduction of Graphene Oxide. in *Graphene Oxide* 175– 229 (Wiley-Blackwell, 2016).
- 68. Georgakilas, V. *et al.* Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **116**, 5464–5519 (2016).
- 69. PH and concentration effect on the optical absorption properties of porphyrin nanorods functionalized graphene oxide. *EMC Abstracts*
- Dimiev, A. M. Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. in *Graphene Oxide* 36–84 (Wiley-Blackwell, 2016).
- Zaaba, N. I. *et al.* Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Eng.* 184, 469–477 (2017).

- 72. Kickelbick, G. Introduction to Hybrid Materials. in Hybrid Materials 1-48 (Wiley-Blackwell, 2007).
- 73. Kickelbick, G. Hybrid Materials Past, Present and Future. Hybrid Mater. 1, 39–51 (2014).
- Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E. & Sanchez, C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.* doi:10.1002/adfm.201704158
- Callister, W. D. Μαγνητικές Ιδιότητες. in Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών 829–866 (Εκδόσεις Τζιόλα, 2008).
- 76. Jiao, T. *et al.* Facile and Scalable Preparation of Graphene Oxide-Based Magnetic Hybrids for Fast and Highly Efficient Removal of Organic Dyes. *Sci. Rep.* 5, 12451 (2015).
- 77. Liu, M., Chen, C., Hu, J., Wu, X. & Wang, X. Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt(II) Removal. *J. Phys. Chem. C* **115**, 25234–25240 (2011).
- 78. Bai, S. *et al.* One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal. *Carbon* **50**, 2337–2346 (2012).
- Fu, Y. *et al.* Copper Ferrite-Graphene Hybrid: A Multifunctional Heteroarchitecture for Photocatalysis and Energy Storage. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 11700–11709 (2012).
- 80. Zhang, W. *et al.* One-Step Facile Solvothermal Synthesis of Copper Ferrite–Graphene Composite as a High-Performance Supercapacitor Material. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 2404–2414 (2015).
- 81. Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arab. J. Chem. (2017).
- Wang, Z., Ping, Y., Fu, Q. & Pan, C. Preparation of Metal Nanoparticle Decorated Graphene Hybrid Composites: A Review. *MRS Adv.* 3, 849–854 (2018).
- 83. Shudo, Y. *et al.* Reduced graphene oxide-transition metal hybrids for hydrogen generation by photocatalytic water splitting. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2018).
- 84. Jana, A., Scheer, E. & Polarz, S. Synthesis of graphene–transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 688–714 (2017).
- 85. Han, S. A., Bhatia, R. & Kim, S.-W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Converg.* **2**, (2015).
- Kumar, N. A., Dar, M. A., Gul, R. & Baek, J.-B. Graphene and molybdenum disulfide hybrids: synthesis and applications. *Mater. Today* 18, 286–298 (2015).

- 87. Wang, Y. *et al.* Hybrid of MoS2 and Reduced Graphene Oxide: A Lightweight and Broadband Electromagnetic Wave Absorber. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 26226–26234 (2015).
- Mani, V., Chen, S.-M. & Lou, B.-S. Three Dimensional Graphene Oxide-Carbon Nanotubes and Graphene-Carbon Nanotubes Hybrids. *Int J Electrochem Sci* 8, 20 (2013).
- Zhang, C. & Liu, T. A review on hybridization modification of graphene and its polymer nanocomposites. *Chin. Sci. Bull.* 57, 3010–3021 (2012).
- Kong, H. X. Hybrids of carbon nanotubes and graphene/graphene oxide. *Curr. Opin. Solid State Mater.* Sci. 17, 31–37 (2013).
- 91. Zhou, D., Cui, Y. & Han, B. Graphene-based hybrid materials and their applications in energy storage and conversion. *Chin. Sci. Bull.* **57**, 2983–2994 (2012).
- 92. Chen, J. *et al.* Fabrication of a high selectivity magnetic solid phase extraction adsorbent based on βcyclodextrin and application for recognition of plant growth regulators. *J. Chromatogr. A* **1547**, 1–13 (2018).
- 93. Tan, P. & Hu, Y. Improved synthesis of graphene/β-cyclodextrin composite for highly efficient dye adsorption and removal. J. Mol. Liq. 242, 181–189 (2017).
- 94. Crini, G. Review: a history of cyclodextrins. Chem. Rev. 114, 10940–10975 (2014).
- 95. Kumar, A. S. K. & Jiang, S.-J. Synthesis of magnetically separable and recyclable magnetic nanoparticles decorated with β-cyclodextrin functionalized graphene oxide an excellent adsorption of As(V)/(III). J. Mol. Liq. 237, 387–401 (2017).
- 96. Chen, J.-Y. *et al.* A novel magnetic β-cyclodextrin modified graphene oxide adsorbent with high recognition capability for 5 plant growth regulators. *Food Chem.* **239**, 911–919 (2018).
- 97. Leilei, L., Fan, L., Duan, H., Wang, X. & Luo, C. Magnetically separable functionalized graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin as an excellent adsorbent for dye removal. *RSC Adv* **4**, (2014).
- 98. Wei, Y. *et al.* Partially reduced graphene oxide and chitosan nanohybrid membranes for selective retention of divalent cations. *RSC Adv.* **8**, 13656–13663 (2018).
- Hegab, H. M., Wimalasiri, Y., Ginic-Markovic, M. & Zou, L. Improving the fouling resistance of brackish water membranes via surface modification with graphene oxide functionalized chitosan. *Desalination* 365, 99–107 (2015).

- Byrappa, K. & Adschiri, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53, 117–166 (2007).
- Yoshimura, M. & Byrappa, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *J. Mater. Sci.* 43, 2085–2103 (2008).
- 102. Byrappa, K. & Yoshimura, M. Apparatus. in *Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing* (Noyes Publications, 2001).
- 103. Li, B., Xie, Y., Huang, J. X., Su, H. L. & Qian, Y. T. A Solvothermal Route to Nanocrystalline Cu7Te4 at Low Temperature. J. Solid State Chem. 146, 47–50 (1999).
- 104. Cao, S.-W., Zhu, Y.-J., Cheng, G.-F. & Huang, Y.-H. ZnFe2O4 nanoparticles: Microwavehydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol. *J. Hazard. Mater.* 171, 431– 435 (2009).
- 105. Komarneni, S., Menon, V. C., Li, Q. H., Roy, R. & Ainger, F. Microwave-Hydrothermal Processing of BiFeO3 and CsAl2PO6. J. Am. Ceram. Soc. 79, 1409–1412
- 106. Shao, G. *et al.* Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. *J. Mater. Sci.* 47, 4400–4409 (2012).
- 107. Zhang, H., Huang, R., Cang, H., Cai, Z. & Sun, B. Graphene oxide–coumarin derivative conjugate as activatable nanoprobe for intracellular imaging with one- or two-photon excitation. *J. Mater. Chem. B* 2, 1742–1750 (2014).
- 108. Meng, N. *et al.* Carboxylated graphene oxide functionalized with β-cyclodextrin-Engineering of a novel nanohybrid drug carrier. *Int. J. Biol. Macromol.* **93**, 117–122 (2016).
- 109. Wang, X. *et al.* Antibacterial and anticoagulation properties of carboxylated graphene oxide–lanthanum complexes. *J Mater Chem* **22**, 1673–1678 (2012).
- Meng, W. *et al.* Structure and Interaction of Graphene Oxide– Cetyltrimethylammonium Bromide Complexation. *J. Phys. Chem. C* 119, 21135–21140 (2015).
- Madrid, S. I. U., Pal, U. & Jesus, F. S.-D. Controlling size and magnetic properties of Fe₃O₄ clusters in solvothermal process. *Adv. Nano Res.* 2, 187–198 (2014).
- 112. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων Χ. in Αρχές Ενόργανης
 Ανάλυσης (Κωσταράκης Α.Ε, 2005).

- 113. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. Α. Φασματοσκοπία Raman. in Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (Κωσταράκης Α.Ε, 2005).
- 114. Ferraro, J. R., Nakamoto, K. & Brown, C. W. Basic Theory. in *Introductory Raman spectroscopy* (Academic Press, 2003).
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. Εισαγωγή στη Φασματομετρία Υπερύθρου. in Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (Κωσταράκης Α.Ε, 2005).
- 116. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. Α. Θερμικές Μέθοδοι. in Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (Κωσταράκης Α.Ε, 2005).
- Ni, C. Scanning Electron Microscopy (SEM). in *Encyclopedia of Tribology* (eds. Wang, Q. J. & Chung,
 Y.-W.) 2977–2982 (Springer US, 2013).
- 118. Vernon-Parry, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. III-Vs Rev. 13, 40-44 (2000).
- 119. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, (2015).
- Krishnamoorthy, K., Mohan, R. & Kim, S.-J. Graphene oxide as a photocatalytic material. *Appl. Phys. Lett.* 98, 244101 (2011).
- 121. Yu, Z. *et al.* Attached β-cyclodextrin/γ-(2,3-epoxypropoxy) propyl trimethoxysilane to graphene oxide and its application in copper removal. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* **75**, 2403–2411 (2017).
- 122. Zheng, H. *et al.* Investigation of the adsorption mechanisms of Pb(II) and 1-naphthol by β -cyclodextrin modified graphene oxide nanosheets from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **530**, 154–162 (2018).
- 123. Wang, C. *et al.* β-Cyclodextrin modified graphene oxide–magnetic nanocomposite for targeted delivery and pH-sensitive release of stereoisomeric anti-cancer drugs. *RSC Adv.* **5**, 89299–89308 (2015).
- 124. Zhang, H., Gao, S., Shang, N., Wang, C. & Wang, Z. Copper ferrite–graphene hybrid: a highly efficient magnetic catalyst for chemoselective reduction of nitroarenes. *RSC Adv.* **4**, 31328–31332 (2014).
- 125. Kumar, A., Rout, L., Achary, L. S. K., Dhaka, R. S. & Dash, P. Greener Route for Synthesis of aryl and alkyl-14H-dibenzo [a.j] xanthenes using Graphene Oxide-Copper Ferrite Nanocomposite as a Recyclable Heterogeneous Catalyst. *Sci. Rep.* 7, (2017).

- 126. Liu, J., Liu, G. & Liu, W. Preparation of water-soluble β-cyclodextrin/poly(acrylic acid)/graphene oxide nanocomposites as new adsorbents to remove cationic dyes from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 257, 299–308 (2014).
- 127. Tan, P. & Hu, Y. Improved synthesis of graphene/β-cyclodextrin composite for highly efficient dye adsorption and removal. J. Mol. Liq. 242, 181–189 (2017).
- 128. Fu, L., Lai, G. & Yu, A. Preparation of β-cyclodextrin functionalized reduced graphene oxide: application for electrochemical determination of paracetamol. *RSC Adv.* **5**, 76973–76978 (2015).
- 129. Lin, C., Fan, B., Zhang, J. X., Yang, X. & Zhang, H. Study on lead ion wastewater treatment of selfassembled film. *Desalination Water Treat.* **57**, 21627–21633 (2016).

<u>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</u>

Ι. Προσωπικά Στοιχεία:

Ονοματεπώνυμο: Αδαμαντία Ζούρου

Ημερομηνία γέννησης: 27/09/1992

Τόπος γέννησης: Αθήνα

Επικοινωνία: adamantia_zourou@outlook.com.gr

II. Εκπαίδευση:

- 2016-τώρα: Μεταπτυχιακή φοιτήτρια του Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
 Μεταπτυχιακή Εργασία: «Παρασκευή και μελέτη νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου για περιβαλλοντικές εφαρμογές»
- 2010–2015: Πτυχίο Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών (Βαθμός: 7.46)
 Πτυχιακή Εργασία: «Αμινοπαράγωγα νανοδομών άνθρακα»

ΙΙΙ. Συμμετοχή σε συνέδρια:

 <u>A. Zourou</u>, N. Adamopoulos, K. Kordatos, "Synthesis of copper ferrite and β-cyclodextrin graphene-based nanohybrids via hydrothermal and solvothermal methods", 7th International Conference "Micro & Nano 2018" Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 5-7 November 2018.

ΙΥ. Ερευνητικό Ενδιαφέρον:

 Χημική τροποποίηση νανοδομών άνθρακα και μελέτη αυτών με σκοπό την καλύτερη αξιοποίησή τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές (water treatment, κλπ.).

V. Ξένες γλώσσες:

• Αγγλικά (B2, University of Michigan)

VI. Γνώσεις Υπολογιστών:

- Άριστη χρήση MS Office (Excel, Word, Power Point)
- Άριστη χρήση λογισμικού Origin
- Καλή χρήση γλώσσας προγραμματισμού FORTRAN