



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΟ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑ 1

**«Σύνθεση και χρήση μαγνητικών νανοϋβριδικών υλικών
οξειδίου του γραφενίου για την απομάκρυνση οργανικών
ρύπων - χρωστικών από υδατικά διαλύματα»**

ΦΑΙΔΩΝ ΑΥΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ξεκινώντας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Κωνσταντίνο Κορδάτο για την δυνατότητα που μου έδωσε να αναλάβω και να εκτελέσω την παρούσα πτυχιακή εργασία. Οι συμβουλές και η υποστήριξή του τόσο εργαστηριακά όσο και για την συγγραφή της εργασίας ήταν σημαντικές ώστε όλα να πραγματοποιηθούν ομαλά και σωστά. Συνεχίζοντας, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους υποψήφιους διδάκτορες, Νίκο Αδαμόπουλο και Αδαμαντία Ζούρου που με τις συμβουλές τους και τη βοήθειά τους μπόρεσα να εκτελέσω επιτυχώς την εργαστηριακή διαδικασία, κατανοώντας καλύτερα το κάθε βήμα. Επιπλέον η βοήθειά τους ήταν σημαντική και στην συγγραφή της εργασίας, ενώ τους ευχαριστώ και για τις μετρήσεις FTIR και φασματομετρίας UV/Vis που πραγματοποίησαν. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη για τις μετρήσεις Raman και XRD με τον Νίκο, που πραγματοποίησε, οι οποίες ήταν πολύ σημαντικές για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Ευχαριστώ και πάλι τον κ.Κορδάτο για την συμβολή του ώστε να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις SEM, TEM και EDS στο Pennsylvania Nanofabrication Lab, αλλά και οι μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου στο HYSORB Lab του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» από τον Χρήστο Ταμπαξή, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την συμπαράστασή τους στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας αλλά και καθ'όλη την διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών.

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract	5
Κεφάλαιο 1. Άνθρακας (Carbon)	6
1.1 Εισαγωγή στον άνθρακα και στις ενώσεις του	6
1.2. Υβριδισμός του άνθρακα.....	7
1.3. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....	10
1.4. Γραφένιο	18
1.5.Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου.....	22
Κεφάλαιο 2. Οξειδίο του γραφενίου (Graphene oxide-GO)	25
2.1. Δομή και ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου	25
2.2. Μέθοδοι σύνθεσης οξειδίου του γραφενίου	33
Κεφάλαιο 3. Φερριτές:Χαρακτηριστικά, είδη και εφαρμογές	35
Κεφάλαιο 4. Υβριδικά Υλικά	38
4.1.Εισαγωγή και είδη υβριδικών υλικών γραφενίου	38
4.2.Νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου-φερριτών.....	40
Κεφάλαιο 5. Υδροθερμική Μέθοδος (Hydrothermal technique)	44
Κεφάλαιο 6. Σύνθεση Νανοϋβριδικού Υλικού MgFe₂O₄-GO	47
6.1. Πειραματική Διαδικασία	47
6.2. Δράση των διαφόρων ουσιών στην σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού.....	49
Κεφάλαιο 7. Μεθόδοι χαρακτηρισμού των νανοϋβριδικών υλικών MgFe₂O₄-GO και πειράματα προσρόφησης χρωστικής από υδατικό διάλυμα	51
7.1.Περίθλαση ακτινών Χ (X-ray diffraction spectroscopy-XRD)	51
7.2.Φασματομετρία υπέρυθρου (Infrared spectroscopy)	54
7.3.Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	58
7.4.Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy-SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)	61
7.5.Ποροσιμετρία αζώτου (N ₂ porosimetry)	67
7.6.Προσρόφηση χρωστικής από τα δείγματα MgFe ₂ O ₄ -GO	69
Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	73
8.1. Συμπεράσματα	73
8.2. Προτάσεις για μελλοντική εργασία	75
Βιβλιογραφία	77

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γραφένιο αποτελεί την πιο πρόσφατη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα (ανακαλήφθηκε το 2004), με εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και πολλές πιθανές εφαρμογές, ώστε να θεωρείται σήμερα ένα πολύ αξιοσημείωτο υλικό. Πρόκειται για ένα 2-D πλέγμα πάχους 1 μόνο ατόμου άνθρακα με τους άνθρακες σε sp^2 υβριδισμό και εξαγωνική διάταξη, θεωρούμενο ως η «μητέρα» όλων των γραφιτικών δομών. Η συγκεκριμένη δομή δίνει εκπληκτικές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες στο γραφένιο και η χρήση του να προσφέρει νέα ενισχυμένα χαρακτηριστικά στα σημερινά πεδία. Το οξειδίο του γραφενίου (GO) είναι ένα παράγωγο του γραφενίου, δημιουργούμενο από την εισαγωγή διαφόρων οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων όπως υδροξυλ-ομάδες (-OH), καρβοξυλ-ομάδες (-COOH) και εποξυ-ομάδες (-C-O-C-) στην επιφάνεια του γραφενίου. Η εισαγωγή αυτών των ομάδων αλλάζει το μεγαλύτερο μέρος των sp^2 υβριδισμών σε sp^3 , υποβαθμίζοντας έτσι τις πολύ καλές ιδιότητες του γραφενίου, ωστόσο είναι ένα υλικό με δικά του ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Σημαντικό πλεονέκτημα του GO είναι η υδροφιλικότητά του λόγω των ομάδων οξυγόνου, επιτρέποντας έτσι την καλή διασπορά του στο νερό και τον εύκολο χειρισμό του για διάφορες εφαρμογές.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στην σύνθεση μαγνητικών νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου με στόχο την χρήση τους για απομάκρυνση ρύπων ή χρωστικών από το νερό. Ο συνδιασμός της καλής διασποράς και προσρόφησης ουσιών του GO, με τα μαγνητικά νανοσωματίδια (φερρίτης $MgFe_2O_4$), επιτρέπει τη χρήση του υλικού με εύκολη απομάκρυνση του, μέσω εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, από το νερό. Η σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού $MgFe_2O_4$ -GO έγινε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στους $200^\circ C$ για 12h με τη χρήση αιθυλενογλυκόλης. Μέσω της αλλαγής των ποσοτήτων των πρόδρομων ενώσεων (άλατα $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), έγινε μια εκτίμηση της μεταβολής των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της ικανότητας προσρόφησης χρωστικής των νανοϋβριδικών υλικών. Τέλος πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών μέσω των μεθόδων XRD, FTIR, Raman, SEM, TEM, EDS και ποροσιμετρίας N_2 , ενώ έγιναν πειράματα προσρόφησης της χρωστικής congo red από υδατικό διάλυμα.

ABSTRACT

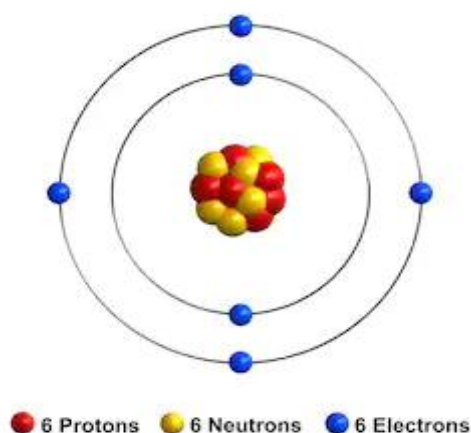
Graphene is the most recent allotropic form of carbon (discovered in 2004), with extraordinary physicochemical properties and many possible applications, so that it is considered today a very remarkable material. It is a one carbon atom thick 2-D lattice with carbons in sp^2 hybridization and hexagonal arrangement, considered as the “mother” of all graphitic forms. This particular form gives amazing electrical, mechanical and thermal properties to graphene and its use delivers new enhanced characteristics in today’s fields. Graphene oxide (GO) is a derivative of graphene, created by the introduction of several oxygen functional groups such as hydroxyls (-OH), carboxylic acids (-COOH) and epoxides (-C-O-C-) in graphene’s surface. This introduction changes most of sp^2 hybridizations to sp^3 , therefore degrading the great properties of graphene, however this material has its own noticeable characteristics. An important advantage of GO is its hydrophilicity due to oxygen functional groups, which allows for good dispersibility in water and easy control for several applications.

This particular thesis focuses on the synthesis of graphene oxide-based magnetic nanohybrids with goal to be used for removal of pollutants and dyes from water. The combination of good dispersibility and adsorption of substances of GO, together with magnetic nanoparticles ($MgFe_2O_4$ ferrite), allows the use of the nanohybrid with easy removal, through external magnetic field, from water. The nanohybrid material $MgFe_2O_4$ -GO was synthesized via solvothermal method in $200^\circ C$ for 12h with the use of ethylene glycol. By altering the amounts of the precursors ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ salts), an estimate was made about the change in physicochemical properties and the dye adsorption ability of the nanohybrids. Finally, the above nanohybrid materials were characterized by XRD, FTIR, Raman, SEM, TEM, EDS and N_2 porosimetry, while adsorption experiments were made using congo red dye in aqueous solution.

Κεφάλαιο 1. Άνθρακας (Carbon)

1.1 Εισαγωγή στον άνθρακα και στις ενώσεις του

Ο άνθρακας είναι ένα χημικό στοιχείο το οποίο συμβολίζεται με C(Carbon), έχει ατομικό αριθμό 6, ανήκει στη 2^η περίοδο και 14^η ομάδα του περιοδικού πίνακα και η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι $1s^2 2s^2 2p^2$.^{1,2} Η ονομασία του προέρχεται από τη λατινική λέξη carbo και τη γαλλική charbon που σημαίνουν κάρβουνο. Είναι το 4^ο πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα στο σύμπαν και 2^ο στον ανθρώπινο οργανισμό.^{1}



Σχήμα 1.1.1. Το άτομο του άνθρακα που περιέχει 6 πρωτόνια και 6 νετρόνια στον πυρήνα και 6 ηλεκτρόνια τοποθετημένα σε στοιβάδες.^{3}

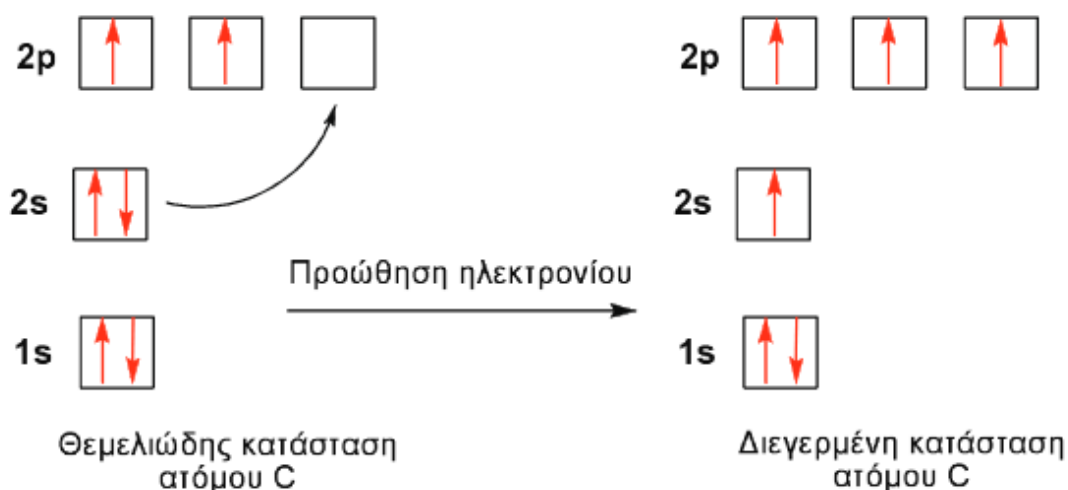
Το στοιχείο αυτό είναι ένα πολύ βασικό στοιχείο για τη ζωή καθώς έχει σημαντικότατο ρόλο για τους ίδιους τους οργανισμούς καθώς παρευρίσκεται στις πρωτεΐνες, στους μύες κλπ., αλλά και λόγω της παρουσίας του σε υλικά για χρήση προς όφελος του ανθρώπου (τροφές, ξύλο, φάρμακα κ.α). Ήδη από την προϊστορική εποχή το ξύλο, που αποτελείται κυρίως από άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε για παραγωγή θερμότητας για ζεστασιά και για μαγείρεμα.^{2,4} Η θέση του στον περιοδικό πίνακα και η ικανότητά του να δημιουργεί σταθερές ενώσεις με περισσότερο ηλεκτροθετικά ή ηλεκτραρνητικά στοιχεία και αντιδραστήρια του δίνει κεντρική σημασία.^{4}

Η σημασία του άνθρακα σε σχέση με υπόλοιπα στοιχεία έγκειται στο ότι τα άτομα του μπορούν να σχηματίζουν δεσμούς μεταξύ τους, επιμήκεις αλυσιδωτούς και δακτυλίου, δημιουργώντας μια τεράστια ποικιλία ενώσεων, οι οποίες ορίζουν την έννοια της οργανικής χημείας, από λίγα άτομα άνθρακα όπως το μόριο του μεθανίου έως τη γενετική πληροφορία του οργανισμού μας δηλαδή το DNA με δισεκατομμύρια μόρια.^{2}

1.2. Υβριδισμός του άνθρακα

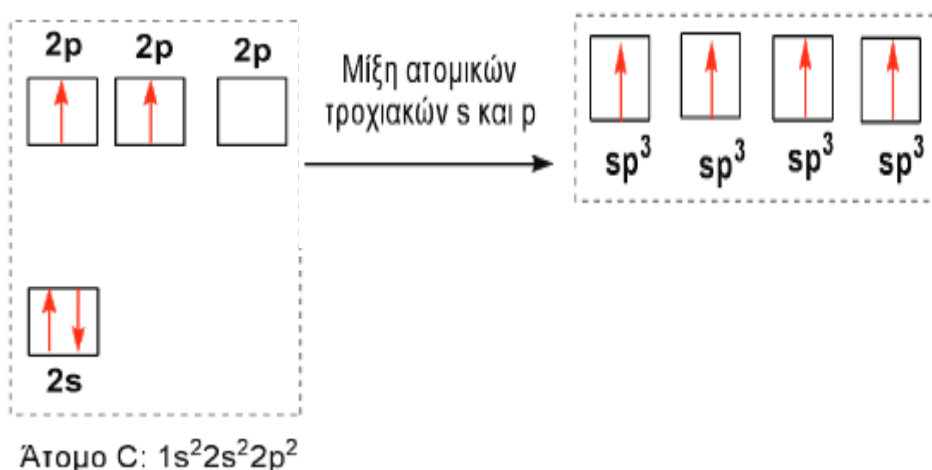
Εξετάζοντας πιο συγκεκριμένα τη μοναδική ικανότητα των ατόμων του C να δημιουργούν την τεράστια ποικιλία ενώσεων με άλλα άτομα C ή/και άλλα χημικά στοιχεία παρατηρείται η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^2$. Σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους το στοιχείο αυτό φαίνεται ως δισθενές καθώς διαθέτει 2 μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα και το τροχιακό 2p. Όμως στις ενώσεις του ο C είναι ένα τετρασθενές στοιχείο όπως είχε διατυπωθεί ξεχωριστά από τους August Kekulé και Archibald Couper το 1858, δηλαδή κάθε άτομο C δημιουργεί 4 δεσμούς με άλλα στοιχεία.^{2,5}

Επομένως η θεωρία του δεσμού σθένους αδυνατεί να εξηγήσει τον άνθρακα ως τετρασθενές και η απάντηση έρχεται από τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών. Λόγω του ότι υπάρχει μικρή ενεργειακή διαφορά μεταξύ του 2s και του 2p τροχιακού του ατόμου του C, μπορεί να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από το 2s και να μεταπηδήσει στο 2p τροχιακό δημιουργώντας μια διεγερμένη κατάσταση με 4 μονήρη ηλεκτρόνια στον C.^{5}



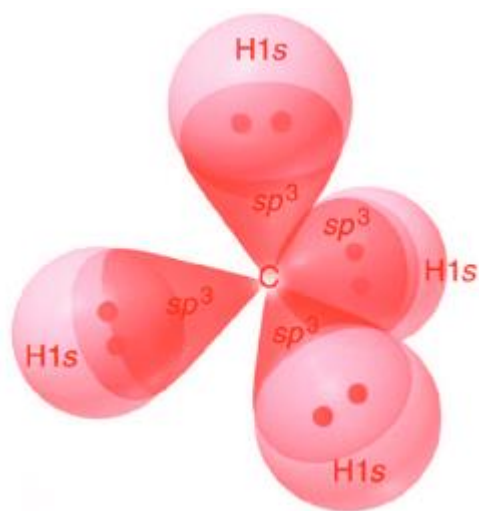
Σχήμα 1.2.1. Ο μηχανισμός προώθησης ενός ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό του C και η τελική διεγερμένη κατάσταση.^{5}

Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται υβριδικά τροχιακά που προέρχονται από τη μίξη των τροχιακών s και p, τα οποία είναι ισότιμα όπως έχει αποδειχθεί πειραματικά και δικαιολογούν το σχηματισμό 4 δεσμών γύρω από το άτομο του C. Ανάλογα με τον αριθμό των τροχιακών που συγχωνεύονται ορίζονται και τα διάφορα είδη υβριδισμών δηλαδή υβριδισμός sp^3 , sp^2 ή sp και τα οποία προέρχονται αντίστοιχα από τη συγχώνευση του 1 s με 3 p τροχιακά, 1 s με 2 p τροχιακά ή 1 s με 1 p τροχιακό.^{5}



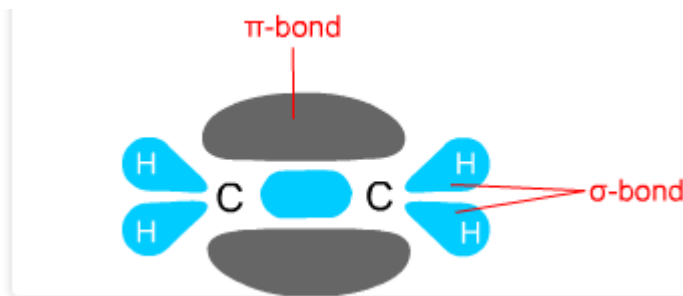
Σχήμα 1.2.2. Μίξη του s τροχιακού με τα 3 p αφού πρώτα διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από το 2s και πάει στο 2p και το τελικό αποτέλεσμα με τη δημιουργία 4 ισότιμων sp^3 υβριδικών τροχιακών στον C.^{5}

Παράδειγμα του sp^3 υβριδισμού είναι το μόριο του μεθανίου(CH_4) το οποίο έχει τετραεδρική διάταξη στο χώρο. Κάθε sp^3 υβριδικό τροχιακό του ατόμου του C επικαλύπτεται με το $1s$ τροχιακό του κάθε ατόμου H και έτσι σχηματίζονται οι 4 σ δεσμοί (μετωπική κάλυψη τροχιακών) C-H, που είναι ομοιοπολικοί δεσμοί διότι σχηματίζονται από αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων από τα άτομα.^{4,5} (Σχήμα 1.2.3.)



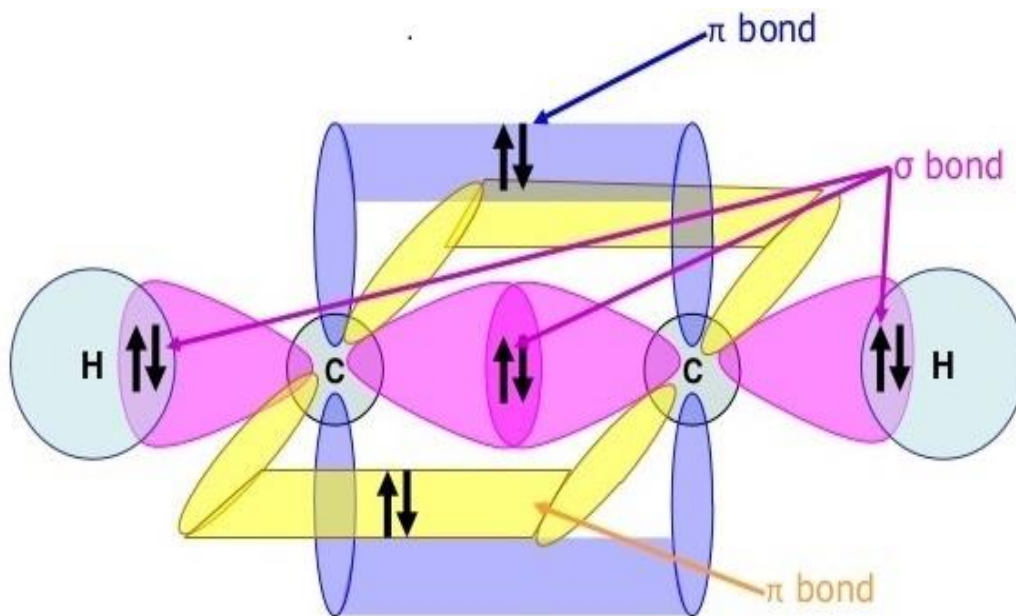
Σχήμα 1.2.3 Το μόριο του μεθανίου(CH_4) στο οποίο παρατηρείται η αλληλεπικάλυψη των υβριδικών τροχιακών του C με τα $1s$ τροχιακά των ατόμων H.^{5}

Παράδειγμα sp^2 υβριδισμού πάλι από το άτομο του C είναι το μόριο του αιθενίου(C_2H_4) όπου 3 υβριδικά τροχιακά sp^2 του ενός C(συγχώνευση του 2s με 2 2p τροχιακά) σε επίπεδη διάταξη γωνίας 120° επικαλύπτονται με 2 τροχιακά $1s$ ατόμων H και με 1 υβριδισμένο sp^2 τροχιακό του άλλου ατόμου C σχηματίζοντας σ δεσμούς, ενώ το μη υβριδισμένο τροχιακό 2p του C κάνει πλευρική επικάλυψη με το αντίστοιχο του άλλου C και σχηματίζεται π δεσμός. Έτσι οι 2 C συνδέονται με διπλό δεσμό όπου ο ένας είναι σ και ο άλλος π .^{5,6}



Σχήμα 1.2.4. Το μόριο του αιθινίου στο οποίο διακρίνονται ο π δεσμός μεταξύ των C και οι υπόλοιποι που είναι σ.^{6}

Τέλος ο sp υβριδισμός για το άτομο του C μπορεί να παρατηρηθεί στο μόριο του αιθινίου (C_2H_2). Στο μόριο αυτό τα 2 υβριδισμένα τροχιακά sp σε γραμμική διάταξη και γωνία 180° επικαλύπτονται με 1 τροχιακό 1s του ατόμου του H και 1 υβριδισμένο τροχιακό 2p από το άλλο άτομο C με σχηματισμό σ δεσμού. Τα 2 μη υβριδισμένα τροχιακά 2p του C κάνουν πλευρική επικάλυψη (π δεσμός) με τα αντίστοιχα του άλλου ατόμου C και σχηματίζονται 2 π δεσμοί. Συνολικά οι 2 άνθρακες συνδέονται με τριπλό δεσμό όπου αποτελείται από 1 σ και 2 π δεσμούς.^{5,6}



Σχήμα 1.2.5. Αναπαράσταση των τροχιακών και των δεσμών που υφίστανται στο μόριο του αιθινίου (C_2H_2).^{7}

1.3. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Ο άνθρακας λόγω του σθένους του και της δυνατότητας του για υβριδισμούς όλων των ειδών, έχει πολλές αλλοτροπικές μορφές πολλές από τις οποίες ανακαλύφθηκαν μόλις τις τελευταίες δεκαετίες.^{8} Οι δύο πιο γνωστές μορφές του, που είναι και αυτές που απαντώνται στη φύση, είναι το διαμάντι και ο γραφίτης. Ωστόσο το 1985 με την ανακάλυψη των φουλερενίων και ύστερα έχουν βρεθεί και άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, εξαιρετικής επιστημονικής και τεχνολογικής σημασίας που θα εξεταστούν παρακάτω.^{9}

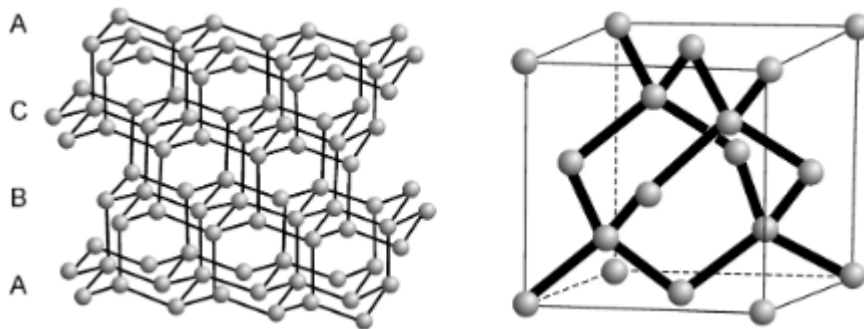
Διαμάντι



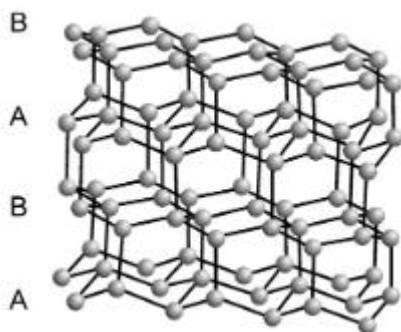
Εικόνα 1.3.1. Επεξεργασμένο διαμάντι με την ιδιαίτερη λαμπρότητα και κρυσταλλικότητα του.^{10}

Το διαμάντι προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις διαφανές και αδάμας και είναι γνωστό από πολύ παλιά με πρώτη ανακάλυψη να αναφέρεται περί του 4000π.Χ στην Ινδία. Η δομή του αποτελείται από άτομα άνθρακα σε sp^3 υβριδισμό όπου το κάθε ένα συνδέεται με άλλα 4 και σχηματίζονται τετράεδρα. Οι δεσμοί των ατόμων έχουν μήκος $1,5445\text{\AA}$. Η κρυσταλλική δομή του συνηθέστερου τύπου διαμαντιού είναι κυβική εδρωκεντρωμένη (FCC) με 8 άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα και σταθερά πλέγματος $3,5668\text{\AA}$ (Σχήμα 1.3.1.).^{4}

Ένας άλλος τύπος διαμαντιού είναι ο εξαγωνικός (Σχήμα 1.3.2.) ο οποίος είναι εξαιρετικά σπάνιος στη φύση και πρωτοανακαλύφθηκε στην Αριζόνα μέσα σε μετεωρίτη το 1967. Οι άνθρακες είναι πάλι σε sp^3 υβριδισμό και σχηματίζονται τετράεδρα με αλλαγές στη μοναδιαία κυψελίδα όπου αποτελείται από 4 άτομα και οι παράμετροι πλέγματος είναι $a_0=2,52\text{\AA}$ και $c_0=4,12\text{\AA}$.^{4}



Σχήμα 1.3.1. Η δομή του πλέγματος του κυβικού τύπου διαμαντιού και η μοναδιαία του κυψελίδα.^{4}



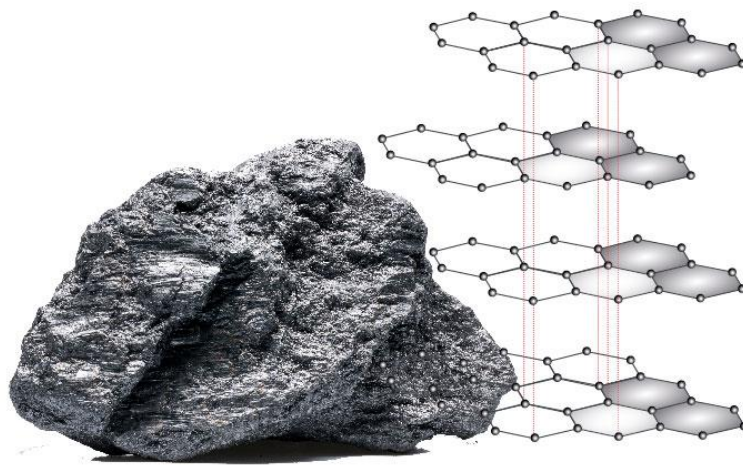
Σχήμα 1.3.2. Η δομή του πλέγματος του εξαγωνικού τύπου διαμαντιού.^{4}

Στις ιδιότητες του διαμαντιού σημειώνονται αυτές της υψηλής σκληρότητας εφόσον αποτελεί το πιο σκληρό φυσικό υλικό με τιμή 10 στην κλίμακα Mohs λόγω των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μορφής sp^3 των ατόμων άνθρακα, υψηλής χημικής αδράνειας και αντίστασης στην προσβολή από διαβρωτικά μέσα, υψηλής θερμικής αγωγιμότητας της τάξεως των $2000W/m/K$, της συμπεριφοράς ως ηλεκτρικός μονωτής (10^{11} με $10^{14} \Omega \cdot m$), της οπτικής διαφάνειας στην ορατή και υπέρυθη περιοχή και του υψηλού δείκτη διάθλασης.^{1,11}

Οι εφαρμογές του διαμαντιού είναι ως υψηλής αξίας πολύτιμος λίθος και κόσμημα λόγω της λαμπρότητας, διαφάνειας και κρυσταλλικότητας του, σε βιομηχανικά τρυπάνια και πριόνια με αιχμή από διαμάντι, ως εργαλείο λείανσης και κοπής λόγω της εξαιρετικής του σκληρότητας και αντοχής στην φθορά και την τριβή.^{1,11}

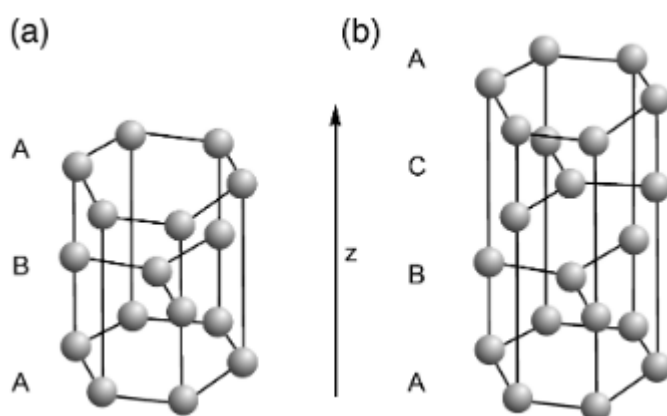
Γραφίτης

Η δομή του γραφίτη ερμηνεύτηκε επακριβώς το 1917 από τους Debye, Scherrer, Grimm, Otto και Bernal. Πρόκειται για φύλλα γραφενίου τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο στη z-διεύθυνση συγκρατούμενα από ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Στο κάθε φύλλο γραφενίου ο κάθε άνθρακας, σε sp^2 υβριδισμό, συνδέεται με άλλους 3 με δεσμούς σ και σχηματίζονται εξάγωνα οπότε και δημιουργείται τελικώς ένα διδιάστατο πλέγμα (φύλλο) (Εικόνα 1.3.2). Η απόσταση των ατόμων άνθρακα στο κάθε πλέγμα-φύλλο είναι $1,415A^\circ$, ενώ αυτή μεταξύ των φύλλων που συνδέονται ασθενώς με van der Waals δυνάμεις είναι $3,354A^\circ$.^{4}



Εικόνα 1.3.2. Κομμάτι γραφίτη και η δόμησή του σε εξαγωγικά παράλληλα πλέγματα.^{12}

Οι 2 τύποι γραφίτη που υπάρχουν είναι ο εξαγωγικός ή α-γραφίτης και ο ρομβοεδρικός β-γραφίτης. Στον εξαγωγικό ακολουθείται η διάταξη ABAB όπου τα άτομα του φύλλου B είναι πάνω από τα κέντρα των εξαγώνων του A, ενώ στον ρομβοεδρικό η διάταξη που ακολουθείται είναι ABCABC και η μοναδιαία κυψελίδα είναι μεγαλύτερη από τον εξαγωγικό όμως και οι 2 περιλαμβάνουν 4 άτομα άνθρακα.^{4}



Σχήμα 1.3.3. Η διάταξη των πλεγμάτων(στρώσεων) στον (a)εξαγωγικό και (b)ρομβοεδρικό γραφίτη.^{4}

Το ηλεκτρόνιο του κάθε άνθρακα που δεν συμμετέχει στον υβριδισμό αλληλεπιδρά με αντίστοιχα ηλεκτρόνια του άλλου φύλλου, οπότε και δημιουργείται ένα απεντοπισμένο νέφος «π» ηλεκτρονίων που εκτείνεται σε όλο το φύλλο. Η δόμηση του γραφίτη και οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις τον καθιστούν ένα πολύ

ανισοτροπικό υλικό, όπου οι ιδιότητές του εξαρτώνται ανάλογα με τη διεύθυνση (παράλληλη ή κάθετη στα φύλλα) που εξετάζεται. Για παράδειγμα η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε διεύθυνση παράλληλη των φύλλων είναι 3 τάξεις μεγέθους πιο πάνω από ότι σε διεύθυνση κάθετη, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες και αντοχές είναι υπερβολικά μεγαλύτερες στην παράλληλη διεύθυνση σε σχέση με την κάθετη όπου η αντοχή είναι μόνο από τις ασθενείς δυνάμεις van der Waals.^{4,11}

Εφαρμογές γραφίτη

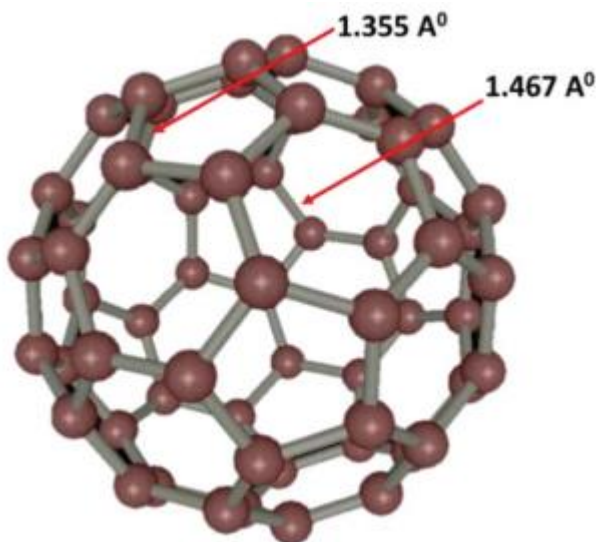
Οι πολύ καλές ιδιότητες του γραφίτη όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα (τάξεως 10^5 $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ στην παράλληλη διεύθυνση), υψηλή χημική σταθερότητα, καλές μηχανικές αντοχές (αντοχή 2,5GPa στην παράλληλη διεύθυνση), υψηλή αντίσταση στα θερμικά σοκ και η υψηλή απορροφητικότητα των αερίων, τον καθιστούν ικανό για μια πληθώρα εφαρμογών. Εφαρμογές ως λιπαντικό (εύκολη ολίσθηση των φύλλων το ένα μετά το άλλο), σε μολύβια όπου ήταν και η κύρια χρήση στον παρελθόν (π.χ. γραφή με αιθάλη), ως ηλεκτρόδιο (άνοδος, κάθοδος), σε χωνευτήρια μεταλλουργίας και δοχεία χημικών αντιδραστήρων, σε βαλβίδες και έδρανα, όπως και χρήσεις σε ακροφύσια πυραύλων και σε δομικά και λειτουργικά στοιχεία για χρήση πυρηνικής ενέργειας.^{11,13}

Άμορφος άνθρακας

Μία ενδιαμέση κατάσταση από το διαμάντι και το γραφίτη είναι ο άμορφος άνθρακας (a-C) όπου δεν έχει κρυσταλλική δομή και συνήθως υλικά είναι το κάρβουνο, η αιθάλη, ο υαλώδης άνθρακας κ.α. Καθώς ο άνθρακας αυτός είναι μια μετασταθής κατάσταση των άλλων αλλοτροπικών μορφών, κάποια άτομα βρίσκονται ως sp^2 υβριδισμένα, ενώ άλλα ως sp^3 . Σημαντικός παράμετρος για τον a-C είναι ο λόγος $sp^2:sp^3$, όπου εντοπίζεται κυρίως με NMR και XANES. Όσο πιο πολύ sp^3 υβριδισμούς έχει τόσο προσμοιάζει τη δομή του διαμαντιού και ονομάζεται diamond like carbon (DLC) ή tetrahedral amorphous carbon (ta-C), διαφορετικά είναι πιο κοντά στη γραφιτική δομή (graphitic like) και είναι sp^2 a-C.^{14,15}

Φουλερένια

Τα φουλερένια πρωτοανακαλύφθηκαν το 1985 από τον Kroto et al. μέσω εξάχνωσης γραφίτη με χρήση laser σε ατμόσφαιρα ηλίου. Το είδος φουλερενίου που ανακαλύφθηκε είναι το C_{60} , όπως έδειξε η ανάλυση με φασματογράφο μάζας (MS) που επιβεβαίωσε την ύπαρξη C_{60} όπως και C_{70} .^{8} Το C_{60} αποτελείται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα ατόμων άνθρακα που έχουν διαταχθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν μια σφαιρική κλειστή δομή όμοια με αυτή μιας μπάλας ποδοσφαίρου (Σχήμα 1.3.4.). Η διάμετρος της μπάλας είναι περίπου 1nm και επομένως η αλλοτροπική αυτή μορφή άνθρακα είναι στη νανοκλίμακα εφόσον τουλάχιστον μία διάσταση του υλικού (συγκεκριμένα εδώ όλες οι διαστάσεις) είναι κάτω από το όριο των 100nm και το υλικό αυτό είναι ένα 0D νανοϋλικό. Τα σφαιρικά φουλερένια C_{60} ονομάζονται μπακμίνστερ-φουλερένια ή buckyballs προς τιμήν του R. Buckminster Fuller που ανακάλυψε το γεωδαισικό δομό.^{8,11}



Σχήμα 1.3.4.Η δομή του φουλερενίου C₆₀(buckyball)^{8}

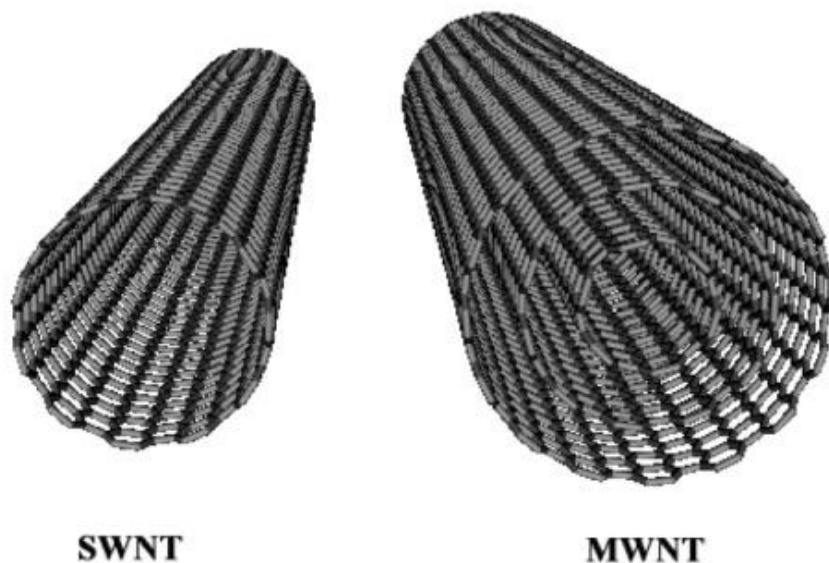
Ύστερα από την εργαστηριακή σύνθεση του C₆₀, η δομή βρέθηκε και στη φύση όπως σε πέτρες αλλά και στο διάστημα, όπως παρατήρησε η NASA το 2010 σε ένα σύννεφο κοσμικής σκόνης φύρω από ένα άστρο, 6500 έτη φωτός μακριά.^{1,8} Στο φουλερένιο C₆₀ οι άνθρακες είναι σε sp² υβριδισμό και οι δεσμοί στα εξάγωνα είναι μικρότεροι σε μήκος από αυτούς των πενταγώνων (1,335Å και 1,467Å αντίστοιχα), με τους πιο κοντούς δεσμούς να μην είναι καθαρά διπλοί δεσμοί αλλά να επιδεικνύουν χαρακτήρα διπλού δεσμού και τους πιο μακρούς δεσμούς (των πενταγώνων) να επιδεικνύουν χαρακτήρα απλού. Αυτό έχει σχέση με την κατανομή του δικτύου των τροχιακών και την αλληλεπίδραση τους στην κλειστή αυτή δομή.^{8} Οι μονάδες C₆₀ στοιβάζονται με τρόπο που δημιουργείται μια εδροκεντρωμένη κυβική διάταξη με ονομασία φουλερίτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός του σφαιρικού φουλερίτη C₆₀ υπάρχουν και οι ελλειψοειδείς (διαπλάτυνση του C₆₀ με περισσότερα εξάγωνα και ίδια πεντάγωνα) C₇₀, C₇₂, C₇₆ και C₈₄, όπως και άλλοι πολύ μεγαλύτεροι (C₅₄₀), όπου επίσης έχουν παρατηρηθεί στη φύση εκτός της εργαστηριακής σύνθεσης.^{1,11}

Εφαρμογές φουλερενίων

Τα φουλερένια λόγω τις ιδιαίτερης δομής τους και των ιδιοτήτων τους, όπως για παράδειγμα τη σκληρότητα των buckyballs που είναι μεγαλύτερη του διαμαντιού, μπορούν και αναμένεται να βρουν χρήση σε μια πληθώρα εφαρμογών. Ορισμένες από αυτές είναι ως αντιοξειδωτικά, ως φορείς drug delivery λόγω πιθανής δέσμευσης ουσίας μέσα ή γύρω από τη μπάλα, ως καταλύτες, σε οργανικές ηλιακές κυψέλες, σε μπαταρίες, σε υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας, ως μοριακοί μαγνήτες και ως πολυμερικό ενισχυτικό πρόσθετο (filler) για ενίσχυση της μηχανικής αντοχής.^{1,11}

Νανοσωλήνες άνθρακα

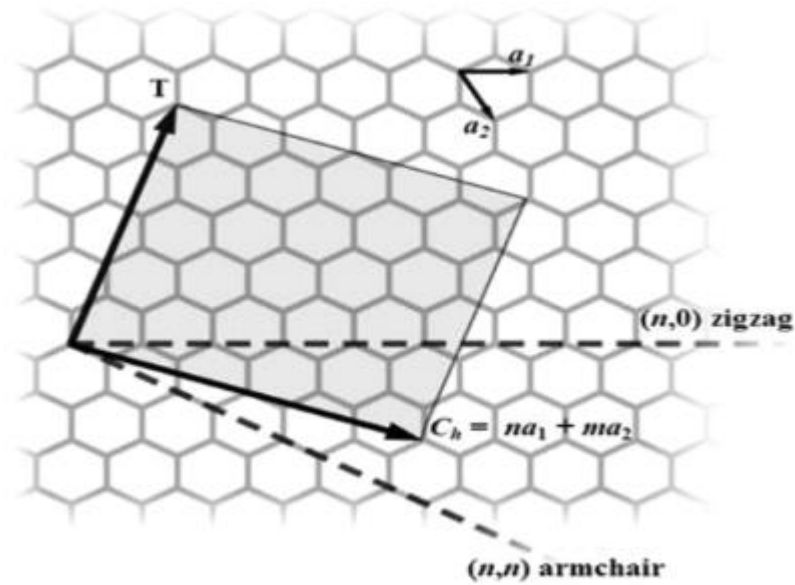
Η αλλοτροπική αυτή μορφή άνθρακα ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Sumjo Iijima και πρόκειται για μια δομή που δημιουργείται όταν φύλλα γραφίτη τυλιχθούν έτσι ώστε να σχηματιστεί κυλινδρικός σωλήνας. Αν τυλιχθεί ένα μόνο φύλλο γραφίτη (γραφένιο) τότε παίρνονται νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (single walled carbon nanotubes ή SWCNTs), ενώ αν τυλιχθούν 2 ή περισσότερα φύλλα παίρνονται οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (multiple walled carbon nanotubes ή MWCNTs) όπου αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους (Εικόνα 1.3).^{8,11}



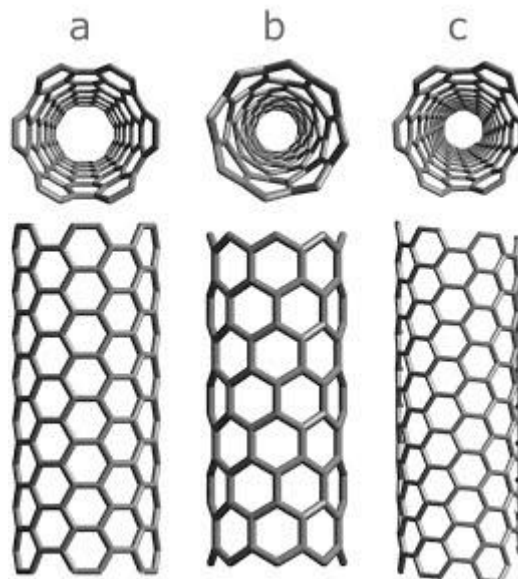
Εικόνα 1.3.5. Νανοσωλήνες που δημιουργούνται με τύλιγμα φύλλων γραφίτη. Αριστερά: απλού τοιχώματος, Δεξιά: πολλαπλών τοιχωμάτων^{16}

Εφόσον πρόκειται για γραφίτη που έχει τυλιχθεί, οι άνθρακες είναι σε sp^2 υβριδισμό με εξαγωνική γεωμετρία ενώ ιδιαίτερο στοιχείο των νανοσωλήνων, είναι ότι η διάμετρός τους είναι λίγα νανόμετρα (nm) και το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μικρόμετρα (μm) ακόμα και τα χιλιοστόμετρα (mm), έχοντας έτσι τεράστιο λόγο μήκους προς διάμετρο (aspect ratio).^{1,8} Λόγω της τιμής της διαμέτρου τους που είναι $<100nm$, τα υλικά αυτά είναι στην νανοκλίμακα και ορίζονται ως νανοϋλικά 1D.

Οι νανοσωλήνες διαφοροποιούνται ως προς τα είδη και τις ιδιότητές τους λόγω διαφοράς στον τρόπο τυλίγματος του γραφίτη και τον αριθμό των τοιχωμάτων. Στο εξαγωνικό πλέγμα ενός φύλλου γραφίτη ορίζονται το διάνυσμα T και το χειρόμορφο διάνυσμα $C_n = n\alpha_1 + m\alpha_2$, όπου α_1, α_2 μοναδιαία διανύσματα και n, m ακέραιοι συντελεστές (Σχήμα 1.3.6.). Η γωνία μεταξύ του C_n . Η γωνία μεταξύ του C_n και του α_1 είναι η χειρόμορφη γωνία θ (chiral angle). Ανάλογα με τις τιμές των n και m ορίζονται τα διάφορα είδη CNTs, όπου αν $n=m$ τότε ο CNT είναι τύπου armchair ($\theta=30^\circ$), αν $n=0$ ή $m=0$ είναι τύπου zig-zag ($\theta=0^\circ$), ενώ αν $n \neq m$ τότε είναι τύπου chiral και $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (Σχήμα 1.3.7).^{17}



Σχήμα 1.3.6. Το εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου και τα διανύσματα C_h, a_1, a_2 και T .^{17}



Σχήμα 1.3.7 Αναπαράσταση των διαφορών ειδών νανοσωλήνων: a) armchair, b) zig-zag και c) chiral.^{18}

Εφαρμογές νανοσωλήνων

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες και για αυτό μελετώνται συνεχώς τις 2 τελευταίες δεκαετίες ώστε μέσα από τους τρόπους σύνθεσης τους όπως εξάχνωση ράβδων άνθρακα με χρήση ηλεκτρικού τόξου(arc-

discharge method), διάσπαση άνθρακα με χρήση laser (laser ablation method) και χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition method), να ελεγχθούν και να εξελιχθούν πιθανές εφαρμογές τους.^{8}

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι CNTs μπορούν να συμπεριφέρονται είτε ως ημιαγωγοί είτε ως μέταλλα ανάλογα με τη μορφή τους, δηλαδή εάν το $|n-m|$ είναι πολλαπλάσιο του 3 συμπεριφέρονται ως μέταλλα με ενεργειακό χάσμα 0 eV, διαφορετικά συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα $\sim 0,5$ eV.^{8} Η ειδική ηλεκτρική τους αντίσταση είναι της τάξης των 10^{-6} $\Omega \cdot m$ για SWCNT στον άξονα του σωλήνα.^{9} Πιθανές εφαρμογές τους λόγω των ηλεκτρικών τους χαρακτηριστικών είναι σε σένσορες, τρανζίστορ, υπερπυκνωτές, μπαταρίες υψηλής διάρκειας ζωής, αποδοτικότερες ηλιακές κυψέλες, οθόνες και μόνιτορ υπολογιστών.^{8,11}

Θερμικές ιδιότητες

Οι CNTs επιδεικνύουν εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα με αναφορά περί των 3500 W/m/K στον άξονα SWCNT, δηλαδή σχεδόν 10 φορές μεγαλύτερη από του χαλκού. Η θερμική τους σταθερότητα είναι έως 2800°C σε κενό και 750°C στον αέρα.^{17} Έτσι μπορούν να βρουν εφαρμογές που σχετίζονται με εναλλαγή θερμότητας.

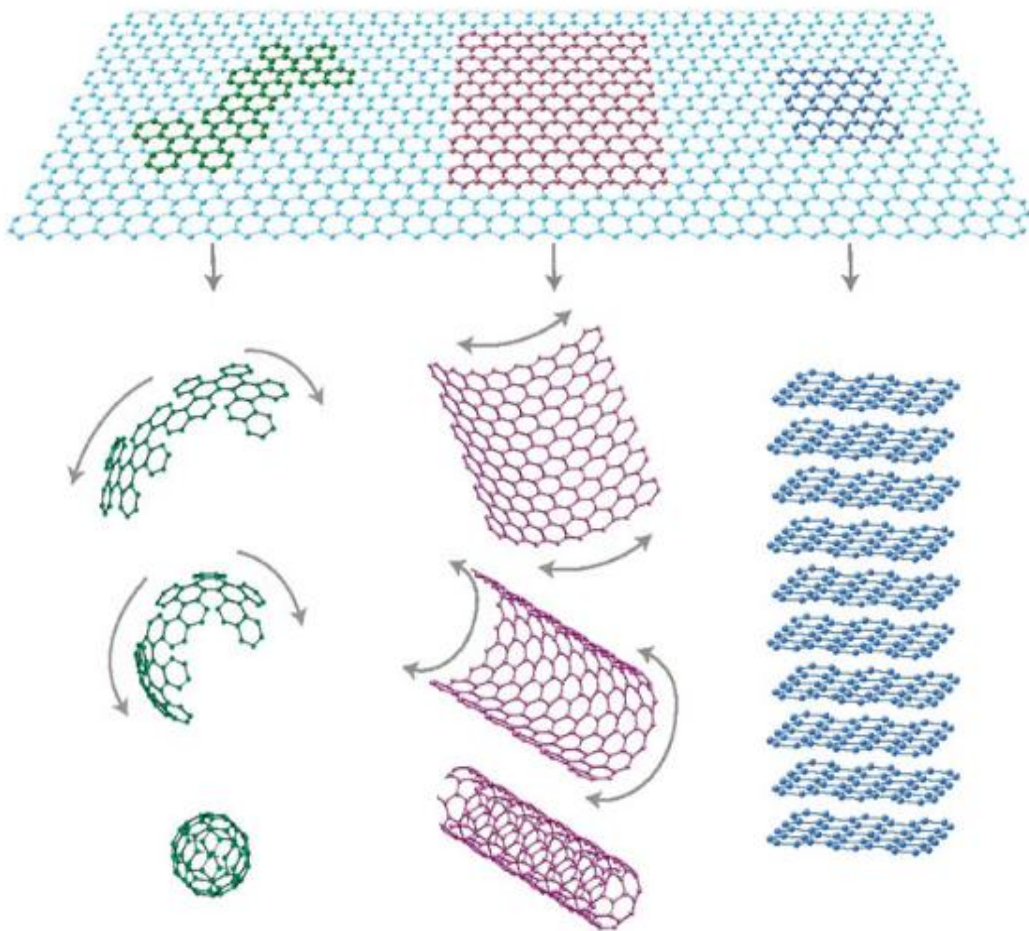
Μηχανικές ιδιότητες

Οι CNTs έχουν πολύ καλές μηχανικές αντοχές και είναι και το κομμάτι που μελετώνται και εφαρμόζονται περισσότερο. Ένας SWCNT αντέχει πίεση 24GPa χωρίς καμία σημαντική αλλοίωση, ενώ η μέγιστη αντοχή εφελκυσμού να είναι περί των 100GPa, σημαντικά μεγαλύτερη των ινών άνθρακα. Το μέτρο Young είναι περί του 1TPa τόσο για SWCNT όσο και για MWCNT.^{8} Οι αντοχές τους δικαιολογούνται από τους ισχυρούς sp^2 δεσμούς στον άξονα και τη συνολική δομή τους.^{17} Η κύρια εφαρμογή τους λόγω αυτών των χαρακτηριστικών είναι ως ενίσχυση σε πολυμερικά σύνθετα υλικά καθώς συνδυάζονται η υψηλή αντοχή, το χαμηλό βάρος λόγω χαμηλής πυκνότητας συνθέτου και η ελαστικότητα του υλικού.^{8}

Η προσθήκη CNTs στο σύνθετο υλικό συμβάλλει επίσης σε ενισχυμένες θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οπότε και ανοίγει το πεδίο χρήσης των συνθέτων πέραν των ελαφριών κατασκευών με αυξημένη αντοχή. Σημειώνεται όμως ότι επειδή χρησιμοποιούνται στην bulk μορφή τους χωρίς κάποια οργάνωση δεν αποκτούνται οι πραγματικές αντοχές των μεμονωμένων νανοσωλήνων. Λοιπές χρήσεις των CNTs είναι για αποθήκευση ενέργειας (π.χ.υδρογόνο), ως βιοϋλικά, ως προστατευτικές θωρακίσεις, σε φίλτρα νερού κ.α.^{8,11}

1.4. Γραφένιο

Η πιο πρόσφατη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα είναι το γραφένιο που παρατηρήθηκε πρώτη φορά το 2004 από του Andre Geim και Konstantin Novoselov από το πανεπιστήμιο του Manchester, UK.^{8,19} Η δομή του αποτελείται από ένα δισδιάστατο φύλλο ατόμων άνθρακα, πάχους ενός μόνο ατόμου άνθρακα και έχει εξαγωνική γεωμετρία. Το γραφένιο θεωρείται ως η μητέρα όλων των γραφιτικών μορφών καθώς μπορεί να συμμαζευτεί σφαιρικά σε 0D φουλερένιο, να τυλιχθεί σε 1D νανοσωλήνα ή να τοποθετηθούν πολλά φύλλα γραφενίου μαζί, οπότε και να δημιουργηθεί 3D γραφίτης (Σχήμα 1.4.1).^{1} Στο πλέγμα του γραφενίου οι άνθρακες είναι σε sp^2 υβριδισμό και κάθε ένας ενώνεται με άλλους 3, σε τριγωνική διάταξη (120°), με σ δεσμούς, μήκους $1,42 \text{ \AA}$. Το ηλεκτρόνιο του μη υβριδισμένου τροχιακού $2p_z$ δημιουργεί «π» δεσμό με γειτονικό τροχιακό.^{8,19}



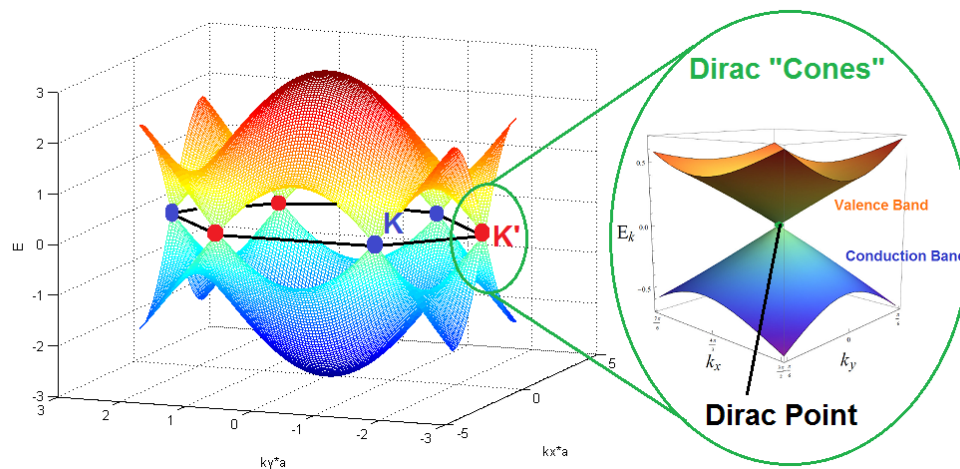
Σχήμα 1.4.1. Σχηματισμός 0D φουλερενίων, 1D νανοσωλήνων ή 3D γραφίτη από γραφένιο.^{1}

Σαν υλικό το γραφένιο πριν το 2004 υπήρχε μόνο σε θεωρητική βάση για πάνω από 60 χρόνια και υπήρχε αμφιβολία αν πραγματικά μπορεί να βρεθεί και να απομονωθεί. Με την απομόνωση και παρατήρηση καθαρού φύλλου γραφενίου πάχους 1 ατόμου από τους Geim και Novoselov με τη μέθοδο της μικρομηχανικής απολέπισης (scotch tape method), άνοιξε κάτι εντελώς καινούργιο στον κόσμο της

επιστήμης των υλικών και της επιστημονικής κοινότητας και έρευνας γενικά. Το γραφένιο θεωρείται ως ένα μαγικό υλικό με απίστευτες ιδιότητες που είναι στο επίκεντρο της έρευνας και το πιο μελετούμενο υλικό με πάρα πολλές δημοσιεύσεις (14000 μόνο το 2014) για πάνω από 10 χρόνια.^{8} Είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό με πολλές πιθανές εφαρμογές όπως σε σένσορες, στην ηλεκτρονική, στην ενέργεια, σε νανοσύνθετα υλικά κ.α.^{8,20} Ωστόσο δεν έχει εισέλθει ακόμα στην καθημερινότητα σαν καταναλωτικό υλικό και αυτό κυρίως δυσκολιών όσον αφορά την παραγωγή μεγάλου όγκου υψηλής καθαρότητας γραφενίου, φθηνά και με ασφάλεια.^{8,21} Το θαυματοργό υλικό γραφένιο πήρε πολλή δημοσιότητα λόγω των απίστευτων ιδιοτήτων του που ίσως το καθιστούν ως το απόλυτο υλικό.^{8,11}

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Τα ηλεκτρόνια των μη υβριδισμένων τροχιακών των ανθράκων του γραφενίου εκτείνονται πάνω και κάτω από το φύλλο και οι απεντοπισμένοι «π» δεσμοί είναι αυτοί που προσδίδουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες στο γραφένιο. Λόγω της ανάστροφης συμμετρίας έχει υψηλή ενέργεια Fermi, με μελέτες όμως σε ουδέτερο φύλλο να διαπιστώνουν ότι η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας εφάπτονται σε ορισμένα σημεία (σημεία Dirac) οπότε και το ενεργειακό χάσμα είναι 0. Έτσι το γραφένιο θεωρείται ως ημιμέταλλο χωρίς επικάλυψη ζωνών ή ως ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος (gapless semiconductor).^{8}



Σχήμα 1.4.2. Αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών στο γραφένιο και την επαφή σε 6 σημεία με τα 2(K και K') να είναι ανεξάρτητα και την μοναδιαία κυψελίδα να αποτελείται από 2 άτομα άνθρακα.^{22}

Από τα 6 σημεία επαφής στη ζώνη Brillouin (εξαγωνική περιοχή) και τα 2 που είναι ανεξάρτητα λόγω χρονικής ανάστροφης συμμετρίας(time reversal symmetry), οι φορείς του φορτίου (ηλεκτρόνια, τρύπες) συμπεριφέρονται ως φερμιόνια Dirac και κοντά στα 6 σημεία επαφής συμπεριφέρονται σαν μηδενική μάζα.^{8,19} Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά έχουν ως αποτέλεσμα το γραφένιο να έχει τη χαμηλότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση($10^{-8}\Omega$), μικρότερη και από του αργύρου(Ag) και η κινητικότητα των ηλεκτρονίων του θεωρητικά μπορεί να φτάσει τιμή ως 200000

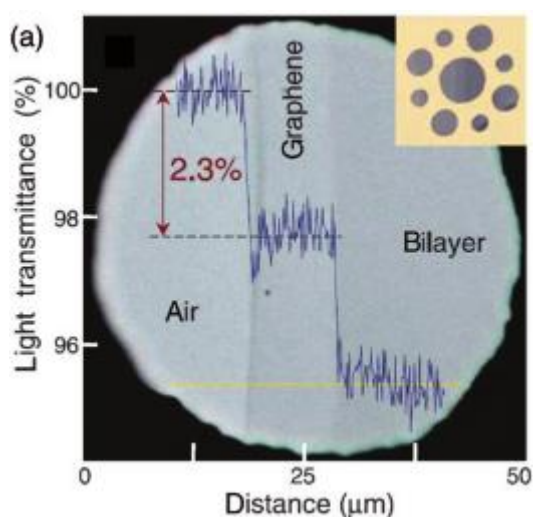
$\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ με πειραματικές τιμές $15000 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$ σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε και κινούνται πολύ γρήγορα χωρίς κάποια παρεμπόδιση (μεγάλη μέση ελευθέρα διαδρομή) και το φαινόμενο ονομάζεται βαλλιστική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.^{8,11,20}

Μηχανικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι το πιο ισχυρό υλικό στο σύμπαν καθώς η αντοχή μονοστρωματικού (monolayer) γραφενίου είναι 130GPa , όπως μετρήθηκε πρώτα από τους Hone et al. με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης με AFM. Ο λόγος των αντοχών αυτών είναι η σταθερότητα και ανθεκτικότητα των sp^2 δεσμών στο εξαγωνικό πλέγμα του γραφενίου. Με κατάλληλες προσομοιώσεις και πειράματα νανοδιείσδυσης από τους Hone et al. το μέτρο Young υπολογίστηκε στα $1\pm 0,1\text{TPa}$.^{8,23} Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι, με μετρήσεις που έγιναν το 2007 με AFM, ένα μόνο φύλλο γραφενίου (single layer) χωρίς ατέλειες μπορεί να αντέξει το φορτίο ενός ολόκληρου ελέφαντα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι εκτός των απίστευτων αντοχών του, το γραφένιο είναι το ελαφρύτερο και λεπτότερο υλικό στο σύμπαν με μάζα $0,77\text{mg}$ ανά m^2 και έχοντας μέγιστη θεωρητική ειδική επιφάνεια περί των $2630\text{m}^2/\text{g}$.^{8}

Οπτικές ιδιότητες

Το γραφένιο απορροφά το 2,3% λευκού φωτός χάρις το χαρακτηριστικό των ηλεκτρονίων του να δρουν σαν χωρίς μάζα φορείς φορτίου με πολύ υψηλή κινητικότητα, ενώ η προσθήκη μιας παραπάνω στρώσης (layer) γραφενίου αυξάνεται η απορρόφηση κατά περίπου πάλι 2,3%.^{8}



Σχήμα 1.4.3. Η διαπερατότητα λευκού φωτός που περνά από άνοιγμα $50\mu\text{m}$ με μονοστρωματικό και διστρωματικό γραφένιο να το καλύπτουν μερικώς.^{19}

Θερμικές ιδιότητες

Είναι ένας ιδανικός θερμικός αγωγός με τη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα περί των $5000\text{W}/\text{m}/\text{K}$ που είναι ισοτροπική.^{8,11} Η θερμική σταθερότητα στον αέρα αναφέρεται περί των 500°C για μονοστρωματικό γραφένιο και περί των 600°C για διστρωματικό, ξεκινώντας με δημιουργία ατελειών sp^3 (αντίδραση με O_2) και ύστερα

με κενές θέσεις. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από τον bulk γραφίτη όπου έως τους 700oC παραμένει ως έχει.^{24}

Εφαρμογές γραφενίου

Λόγω των πολύ ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του το γραφένιο μπορεί και αναμένεται να βρει εφαρμογές στην ηλεκτρονική όπως σε βαλλιστικά τρανζίστορ, σε field effect transistors, ως διασυνδετής (interconnects) ενσωματωμένων κυκλωμάτων (intergrated circuits, IC) αντικαθιστώντας τον χαλκό και έχοντας μικρότερη αντίσταση ενώ αυξάνεται η ζωή των IC τεχνολογιών με βάση το πυρίτιο. Επίσης είναι ένα ιδανικό υλικό για χρήση ως διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο σε LCD, LEDs, OLEDs και σε οθόνες αφής, αντικαθιστώντας το σπάνιο και ψαθυρό indium tin oxide (ITO), παρέχοντας υψηλή ειδική επιφάνεια, διαφάνεια, αγωγιμότητα αλλά και υψηλή αντοχή και ελαστικότητα (Εικόνα 1.1). Υπάρχει η δυνατότητα να επιτευχθεί αντίσταση φύλλου(sheet resistance) $\sim 30\Omega/\text{sq}$ σε 90% διαφάνεια, αντίστοιχες τιμές με το εμπορικό ITO.^{8,20,25}



Εικόνα 1.4.1 Αριστερά: Touch panel γραφενίου με υπόστρωμα PET(polyethylene terephthalate) που επιδεικνύει εξαιρετική ελαστικότητα. Δεξιά: Οθόνη αφής γραφενίου συνδεδεμένη με υπολογιστή μέσω λογισμικού.^{25}

Άλλες εφαρμογές αφορούν σε πολλές πτυχές της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας και των εξελίξεών της (π.χ. dye sensitized solar cells),σε φωτοανιχνευτές, σε σένσορες αερίων και βιοσένσορες καθώς λόγω της 2D δομής του, όλος ο όγκος εκτίθεται στο περιβάλλον και να ανιχνευτούν τα απορροφούμενα μόρια, ως άνοδος στις μπαταρίες λιθίου βελτιώνοντας την χωρητικότητα και σταθερότητα των ηλεκτροδίων, στην αποθήκευση υδρογόνου. Τέλος πολλή μεγάλη χρήση αναμένεται να υπάρξει στον τομέα των νανοσυνθέτων, όπου ως «nanofiller» σε πολυμερικά νανοσύνθετα δημιουργεί ένα ελαφρύ, θερμικά σταθερό και με αυξημένες αντοχές υλικό με χρήση στην κατασκευαστική, βιοϊατρική, ηλεκτρονική κ.α.^{8,20}

1.5. Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation)

Είναι η πιο απλή και η πρώτη μέθοδος σύνθεσης γραφενίου που έγινε από τους Geim και Novoselov, για την οποία τιμήθηκαν με βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εφαρμογή εξωτερικής τάσης (π.χ. με κολλητική ταινία) σε γραφίτικα υλικά όπως υψηλής οργάνωσης πυρολυτικός γραφίτης (HOPG), μονοκρυσταλλικός γραφίτης ή φυσικός γραφίτης, οπότε και υφίστανται απολέπιση και διαχωρισμό των φύλλων τους μέσω επαναλαμβανόμενης απομάκρυνσης από την ταινία και μεταφορά των λιγοστών πλέον φύλλων σε κάποιο υπόστρωμα (π.χ. SiO_2/Si). Η διαδικασία αυτή είναι εφικτή καθώς τα φύλλα του γραφίτη συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις van der Waals ενέργειας $2\text{eV}/\text{nm}^2$ όπου απομακρύνονται εύκολα με εφαρμογή εξωτερικής δύναμης $\sim 300\text{nN}/\mu\text{m}^2$. Το προϊόν που μπορεί να είναι μονοστρωματικό ή few-layer γραφένιο εξετάζεται με οπτική μικροσκοπία, φασματοσκοπία Raman και AFM και παρουσιάζει την υψηλότερη ποιότητα γραφενίου χωρίς σχεδόν καθόλου ατέλειες, όμως η μέθοδος είναι μόνο εργαστηριακή και δεν μπορεί να περάσει στην βιομηχανική κλίμακα.^{21,23,26}

Χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition)

Στην διαδικασία αυτή μεταλλικά υποστρώματα όπως Cu και Ni εκτίθεται σε περιβάλλον υδρογονανθράκων σε υψηλή θερμοκρασία ($\sim 900\text{-}1000^\circ\text{C}$) οπότε οι υδρογονάνθρακες, όπως $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_5\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{H}_{14}$ αλλά και τροφές/απορρίματα, δρουν ως πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή γραφενίου. Με τη διάσπαση των ενώσεων άτομα άνθρακα εναποτίθενται στην μεταλλική επιφάνεια και σχηματίζονται πυρήνες που μεγαλώνουν σε μεγάλη έκταση. Τα στρώματα γραφενίου που σχηματίζονται μπορεί να έχουν πλευρική διάσταση της τάξης των cm και είναι υψηλής ποιότητας. Υπάρχει η δυνατότητα να σχηματιστεί μονοκρυσταλλικό γραφένιο (με προκατεργασία της επιφάνειας του υποστρώματος) και single-layer γραφένιο (με λεία επιφάνεια Cu ως υπόστρωμα καθώς εκεί η ανάπτυξη γραφενίου είναι αυτοπεριοριζόμενη (self-limiting) σε ένα στρώμα), ενώ η μέθοδος είναι πιθανή για scale-up σε βιομηχανική κλίμακα αν και είναι αρκετά ενεργοβόρα και με πολλές φορές δυσκολία απομάκρυνσης του γραφενίου από το υπόστρωμα και τοποθέτηση σε άλλο επιθυμητό υπόστρωμα κάτι που επιφέρει ατέλειες και προσμίξεις στο προϊόν.^{21,23,26}

Απολέπιση στην υγρή φάση (liquid phase exfoliation)

Μέσω αυτή της μεθόδου ο γραφίτης διασπείρεται σε υγρό διαλύτη (π.χ. NMP) και υφίστανται απολέπιση των φύλλων συνήθως με εφαρμογή υπερήχων, ενώ το υλικό που δεν υπέστησε απολέπιση απομακρύνεται από το ζητούμενο προϊόν με κάποια διαδικασία (π.χ. υπερφυγοκέντρηση). Η απόδοση της διαδικασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κύριες παραμέτρους όπως συχνότητα και χρόνος εφαρμογής των υπερήχων και στροφών στην φυγοκέντρηση (υψηλές στροφές θα δώσουν λεπτά φύλλα όμως με μικρή πλευρική διάσταση) αλλά σημαντικό είναι η επιλογή του αρχικού υλικού και η ποσότητά του. Η διαδικασία αυτή μπορεί να δώσει

few-layer γραφένιο με πλευρική διάσταση της τάξης των εκατοντάδων nm για διάφορες χρήσεις, ενώ δύναται να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα λόγω ευκολίας, ταχύτητας και δυνατότητας για καλή απόδοση σε γραφένιο, ωστόσο η χρήση και η μεγάλη ποσότητα διαλύτη(λόγω μικρής διαλυτότητας γραφενίου) αυξάνουν το κόστος και έχουν μεγάλο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.^{20,23}

Ηλεκτροχημική απολέπιση(electrochemical exfoliation)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην απολέπιση γραφίτη μέσω ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτροδίου εργασίας (γραφίτης), αντίθετου ηλεκτροδίου (όπως Pt), ηλεκτροδίου αναφοράς, ηλεκτρολύτη και διοχέτευση ρεύματος. Ο γραφίτης λειτουργεί συνήθως ως άνοδος διότι γίνεται περισσότερη αποφλοίωση των φύλλων, η οποία πραγματοποιείται καθώς το θετικό ρεύμα δημιουργεί θετικό φορτίο στο ηλεκτρόδιο του γραφίτη και επομένως έλκονται αρνητικά ιόντα (π.χ του ηλεκτρολύτη) ή άλλα μόρια όπως νερό, τα οποία βοηθούν στην αποφλοίωση του γραφίτη καθώς εισέρχονται μεταξύ των φύλλων.^{23,27} Σύμφωνα με τους Su et al., λήφθηκε διστρωματικό γραφένιο σε πάνω από 60% με πλευρικές διαστάσεις της τάξης των nm με χρήση H_2SO_4+KOH ως ηλεκτρολύτη. Στο προϊόν παρατηρούνται οξυγονούχες ομάδες και κάποιες ατέλειες λόγω οξείδωσης του γραφίτη (π.χ. από OH^-) λιγότερες όμως από το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου(RGO).^{27} Η μέθοδος προσφέρεται για βιομηχανική παραγωγή γραφενίου με λίγες στρώσεις και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς είναι γρήγορη, απλή, γίνεται σε ένα στάδιο και με δυνατότητα να είναι οικολογική με χρήση ιοντικών υγρών που όμως είναι ακριβά.^{23,26}

Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου(reduction of graphene oxide)

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) προκύπτει από γραφίτη ο οποίος έχει υποστεί οξείδωση από την επίδραση ισχυρών οξειδωτικών μέσων, καθώς και αποφλοίωση των γραφιτικών του φύλλων. Λόγω της οξείδωσης, έχει στην επιφάνειά του οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες. Μέσω αναγωγής του, είτε χημικής είτε θερμικής, οι ομάδες αυτές μπορούν να φύγουν σε κάποιο ποσοστό που εξαρτάται από το αναγωγικό μέσο, τη θερμοκρασία ή το συνδιασμό τους. Το υλικό ονομάζεται αναγμένο οξείδιο του γραφενίου, το οποίο όμως διαφέρει λόγω ατελειών και οξυγονούχων ομάδων από το καθαρό γραφένιο.^{20,21,23} Λόγω υδροφιλικότητας το GO διασπείρεται στο νερό και έτσι μπορεί να εναποτεθεί σε επιφάνειες μέσω spin coating ή φιλτραρίσματος για single ή double-layer GO, το οποίο ύστερα μπορεί να δώσει γραφένιο σε φιλμ μετά από αναγωγή μέσα από διαλυτοθερμική επεξεργασία με οργανικό διαλύτη.^{20}

Τα αναγωγικά μέσα μπορεί να είναι υδραζίνη, υδροκινόνη, υδροξυλαμίνη, ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), υδροϊώδιο κ.α. Η υδραζίνη αποδεικνύεται αρκετά αποτελεσματική στην αναγωγή του GO και είναι η πιο κοινή, ενώ το ασκορβικό οξύ δίνει μια πιο φιλική προς το περιβάλλον λύση για την αναγωγή με καλή αποτελεσματικότητα. Η θερμική αναγωγή απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες(1000°C) και μη οξειδωτικό περιβάλλον ώστε να σχηματιστεί καλή ποιότητα RGO. Η παραπάνω

μέθοδος έχει δυνατότητα για scale-up καθώς είναι εύκολη και το GO διαχειρίζεται εύκολα λόγω υδροφιλικότητας και με υψηλή απόδοση σε προϊόν(RGO), όμως αυτό έχει ατέλειες και η ποιότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία που ακολουθείται ενώ γενικά γίνεται χρήση επιβλαβών χημικών.^{20,21,23}

Επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου(epitaxial growth of graphene)

Η μέθοδος περιλαμβάνει τη διάσπαση υδρογονανθράκων και την εναπόθεση άνθρακα πάνω σε κάποιο υπόστρωμα, όπως μονοκρυσταλλικό SiC. Το γραφένιο που παράγεται είναι υψηλής κρυσταλλικότητας λίγων στρώσεων με πλευρική διάσταση που φτάνει ως τα cm. Μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το γραφένιο «χτίζεται» κατ' ευθείαν σε ένα ημιαγωγίμο υπόστρωμα(SiC) και επομένως θεωρείται ως πολλή κατάλληλη για παραγωγή γραφενίου με χρήση στον τομέα της ηλεκτρονικής, ξεπερνώντας σε αποδόσεις τα στοιχεία της σημερινής ηλεκτρονικής(π.χ Si τρανζίστορ). Παρά το ότι παράγεται υψηλής ποιότητας γραφένιο με τη μέθοδο αυτή, το scale-up είναι δύσκολο και η διαδικασία σύνθεσης είναι αρκετά ακριβή.^{20,21}

Σύνοψη

Οι μέθοδοι σύνθεσης που παρουσιάστηκαν καθώς και άλλες πιθανές (ξετύλιγμα CNTs, χρήση ηλεκτρικού τόξου κ.α) έχουν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους όσον αφορά το γραφένιο (ποιότητα, καθαρότητα) αλλά και των ίδιων των μεθόδων (κόστος,scalability,απόδοση σε γραφένιο) και επομένως η επιλογή κάθε μίας θα πρέπει να γίνεται με κριτήριο τη χρήση και εφαρμογή που πρόκειται να βρει το παρασκευαζόμενο γραφένιο.^{23} Ύστερα από την πρώτη σύνθεση γραφενίου, το υλικό αυτό έχει αλλάξει τον τρόπο σκέψης της σημερινής επιστήμης των υλικών με τις απίστευτες ιδιότητες του. Οι επιστήμονες προσπαθούν να επιλύσουν τα διάφορα προβλήματα από την έρευνα στην εμπορική εφαρμογή, ψάχνοντας να βρουν μια προσέγγιση σύνθεσης γραφενίου οικονομική, αποδοτική, γρήγορη, φιλική προς το περιβάλλον και με υψηλή ποιότητα single και few-layer γραφενίου που θα βοηθήσει στην εμπορική του παραγωγή και χρήση.^{8}

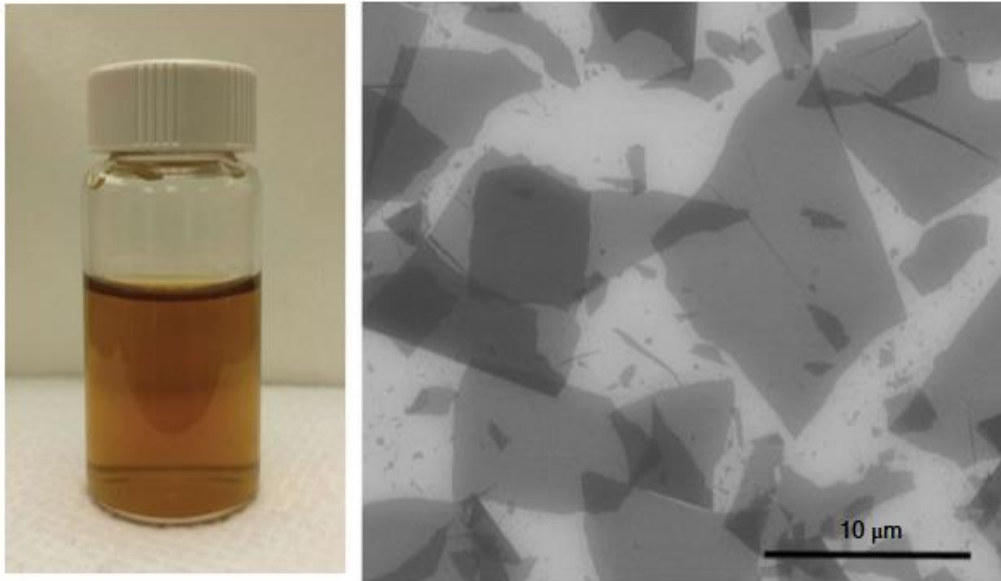
Κεφάλαιο 2. Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide-GO)

2.1. Δομή και ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου

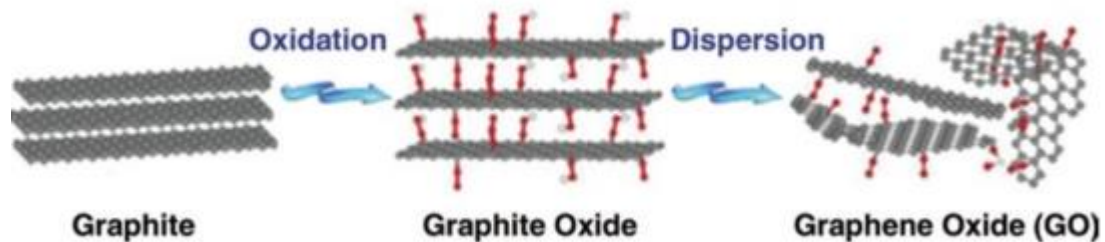
Το οξείδιο του γραφενίου αν και αρχικά θεωρήθηκε ως ένα πιθανό μητρικό υλικό για την δημιουργία γραφενίου, το οποίο απέκτησε ενδιαφέρον την λεγόμενη «graphene era» (εποχή του γραφενίου) με τις δουλειές των Novoselov και Geim, στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι είναι ένα εξαιρετικό υλικό από μόνο του, τόσο από επιστημονικής πλευράς, όσο και από πλευράς εφαρμογών.^{28}

Η δομή του GO

Το GO είναι ένα διδιάστατο υλικό(2D) αποτελούμενο από άνθρακα(carbon) σε μορφή φυλλιδίων, που σχηματίζουν εξαγωνικούς δακτυλίους και στο οποίο έχουν συνδεθεί διάφορες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες (όπως υδροξύλια, εποξειδία και καρβοξυλομάδες). Αυτές οι ομάδες, το διαφοροποιούν από το γραφένιο όσον αφορά τις ιδιότητές του καθώς πλέον αλλάζει και η υβριδισμένη κατάσταση του άνθρακα, αφού από sp^2 υβριδισμό γίνεται sp^3 . Με την ενσωμάτωση των ομάδων οξυγόνου ορίζεται και ο λόγος C/O που συνήθως είναι 2:1 για γραφίτη που έχει επαρκώς οξειδωθεί με κάποια μέθοδο σύνθεσης GO. Το οξείδιο του γραφενίου πρόκειται για μεμονωμένα φυλλίδια πάχους 1 μόνο ατόμου και πλευρικών διαστάσεων που είναι μεταξύ εκατοντάδων nm και εκατοντάδων μm πάνω στα οποία ενσωματώνονται οι ομάδες οξυγόνου και ουσιαστικά αυξάνουν παραπάνω το πάχος του.^{28,29} Αναφορικά το GO βρίσκεται πραγματικά στη διδιάστατη μορφή του μόνο όταν βρίσκεται σε διάλυμα (π.χ.νερό) ή σε κάποιο υπόστρωμα (Εικόνα 2.1.1). Σε υδατικό διάλυμα τα μόρια του νερού περιβάλλουν το κάθε φύλλο και έτσι διαχωρίζεται. Αν πρόκειται για την απλή στερεά μορφή του (bulk form), τα προηγούμενως διαχωρισμένα φύλλα επανατοποθετούνται και πρόκειται για έναν όγκο, οπότε και το GO δεν θεωρείται σαν 2D αλλά είναι σαν χαρτί (με όλα τα φύλλα μαζεμένα και διπλωμένα) που ονομάζεται «οξείδιο του γραφίτη»(graphite oxide).^{28}



Εικόνα 2.1.1. Αριστερά: Το οξειδίο του γραφενίου στην πραγματική διαδιάστατη μορφή του σε υδατικό διάλυμα. Δεξιά: Εικόνα SEM των φυλλιδίων GO με υπόστρωμα Si/SiO₂.^{28}



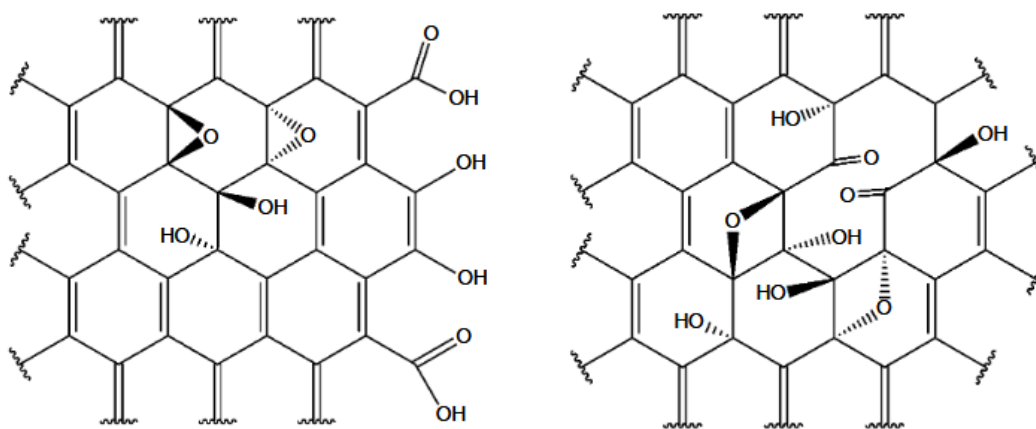
Εικόνα 2.1.2. Αναπαράσταση της παραγωγής οξειδίου του γραφενίου και διασποράς του σε διάλυμα.^{29}

Το νερό που εμπεριέχεται στο οξείδιο αυτό επηρεάζει την απόσταση μεταξύ των φύλλων του και έτσι για ξηρά δείγματα του graphite oxide είναι περίπου 5,3Α°, ενώ με αύξηση του νερού μπορεί να φτάσει και τα 9Α°. Ωστόσο σημειώνεται ότι κατά την οξείδωση του γραφίτη και τον σχηματισμό του οξειδίου του γραφενίου δεν αλλάζουν όλοι οι άνθρακες σε sp^3 υβριδισμό, δηλαδή ενσωμάτωση οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων, αλλά κάποιοι παραμένουν σε sp^2 υβριδισμό όπως είναι στη δομή του γραφενίου και επομένως στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου παρατηρούνται και γραφιτικές ή γραφενικές περιοχές. Έτσι αναφέρεται ότι το μέσο πάχος του GO μέσω της τεχνικής Atomic force microscopy (AFM) ποικίλει μεταξύ 0,8-1,2Α°, ενώ του γραφενίου πάνω σε ορισμένο υπόστρωμα είναι μεταξύ 0,5-0,6Α°. ^{28}

Μοντέλα χημικής δομής του GO

Παρά όλες τις μελέτες που έχουν γίνει για τη διαπίστωση της ακριβούς χημικής δομής του γραφενίου, μέχρι σήμερα αυτή δεν έχει εξακριβωθεί με σιγουριά. Ωστόσο από όλα τα προτεινόμενα μοντέλα για το GO, τα 2 πιο αξιοσημείωτα είναι αυτά των Lerf-Klinowski (LK)(1998) και των Szabó-Dékány (SD)(2006)(Σχήμα 2.1.1).

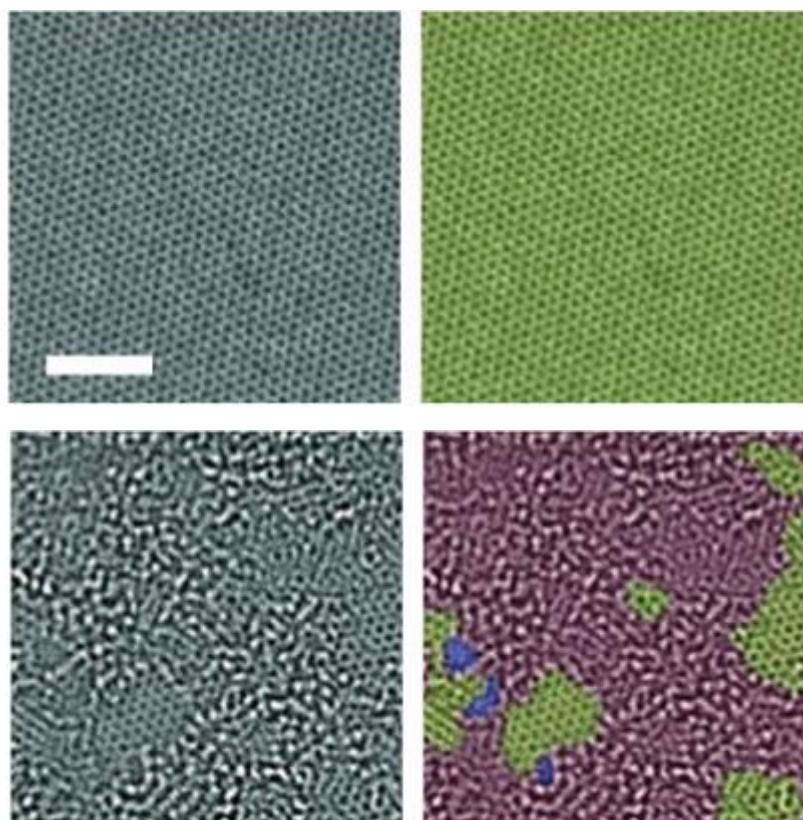
Τα παραπάνω είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς είναι πιο εξελιγμένα και πιο ακριβή όσον αφορά την πραγματική δομή του GO από τα υπόλοιπα. Από τη μία μεριά το μοντέλο των Szabó-Dékány υιοθετεί μια δομή στοιχειομετρική και ταξινομημένη, όπου το GO παρουσιάζεται σαν επαναλαμβανόμενες λωρίδες αρωματικών και μη-αρωματικών (κυκλοεξάνια) δομών. Οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες που θεωρούνται παρών στα κυκλοεξάνια είναι υδροξύλια (-OH) και εποξείδια (C-O-C), ενώ στα σημεία που διασπώνται οι δεσμοί C-C προτείνεται ο σχηματισμός κετονών και κινονών. Από την άλλη μεριά το μοντέλο των Lerf-Klinowski προτείνει μια ακανόνιστη δομή, χωρίς κάποια ταξινόμηση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων, με τα επίπεδα του GO να περιλαμβάνουν 2 τυχαία κατανεμημένες περιοχές. Η μία περιοχή έχει δομή όμοια με του γραφενίου, με τα άτομα άνθρακα στην sp^2 υβριδισμένη κατάσταση και τα οποία δεν οξειδώθηκαν, ενώ η άλλη περιοχή έχει άτομα άνθρακα σε sp^3 υβριδισμό, που έχουν υποστεί οξείδωση. Οι οξειδωμένες περιοχές περιέχουν εποξείδια και υδροξύλια σαν λειτουργικές ομάδες, ενώ στα άκρα των φύλλων υπάρχουν καρβοξύλια (-COOH) και υδροξύλια.^{28,29}



Σχήμα 2.1.1. Τα 2 προτεινόμενα μοντέλα για τη χημική δομή του GO. Το Lerf-Klinowski αριστερά και το Szabó-Dékány δεξιά.^{28}

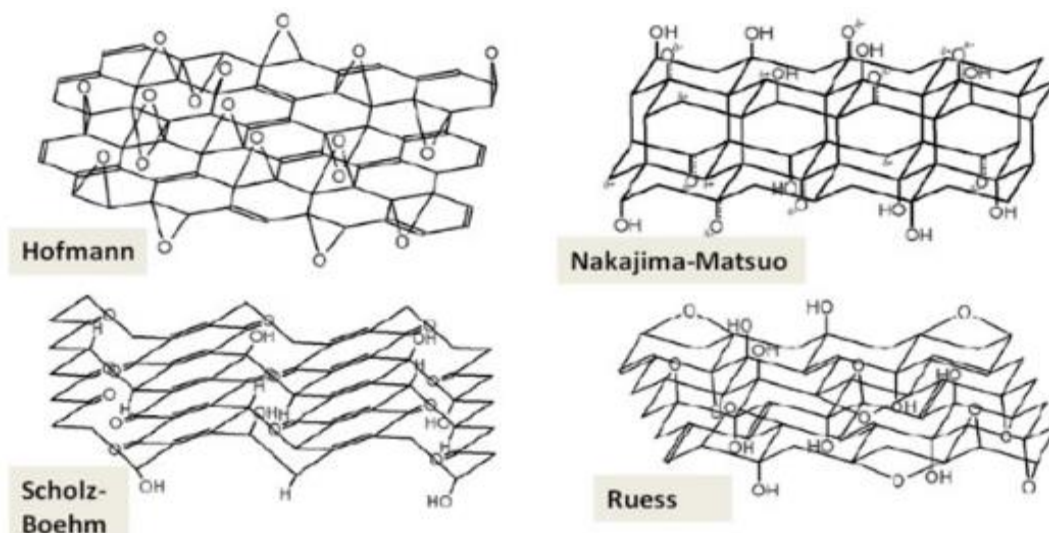
Μία σημαντική ενίσχυση στη έρευνα για την πραγματική χημική δομή του GO ήρθε από τον Erickson et al. το 2010, όπου με εικόνες HRTEM στο GO διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν όντως 2 περιοχές (οξειδωμένες και μη) όπως είχαν προβλέψει οι Lerf-Klinowski (Εικόνα 2.1.3.). Από τις εικόνες φαίνονται οι 2 αυτές περιοχές, με την οξειδωμένη περιοχή να καλύπτει πάνω από τα 2/3 και να είναι ενωμένη σαν δίκτυο και τη μη οξειδωμένη (γραφιτική) περιοχή να είναι διάσπαρτη σε διάφορα μέρη. Επίσης παρατηρούνται και κάποιες ατέλειες (τρύπες), κλίμακας νανομέτρου, που

όμως δεν ξέρουμε αν προυπήρχαν στο υλικό ή προκλήθηκαν από την ακτινοβολήση με τα ηλεκτρόνια (electron beam) για την εν προκειμένω ανάλυση.^{28}



Εικόνα 2.1.3. Αναπαράσταση των εικόνων HRTEM όπου οι πάνω είναι του γραφενίου και οι κάτω του GO και οι δεξιά να είναι απλώς χρωματισμένες όπου με πράσινο οι γραφιτικές περιοχές, με μωβ οι οξειδωμένες και με μπλε οι ατέλειες (τρύπες).^{28}

Παρά την παραπάνω διαπίστωση, η επιστημονική κοινότητα δεν έχει καταλήξει στο πλέον ακριβές μοντέλο της χημικής δομής του GO, διότι οι εικόνες αποδεικνύουν μέρος του μοντέλου των LK, καθώς δεν μπορούν να διακρίνουν το είδος των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του GO και διότι αποτελούν απλώς ένα στιγμιότυπο μια πολύ συγκεκριμένης περιοχής ενός φύλλου του GO, το οποίο μπορεί να διαφέρει (από πλευράς οξείδωσης και δομής) σε άλλο φύλλο ακόμα και της ίδιας παρτίδας GO.^{28} Επίσης δεν γνωρίζεται η πραγματική τοποθεσία, κατανομή και πυκνότητα όλων των λειτουργικών ομάδων οπότε κανείς δεν μπορεί να θεωρεί ένα μοντέλο ως σίγουρο αλλά χρειάζεται περισσότερη μελέτη και έρευνα σε αυτό το κομμάτι ώστε να επιβεβαιωθεί κάποιο.^{28,29}



Σχήμα 2.1.2. Άλλα πιθανά μοντέλα που έχουν προταθεί για τη χημική δομή του GO.^{29}

Χαρακτηριστικά και ιδιότητες του GO

Όπως αναφέρθηκε οι ιδιότητες του GO διαφέρουν από του γραφενίου λόγω της εισαγωγής των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Αν και το GO πλέον είναι μονωτής καθώς έχει χαθεί ο sp^2 υβριδισμός και τα π -ηλεκτρόνια που δίνουν αγωγιμότητα στο γραφένιο, εξακολουθεί να έχει σημαντικές ή/και καινούργιες ιδιότητες σε σχέση με το γραφένιο. Ως πρώτη χρήσιμη ιδιότητά του είναι η υδροφιλικότητα που παρουσιάζει λόγω της συγγένειας των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων με το νερό και έτσι δημιουργεί σταθερά κολλοειδή διαλύματα με αυτό (όπως και με χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες), που βοηθούν στον καλύτερο έλεγχο και χειρισμό του. Επίσης ελέγχοντας την τροποποίηση που θα υποστεί ο γραφίτης για δημιουργία GO, γίνεται δυνατή η δημιουργία υλικού με συγκεκριμένες και χαρακτηριστικές λειτουργίες. Τέλος σημειώνεται ότι ενώ το γραφένιο περιορίζεται σε παραγωγή μικρής κλίμακας, λόγω της δυσκολίας σχηματισμού και χειρισμού του, το GO έχει τη δυνατότητα παραγωγής σε πολύ μεγαλύτερη κλίμακα της τάξης των τόννων, λόγω της ευκολότερης διαχείρισης και ευκολίας στη διεργασία σχηματισμού του, κάτι που μπορεί να το ωθήσει πιο εύκολα στη βιομηχανία για ευρεία χρήση σε μια πληθώρα εφαρμογών.^{28} Συνοπτικά αναφέρονται εφαρμογές του GO ή του αναγμένου GO (RGO) όπως σένσορες και τρανζίστορ πεδίου, υπερπυκνωτές και ηλεκτρόδια, σε ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερικά σύνθετα, σε οπτικές εφαρμογές και φωτοφωταύγεια, σε επιλεκτικές μεμβράνες, σε βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω πιθανής τοξικότητας και καρκινογένεσης των CNTs, στην κατάλυση, στην επεξεργασία νερού για αφαίρεση ουσιών (π.χ. βαρέα μέταλλα, χρωστικές) λόγω της ενεργής επιφάνειας και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας (έχουν μετρηθεί GO με τιμή μέχρι και $736,6 \text{ m}^2/\text{g}$), στην ηλεκτρονική και στην αποθήκευση ενέργειας.^{28,30,31}

Ηλεκτρικές ιδιότητες

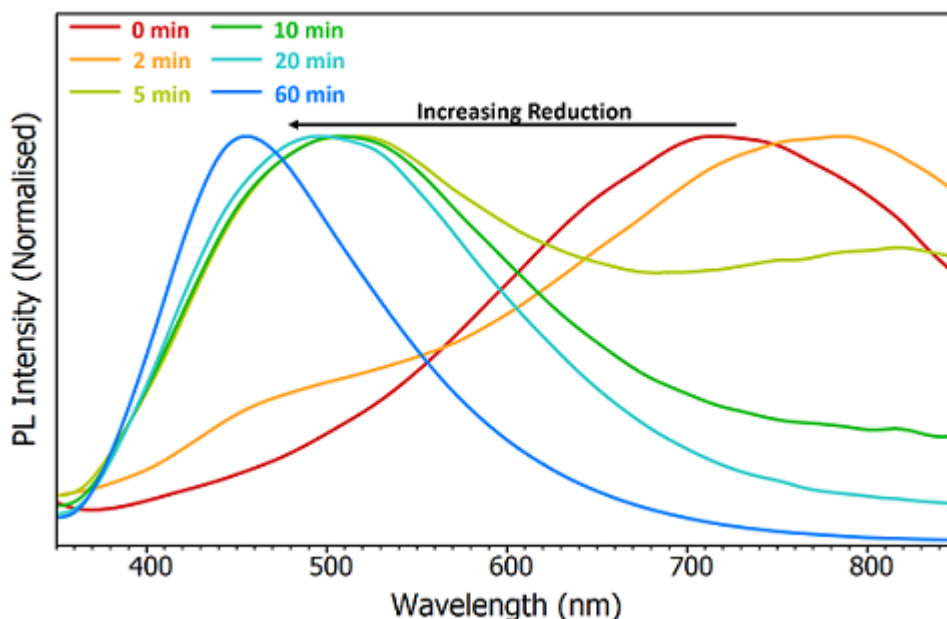
Το οξειδίο του γραφενίου συμπεριφέρεται ως μονωτής καθώς έχει χαθεί το δίκτυο των π-δεσμών που υπήρχε στο 2D γραφένιο, λόγω της εισαγωγής των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Όπως έχουν δείξει ορισμένα αποτελέσματα με τη θεωρία *ab initio*, το ενεργειακό χάσμα (band gap) είναι 4,09eV για πλήρως οξειδωμένο γραφένιο.^{30} Ωστόσο καθώς αυτό που επηρεάζει το band gap είναι το ποσοστό οξείδωσης, δηλαδή η παρουσία των ομάδων οξυγόνου, είναι δυνατό μέσω μείωσης του ποσοστού αυτού (μέσω αναγωγής) να δημιουργηθεί το αναγμένο οξειδίο του γραφένιο (RGO). Στο επαρκώς αναγμένο RGO έχει σχηματιστεί ένα παρόμοιο δίκτυο π-δεσμών με αυτό του γραφενίου και επομένως έχει μειωθεί κατά πολύ το ενεργειακό χάσμα, κάνοντάς το δυνατό να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρονικές εφαρμογές.^{30,31}

Μηχανικές ιδιότητες

Αν και το GO υστερεί σε μηχανικές αντοχές από το γραφένιο, καθώς υπάρχουν ομάδες οξυγόνου και ατέλειες (defects) που τις μειώνουν, εξακολουθεί να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα υλικά κυρίως λόγω της δυνατότητάς του για παραγωγή σε μεγάλες ποσότητες με σχετική ευκολία. Ο Dikin et al. αναφέρει ότι σε φύλλο GO μετρήθηκε, με εφαρμογή ομοιόμορφης τάσης, μέτρο ακαμψίας μέχρι και 40GPa, ενώ η αντοχή του ήταν μόνο 120MPa.^{23} Σε δοκιμές που έγιναν για να διαπιστωθεί η ενίσχυση του GO στο σύνθετο υλικό GO/εποξειδική ρητίνη φάνηκε η αύξηση της αντοχής εφελκυσμού από 7MPa σε 13MPa με 1,5% v/v GO, όπως επίσης ενισχύθηκαν το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε κρούση με προσθήκη ποσότητας GO.^{32} Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας ενός μόνο στρώματος GO με πάχος 0,7nm, όπως αναφέρει ο Suk et al. με τη μέθοδο AFM σε συνδυασμό με τη FEM, κυμαίνεται περί των 208±23 GPa.^{23}

Οπτικές ιδιότητες

Η οπτική απορρόφηση στο ορατό, ενός μόνο φύλλου GO, είναι περίπου 0,3%, δηλαδή σχεδόν μία τάξη μεγέθους κάτω από αυτή του γραφενίου όπου ένα φύλλο έχει 2,3% απορρόφηση.^{29} Λόγω του ενεργειακού χάσματος (band gap) μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους στο GO, αυτό παρουσιάζει φωτοφωταύγεια, το οποίο μπορεί να χρησιμεύσει σε πεδία όπως οι βιοαισθητήρες ή η φωτοηλεκτρονική.^{23,33} Το εύρος της φωτοφωταύγειας είναι μεγάλο καθώς κυμαίνεται από 350nm έως 1250nm, περιλαμβάνει δηλαδή όλο το ορατό και λίγο από την υπεριώδη και υπέρυθη περιοχή. Επίσης, εφόσον η φωτοφωταύγεια του GO εξαρτάται από το βαθμό οξείδωσής του, με μείωση των ομάδων οξυγόνου φωτοθερμικά, επιτυγχάνεται μετατόπιση της κορυφής και έντασης της φωτοφωταύγειας προς χαμηλότερα μήκη κύματος.^{33}



Σχήμα 2.1.3. Μείωση του μήκους κύματος κορυφής της φωτοφωταύγειας καθώς αυξάνεται ο χρόνος αναγωγής του GO.^{33}

Θερμικές ιδιότητες

Λόγω της διατάραξης του sp^2 δικτύου από την παρουσία των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων και των ατελειών, η θερμική σταθερότητα του GO είναι αδύναμη, ενώ δεν κατέχει ούτε καλή θερμική αγωγιμότητα. Σύμφωνα με τον Mu et al., η παρουσία οξυγόνου σε ποσοστό 5% μειώνει τη θερμική αγωγιμότητα μέχρι και 90%.^{23} Παρά όλα αυτά, η ευκολία παραγωγής και χειρισμού του GO μπορεί να βρει εφαρμογή ως πρόσθετο σε σύνθετα υλικά ώστε να ενισχύσει διάφορες άλλες ιδιότητες.

Χημικές ιδιότητες

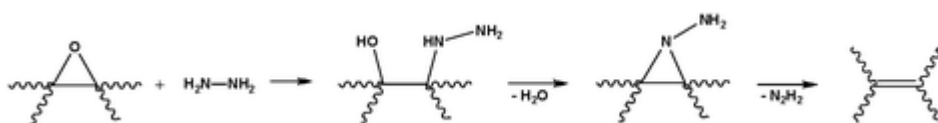
Η γνώση των χημικών ιδιοτήτων του GO είναι ένα περίπλοκο και ιδιαίτερο θέμα καθώς, η ακριβής χημική δομή του δεν έχει βρεθεί οπότε και οι ακριβείς χημικές μετατροπές δεν έχουν πλήρως κατανοηθεί, αλλά και η πολυπλοκότητα του ίδιου του υλικού, με τις διάφορες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες κοντά μεταξύ τους, δυσχαιρένουν την κατάσταση. Επίσης η στερεοχημική παρεμπόδιση επηρεάζει διάφορες πιθανές θεωρητικά χημικές αντιδράσεις.^{28} Λόγω της δραστηρότητας των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων είναι δυνατές 2 μεγάλες κατηγορίες αντιδράσεων στο GO, αυτές της αναγωγής και της χημικής τροποποίησης.

Αναγωγή GO

Η αναγωγή των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων μετατρέπει τους sp^3 υβριδισμένους C σε sp^2 λόγω της απομάκρυνσης των ομάδων από το πλέγμα και την επαναφορά σε μικρό ή μεγάλο βαθμό του π-δικτύου που έχει το γραφένιο. Με την

αναγωγή αυτή το υλικό πλέον λέγεται αναγμένο οξείδιο του γραφενίου (Reduced graphene oxide, RGO) και πλησιάζει αρκετά το ίδιο το γραφένιο, χωρίς όμως να ταυτίζονται. Οι μέθοδοι αναγωγής του GO μπορεί να είναι χημικές, θερμικές ή ηλεκτροχημικές.^{34}

Η πιο συνήθης μέθοδος είναι αυτή της χημικής αναγωγής με διάφορα αναγωγικά μέσα όπως είναι η υδραζίνη (N_2H_4), το υδρίδιο λιθίου αλουμινίου (LAH), το βοροϋδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$) κ.α. Όπως αναφέρθηκε οι ακριβείς χημικοί μηχανισμοί των μετατροπών παραμένουν ένα πρόβλημα, αλλά προτείνονται ωστόσο κάποιοι ανάλογα με την περίπτωση.^{34}



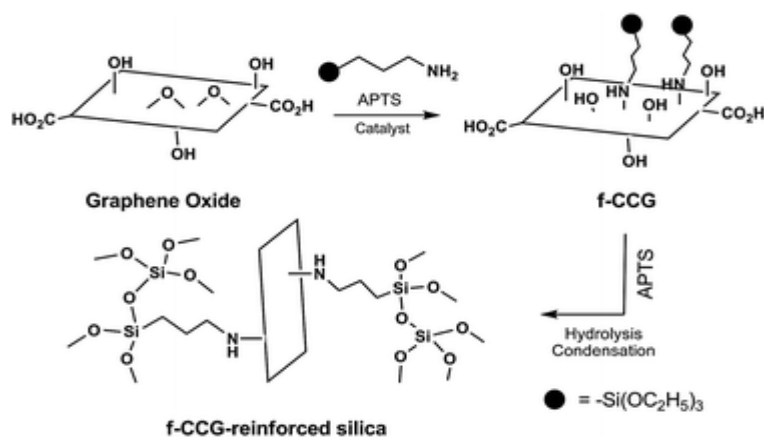
Σχήμα 2.1.4. Πιθανή διαδρομή αναγωγής εποξειδικών ομάδων από υδραζίνη.^{34}

Σημαντικό πρόβλημα των αναγωγικών μέσων είναι οι προσμίξεις που αφήνουν στην επιφάνεια του GO, όπως αμίνες και υδραζόνες στην περίπτωση της χρήσης υδραζίνης και οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν τις τελικές επιθυμητές ιδιότητες του υλικού. Εκτός της χημικής αναγωγής, είναι δυνατή η θερμική μετατροπή του GO προς RGO μέσω θέρμανσης στους $1050^{\circ}C$ αλλά και η ηλεκτροχημική μέσω κυκλικής βολταμετρίας.^{34}

Ο στόχος της αναγωγής του GO είναι η παραγωγή υλικών όμοιων με το γραφένιο, μέσω μιας σχετικά εύκολης διαδρομής και με δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων, για τις ποικίλες εφαρμογές που μπορεί αυτό να βρει (ηλεκτρικές, μηχανικές, θερμικές, αποθήκευση ενέργειας κλπ.)^{34}

Χημική τροποποίηση GO

Το άλλο είδος αντιδράσεων, αυτό της χημικής τροποποίησης, έχει ως στόχο την εισαγωγή νέων ομάδων πάνω στην ενεργή επιφάνεια του GO, μέσω ομοιοπολικής ή μη σύνδεσης αυτών, έτσι ώστε πιθανώς να ανοίξει ένα ακόμα μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών για το GO. Οι διάφορες τροποποιήσεις περιλαμβάνουν αντιδράσεις με τα καρβοξύλια, τα εποξείδια ή/και των γραφιτικών περιοχών μέσω δεσμών van der Waals. Για παράδειγμα αναφέρεται η αντίδραση των εποξειδικών ομάδων με το 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) από τον Yang et al., όπου οι αμινομάδες αντιδρούν με τα εποξείδια και το σχηματιζόμενο υλικό αναφέρεται πως ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες συγκεκριμένων συνθέτων.^{34}



Σχήμα 2.1.5. Ομοιοπολική σύνδεση των εποξειδικών ομάδων με το APTS, προς δημιουργία μηχανικά ανθεκτικών πυριτικών συνθέτων.^{34}

2.2. Μέθοδοι σύνθεσης οξειδίου του γραφενίου

Brodie Method

Το GO αρχικά παρασκευάστηκε το 1859 με τα πειράματα του Βρετανού χημικού Brodie, περί της χημείας του γραφίτη. Στη σύνθεση έγινε ανάμιξη 1:3 από γραφίτη και KClO_3 και αντίδραση αυτών με ατμίζον HNO_3 για 3 με 4 μέρες στους 60°C . Σημειώνεται πως το προϊόν μετά πλύθηκε για απομάκρυνση των αλάτων και ξηράνθηκε στους 100°C , ώστε να επανατοποθετηθεί στο προηγούμενο οξειδωτικό περιβάλλον και ο κύκλος αυτός επαναλήφθηκε αρκετές φορές.^{29,35}

Staudenmaier Method

Το 1898 ο Staudenmaier έκανε αλλαγές στη σύνθεση του Brodie. Αρχικά αντικαθιστώντας τα $2/3$ του HNO_3 με H_2SO_4 και προσθέτοντας KClO_3 σταδιακά σε παρτίδες για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Η επιτυχία της μεθόδου έγκειται στο ότι με μία μόλις φορά παίρνεται το τελικό προϊόν. Παρά όλα αυτά, στα αρνητικά είναι η χρονοβόρα διαδικασία, ιδιαιτέρως λόγω της σταδιακής εισαγωγής του KClO_3 που μπορεί να κρατούσε και πάνω από 1 εβδομάδα, καθώς και η επικινδυνότητα της διεργασίας λόγω των αερίων (ClO_2) και πιθανής έκρηξης.^{29,35}

Hummers method

Ύστερα από τη μέθοδο των Staudenmaier, οι χημικοί Hummers και Offerman το 1958 παρουσίασαν τον δικό τους τρόπο για τη σύνθεση του GO. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν είναι 100g σκόνης γραφίτη, 50g NaNO_3 , 2,3L H_2SO_4 και 300g KMnO_4 . Κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η αντικατάσταση του πιθανού για έκρηξη KClO_3 με KMnO_4 και του ατμιζοντος HNO_3 με H_2SO_4 , ενώ ο βαθμός οξειδωσης του GO είναι μεγαλύτερος. Η μέθοδος αυτή είναι η πιο κοινή για την παρασκευή GO και παρά το ότι η διαδικασία έχει μειωθεί σε χρόνο, παράγει υψηλής ποιότητας GO

και είναι πιο ασφαλής από πριν, εξακολουθεί να είναι περίπλοκη και χρονοβόρα, με παραγωγή τοξικών αερίων όπως NO_2 και N_2O_4 .^{29,35}

Κεφάλαιο 3. Φερρίτες:Χαρακτηριστικά, είδη και εφαρμογές

Οι φερρίτες είναι κεραμικά υλικά, σκουρόχρωμα ή μαύρα, πολύ σκληρά και ψαθυρά, τα οποία είναι μαγνητικά οξειδία, εμφανίζουν σιδηριμαγνητική συμπεριφορά και βασικό τους στοιχείο είναι τα ιόντα σιδήρου που υπάρχουν στη δομή τους (σίδηρος=ferrum στα λατινικά εξ' ου και η ονομασία τους) και τους οποίους η ιστορία υπάρχει αρκετούς αιώνες πριν. Ήδη σε γραπτά αρχαίων Ελλήνων από το 800π.Χ. αναφέρεται ο μαγνητίτης(Fe_3O_4), ένα μη μεταλλικό στερεό που εμφανίζει μαγνήτιση και το οποίο με το πέρασμα των χρόνων και κυρίως μετά το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα άρχισε να βρίσκει διάφορες εφαρμογές.^{36} Ενδεικτικά αναφέρονται αυτές της χρήσης ως μαγνήτης για υψηλού βαθμού μαγνητικούς διαχωρισμούς(HGMS), σε φερρορευστά (ferrofluids), στη μαγνητική τομογραφία(MRT), στη μεταφορά φαρμάκων (drug delivery) σε συγκεκριμένη τοποθεσία, σε ηλεκτρομηχανικές εφαρμογές κ.α.^{37} Οι φερρίτες μπορούν να σχηματιστούν με αντίδραση στη στερεά φάση σε υψηλή θερμοκρασία, με τη μέθοδο sol-gel, με παλμική εναπόθεση με laser, με υψηλής ενέργειας μηχανική άλεση(ball milling) και υδροθερμικά.^{36}



Εικόνα 3.1. Μαγνητίτης όπου έλκει κομμάτια και ρινίσματα σιδήρου.^{38}

Είδη φερριτών

Οι φερρίτες ανάλογα με την κρυσταλλική τους δομή διακρίνονται στους εξής τύπους:

- Σπινελικοί φερρίτες
- Γρανάτες
- Ορθοφερρίτες
- Εξαγωνικοί φερρίτες

Σπινελικοί φερρίτες

Οι φερρίτες αυτοί αντιπροσωπεύονται από το χημικό τύπο MFe_2O_4 , στον οποίο ανήκει και ο μαγνητίτης(Fe_3O_4) και οι οποίοι ονομάζονται σπινελικοί από τον

πολύτιμο λίθο σπινέλιο με τύπο $MgAl_2O_4$. Έχουν κρυσταλλική δομή σπίνελ και κυβική συμμετρία.^{11}

Ξεκινώντας από τον μαγνητίτη, περιέχει ιόντα Fe στις οξειδωτικές βαθμίδες +2 και +3 με λόγο 1:2. Το κάθε ιόν Fe περιβάλλεται είτε από 4 είτε από 6 ιόντα $O(O^{2-})$ ώστε ορίζονται οι τετραεδρικές ή οκταεδρικές θέσεις στο πλέγμα αντίστοιχα. Τα ιόντα Fe^{3+} τοποθετούνται τα μισά σε τετραεδρικές και τα άλλα σε οκταεδρικές θέσεις, ενώ αυτά του Fe^{2+} είναι μόνο σε οκταεδρικές θέσεις στο πλέγμα. Λόγω της κατανομής των ιόντων στον χώρο του πλέγματος, οι μαγνητικές ροπές των Fe^{3+} λόγω σπιν των ηλεκτρονίων αλληλοεξουδετερώνονται καθώς αυτές που είναι σε οκταεδρικές θέσεις έχουν αντίθετη κατεύθυνση από αυτές σε τετραεδρικές. Έτσι η μαγνήτιση του υλικού οφείλεται μόνο στη μαγνητική ροπή από τα ιόντα Fe^{2+} , εξ' ου και ο σιδηριμαγνητισμός του υλικού.^{11}

Η αντικατάσταση μέρους του Fe του μαγνητίτη και συγκεκριμένα των ιόντων Fe^{2+} από άλλα δισθενή ιόντα (π.χ. Ni, Mg, Mn, Co, Cu) δημιουργεί έναν κυβικό σπινελικό φερρίτη της μορφής MFe_2O_4 ο οποίος σε μέγεθος νανοσωματιδίων έχει ισχυρότερα μαγνητικά χαρακτηριστικά, καλύτερη αντίσταση στην οξείδωση, υψηλότερη ειδική επιφάνεια και καλύτερη σταθερότητα σε όξινο περιβάλλον σε σχέση με νανοσωματίδια μαγνητίτη.^{11,39} Ανάλογα με το ιόν που χρησιμοποιείται στον κυβικό φερρίτη αλλάζει και η σπινελική δομή. Στην κανονική σπινελική δομή, τα ιόντα του δισθενούς μετάλλου (M^{2+}) καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις, ενώ τα ιόντα Fe^{3+} τις οκταεδρικές, με παράδειγμα φερριτών να είναι το $ZnFe_2O_4$ και $CdFe_2O_4$. Στην αντίστροφη σπινελική δομή, τα μισά ιόντα Fe^{3+} καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις ενώ τα υπόλοιπα μαζί με αυτά του δισθενούς μετάλλου καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της δομής είναι το $MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ και $CuFe_2O_4$. Μια ενδιάμεση δομή των 2 παραπάνω ονομάζεται μικτή σπινελική δομή με το $MnFe_2O_4$ να ανήκει σε αυτήν.^{39}

Οι σπινελικοί φερρίτες MFe_2O_4 χάρις την υψηλή τους θερμική, μηχανική και χημική σταθερότητα, την υψηλή ειδική επιφάνεια, την υψηλή μαγνητικότητα και την δυνατότητα ρύθμισης της σύστασής τους αλλά και του σχήματός τους, δύναται να βρουν πολλές εφαρμογές. Οι πιο κύριες από αυτές είναι ως προσοροφητές βλαβερών ουσιών από επικίνδυνα νερά (π.χ. βαρέα μέταλλα, χρωστικές), σε σένσορες, σε μαγνητικές συσκευές, σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες όπως ο φερρίτης κοβαλτίου που χρησιμοποιείται ως άνοδος στις μπαταρίες ιόντων λιθίου, στην φωτοκατάλυση και στην βιοϊατρική.^{39}

Γρανάτες

Το είδος αυτό φερριτών έχει πολύπλοκη δομή, είναι σιδηριμαγνητικά και αναπαρίσταται από τον τύπο $M_3Fe_5O_{12}$, όπου M είναι ένα ιόν λανθανιδίου, όπως Sm, Eu, Gd ή Y.^{38} Τα ιόντα M καταλαμβάνουν τις δωδεκαεδρικές θέσεις περιβαλλόμενα από 8 ιόντα O, ενώ τα ιόντα Fe^{3+} κατανέμονται στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις του πλέγματος με λόγο 3:2.^{36} Όσον αφορά την πιο γνωστή γρανάτα είναι αυτή με ύτριο ($Y_3Fe_5O_{12}$) συμβολιζόμενη και ως YIG.^{11}

Ορθοφερρίτες

Η κατηγορία αυτή έχει γενικό τύπο $MFeO_3$, όπου M είναι κάποια σπάνια γαία (Y, Eu, Sc, Gd κ.α), κρυσταλλώνουν στη στρεβλωμένη περοβσκιτική δομή (distorted perovskite structure) και εμφανίζουν χαμηλό φερρομαγνητισμό. Τα ιόντα Fe^{4+} περιβάλλονται από 6 ιόντα O σχηματίζοντας το οκτάεδρο, ενώ αυτά του M είναι σε δωδεκαεδρική συναρμογή, όπως στην περίπτωση του $GdFeO_3$.^{36,40} Πιθανές χρήσεις τους είναι σε σένσορες (magnetic field και position sensors) και σε μαγνητοοπτικούς διακόπτες με εξαιρετικά γρήγορη απόκριση (τάξεως nanosecond).^{41}

Εξαγωνικοί

Οι φερρίτες αυτοί έχουν εξαγωνική συμμετρία στη δομή τους, είναι σιδηριμαγνητικοί και αναπαρίστανται από το γενικό τύπο $AB_{12}O_{19}$, όπου A είναι ένα δισθενές μέταλλο όπως Ba, Pb, Sr και B ένα τρισθενές μέταλλο όπως Al, Ga, Cr, Fe . Οι πιο συνηθισμένοι φερρίτες αυτού του τύπου είναι οι $PbFe_{12}O_{19}$ και $BaFe_{12}O_{19}$.^{11}

Εφαρμογές φερριτών

Όλα τα παραπάνω είδη φερριτών παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και για αυτό χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές σήμερα. Ορισμένες από αυτές, εκτός από κάποιες που ήδη αναφέρθηκαν, είναι σε ραντάρ, σε συσκευές ήχου και βίντεο, σε ψηφιακές καταγραφές, στην μνήμη του υπολογιστή (π.χ. σκληρός δίσκος), σε δορυφορική επικοινωνία, σε συσκευές μικροκυμάτων αλλά και ως βαφή που χρησιμοποιήθηκε σε υποβρύχιο ώστε να απορροφά τα κύματα των ραντάρ κάνοντάς το «αόρατο» σε αυτό.^{36}

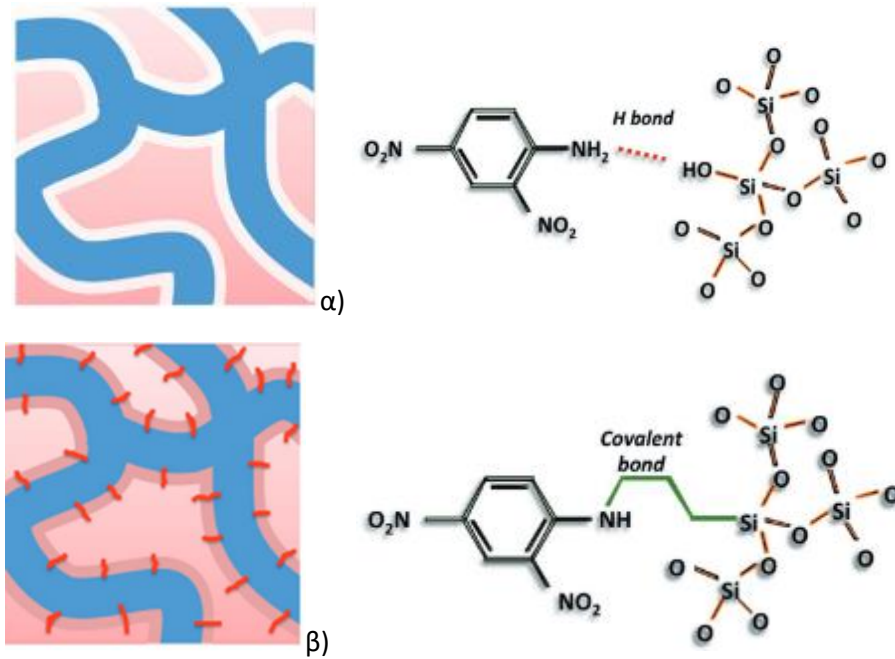
Κεφάλαιο 4. Υβριδικά Υλικά

4.1.Εισαγωγή και είδη υβριδικών υλικών

Οι σύγχρονες τεχνολογικές ανακαλύψεις και η επιθυμία στην ταχύτατα εξελισσόμενη κοινωνία για νέες εφαρμογές και στόχους, δημιουργούν την ανάγκη για καινοτόμα υλικά. Οι γνωστές κατηγορίες υλικών όπως μέταλλα, κεραμικά και πλαστικά συχνά δεν καλύπτουν τις τεχνολογικές απαιτήσεις των ποικίλων νέων εφαρμογών. Στους επιστήμονες είναι πλέον γνωστό ότι ο συνδυασμός και η μίξη των υλικών μπορούν να δείξουν εξαιρετικές και ενισχυμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές που έχουν τα υλικά από μόνα τους.^{42}

Τα σύνθετα υλικά έχουν εμφανιστεί τις τελευταίες δεκαετίες σε διάφορες εφαρμογές και συνεχώς μελετώνται και εξελίσσονται. Σύνθετο υλικό είναι αυτό που ενσωματώνει ένα συστατικό, συνήθως ανόργανο με τη μορφή σωματιδίων, ινών ή πλέγματος, στη μήτρα ενός άλλου συστατικού, συνήθως πολυμερικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σύνθετου υλικού είναι οι ίνες άνθρακα που ενσωματώνονται σε πολυμερική μήτρα, που έχει το ρόλο του συνδετικού υλικού μεταξύ των ινών δηλαδή της «κόλλας», και οι 2 φάσεις είναι διακριτές με το μάτι.^{42,43} Το υλικό αυτό βρίσκει εφαρμογές στην αεροδιαστημική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε αθλητικά είδη όπως ποδήλατα, σανίδες σερφ κ.α, καθώς είναι ελαφρύ και έχει αυξημένες μηχανικές αντοχές.^{43}

Τα υβριδικά υλικά είναι παρόμοια με τα σύνθετα ως πεδίο. Ως υβριδικό υλικό ορίζεται, σύμφωνα με την IUPAC, το υλικό εκείνο που αποτελεί μίξη ανόργανων συστατικών, οργανικών συστατικών ή και των δύο ειδών. Συνήθως οι διαστάσεις των συστατικών είναι κάτω του 1 μm. Όταν οι 2 φάσεις είναι στη νανοκλίμακα (<100nm) τότε το υλικό είναι νανοϋβριδικό. Οι 2 φάσεις αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και συνδέονται με δεσμούς, οπότε και ορίζονται 2 είδη υβριδικών υλικών αυτά της Class 1 και της Class 2. Τα Class 1 υβριδικά υλικά έχουν αδύναμες αλληλεπιδράσεις και συνδέσεις μεταξύ των φάσεων δηλαδή πρόκειται για δεσμούς van der Waals, δεσμούς υδρογόνου ή αδύναμες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Στα Class 2 οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φάσεων είναι ισχυρές χημικά όπως στην περίπτωση των ομοιοπολικών δεσμών (Σχήμα 4.1.1).^{42}



Σχήμα 4.1.1. Αλληλεπίδραση των συστατικών του υβριδικού υλικού μέσω α) ασθενών δεσμών (Class 1) και β) ισχυρών δεσμών (Class 2)^{44}

Σημειώνεται ωστόσο ότι αν και οι περισσότερες εφαρμογές υβριδικών υλικών είναι στον 21^ο αιώνα, η ιστορία τους ξεκινά χιλιάδες χρόνια πριν (>10000 π.Χ) όπου υβριδικές μπογιές χρησιμοποιήθηκαν σε τοιχογραφίες (π.χ Σπήλαιο Λασκώ) (Εικόνα 4.1.1). Πρόκειται για μπογιά με ανόργανα συστατικά τη σκόνη σκουριάς Fe_2O_3 που είναι το πιγμέντο (χρωστική) και μέσο βαφής (πράσινη πάστα) τις αργιλοπυριτικές αργίλους, ενώ το οργανικό συστατικό που δρα ως συνδετικό υλικό να είναι λίπη, ούρα, σάλιο, αίμα και μυελός των οστών.^{44}



Εικόνα 4.1.1. Τοιχογραφία στο σπήλαιο Λασκώ που ανακαλύφθηκε το 1940.^{45}

4.2.Νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου-φερριτών

Ρύπανση από χρωστικές και απορρόφηση αυτών

Οι χρωστικές (βαφές) χρησιμοποιούνται ευρέως από βιομηχανίες υφασμάτων, χαρτιού, τροφίμων, δερμάτων, εκτυπώσεων και πλαστικών.^{46} Η μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από χρωστικές που μπορεί να απορρίπτονται ακόμα και απ' ευθείας σε αυτά είναι ένα διεθνές περιβαλλοντικό πρόβλημα προκαλώντας προβλήματα στη θαλάσσια ζωή, εμποδίζοντας τη διείσδυση φωτός και επηρεάζοντας τη φωτοχημική και βιολογική δραστηριότητα, αλλά και στην ανθρώπινη καθώς οι χρωστικές είναι επιβλαβείς.^{47,48}



Εικόνα 4.2.1. Ο ποταμός Jian στη βόρεια Κίνα, που έγινε κόκκινος το 2011, ως αποτέλεσμα απόρριψης χρωστικών από εργοστάσιο.^{49}

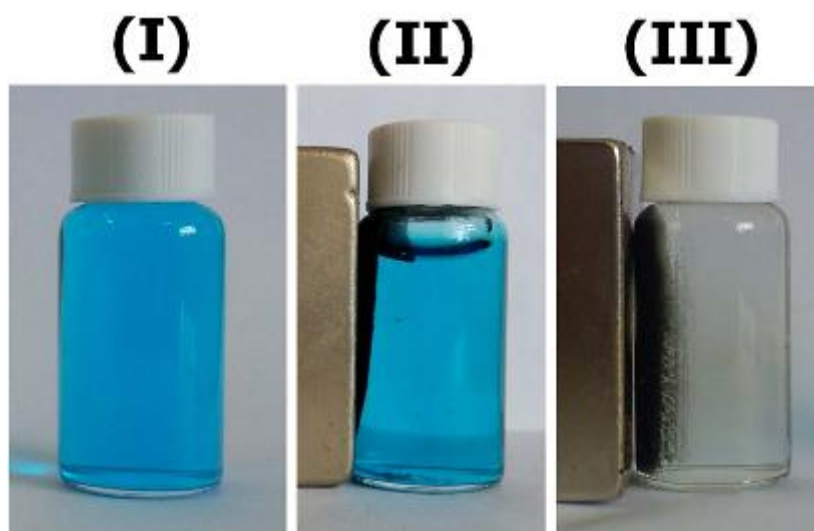
Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για απομάκρυνση χρωστικών περιλαμβάνουν χημικές οξειδώσεις, φωτοκαταλυτική αποδόμηση, βιολογική δράση, ηλεκτροχημικές τεχνικές κ.α. Λόγω δυσκολίας αποδόμησης των χρωστικών λόγω της συνήθους αρωματικής τους δομής, η απορρόφηση με στερεό υλικό ενδείκνυται για μέθοδος απομάκρυνσης χρωστικών και αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω υψηλής απόδοσης, χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων, απλότητας και φιλικότητας προς το περιβάλλον.^{39,46,47}

Από τα υλικά προσρόφησης χρωστικών, κύρια χρήση έχει ο ενεργός άνθρακας λόγω υψηλής ειδικής επιφάνειας που όμως χρειάζεται συλλογή και αναγέννηση μέσω φίλτρων ή φυγοκεντρήσεων με πιθανό μπλοκάρισμα αυτών ή απώλειας υλικού. Εκτός αυτών λόγω μη πολικής επιφάνειας η απορροφητικότητα μικρού μοριακού βάρους πολικών ρύπων είναι χαμηλή.^{39} Από τα νέα υλικά με βάση τον άνθρακα το γραφένιο εκδηλώνει πολύ καλά χαρακτηριστικά απορρόφησης λόγω της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας.^{47} Ωστόσο λόγω υδροφοβικότητας των στρωμάτων γραφενίου δεν είναι πολύ κατάλληλο για απομάκρυνση χρωστικών από το νερό λόγω μη καλής διασποράς του. Το οξείδιο του γραφενίου από την άλλη είναι υδροφιλικό λόγω των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του και επομένως διασπείρεται καλά

στο νερό για απομάκρυνση χρωστικών ή/και βαρέων μετάλλων.^{48} Το μειονέκτημα των στερεών απορροφητών έγκειται στην πολλές φορές δυσκολία απομόνωσης και ανακύκλωσης αυτών όπου αυξάνει το κόστος της διαδικασίας απορρόφησης, ενώ μπορεί να προκληθεί ρύπανση από τα στερεά.^{47,48}

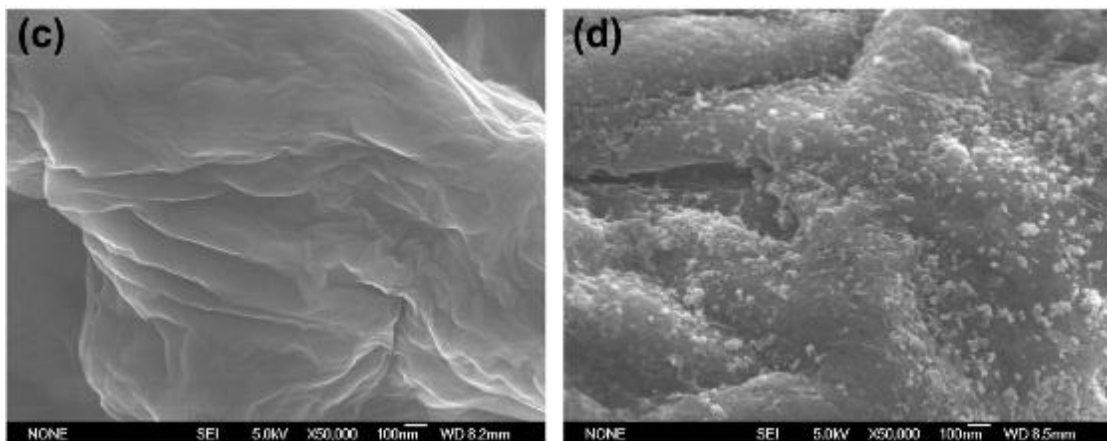
Χρήση φερριτών για το σχηματισμό μαγνητικού οξειδίου του γραφενίου

Η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στη χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων (κλίμακα <math><100\text{nm}</math>) καθώς ο μαγνητικός διαχωρισμός ενδείκνυται κυρίως για την επεξεργασία χρωστικών και βλαβερών μετάλλων από το νερό. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια είναι κυρίως φερρίτες (MFe_2O_4 , όπου M δισθενές μέταλλο) όπου εκτός το μέγεθός τους έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια, καλές μαγνητικές ιδιότητες και ρυθμιζόμενη μορφολογία.^{39,46,48} Η σύνθεση επομένως νανοϋβριδικών υλικών, που είναι και ο στόχος της εργασίας, οξειδίου του γραφενίου και φερριτών (συγκεκριμένα MgFe_2O_4 , με άλλους πιθανούς NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 κ.α) μπορεί να βρει χρήση στην απομάκρυνση χρωστικών ή/και βαρέων μετάλλων από το νερό καθώς διαθέτουν υψηλή δυνατότητα απορρόφησης και μαγνητικά χαρακτηριστικά (φερρίτης) για εύκολη μαγνητική απομάκρυνση χωρίς δευτερογενή ρύπανση (λόγω στερεού).^{46} Ο φερρίτης MgFe_2O_4 που χρησιμοποιείται στο νανοϋβριδικό υλικό είναι ένας μαλακός μαγνητικός ημιαγωγός n-τύπου με διάφορες εφαρμογές. Ορισμένες είναι σε μαγνητικές καταγραφές υψηλής πυκνότητας, υλικό ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, σένσορες υγρασίας και υπερθερμίας, κατάλυση και απορρόφηση χρωστικών/βαρέων μετάλλων από το νερό. Επίσης ο φερρίτης αυτός όπως και ο CaFe_2O_4 προσφέρουν ένα επιπλέον πλεονέκτημα στο νανοϋβριδικό υλικό καθώς δεν έχουν τοξικά βαρέα μέταλλα στη δομή τους και είναι βιοσυμβατά και ασφαλή.^{50}





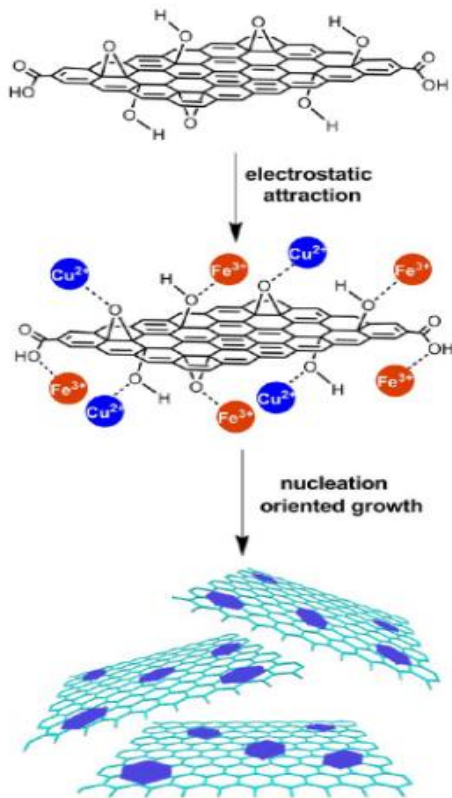
Εικόνα 4.2.2. Απορρόφηση μπλε του μεθυλενίου (πάνω εικόνα) και ροδαμίνης Β (κάτω εικόνα) συγκέντρωσης 20mg/L μετά από προσθήκη νανοσωματιδίων $Fe_3O_4(II)$ και νανοϋβριδικού υλικού GO/Fe_3O_4 μετά από 12 ώρες επαφή υπό συνεχή ανάδευση. Τα υλικά παρατηρούνται στα τοιχώματα αριστερά λόγω μαγνητικής έλξης από εξωτερικό μαγνήτη.^{51}



Εικόνα 4.2.3. Εικόνα SEM του GO(αριστερά) και μαγνητικού GO νανοσυνθέτου(δεξιά).^{48}

Μηχανισμός σύνθεσης του νανοϋβριδικού υλικού GO-φερριτών

Λόγω της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του GO από τις οξυγονούχες ομάδες, τα ιόντα των μετάλλων που προκύπτουν από τα άλατα «δένονται» στην επιφάνεια μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Εν συνεχεία σχηματίζονται μικροί νανοκρύσταλλοι που δρουν ως πυρήνες για ταξινομημένη συσσωμάτωση και δημιουργία νανοσωματιδίων και αύξηση του μεγέθους τους μέσω της υδροθερμικής αντίδρασης.^{52}



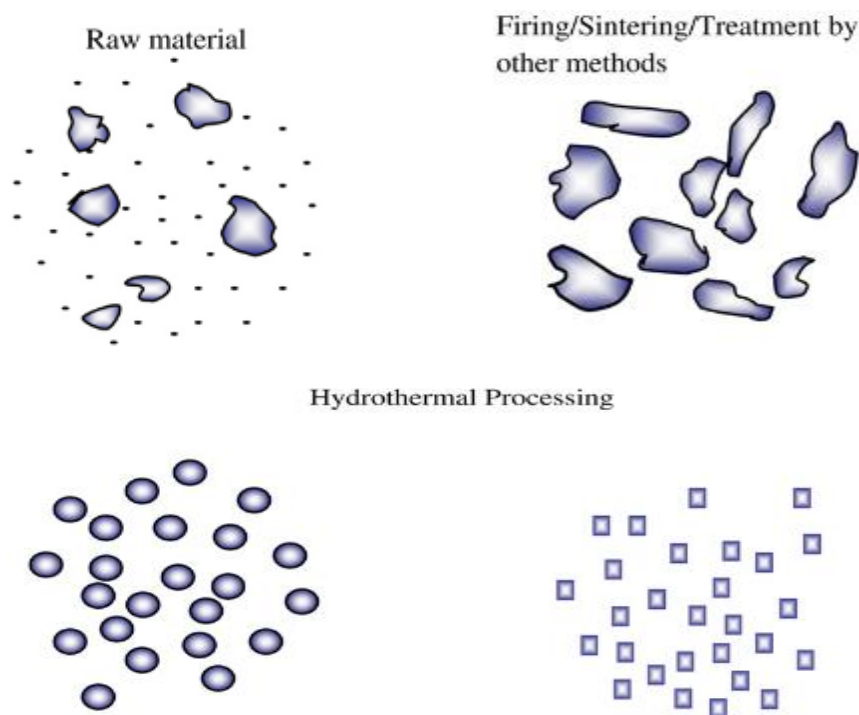
Σχήμα 4.2.1. Σχηματική αναπαράσταση του πιθανού μηχανισμού σύνθεσης εξαγωγικών νανοφυλλιδίων(nanoflakes) CuFe_2O_4 στην επιφάνεια του GO προς δημιουργία του τελικού νανοϋβριδικού υλικού.^{52}

Συμπεραίνοντας, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των φερριτών MFe_2O_4 , μαζί με αυτά του GO όπως υδροφιλικότητα, ενεργή φορτισμένη επιφάνεια (λόγω $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ κ.α) και βιοσυμβατότητα κάνουν το νανοϋβριδικό υλικό $\text{GO-MFe}_2\text{O}_4$ ένα σπουδαίο υλικό με εφαρμογές εκτός της καλής χρήσης ως απορροφητής, σε συστήματα «drug delivery», στην αποθήκευση ενέργειας, σε μαγνητικές καταγραφές, σε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, στην κατάλυση, στην αποθήκευση πληροφοριών, σε αισθητήρες/σένσορες κ.α.^{50,53}

Κεφάλαιο 5. Υδροθερμική Μέθοδος (Hydrothermal technique)

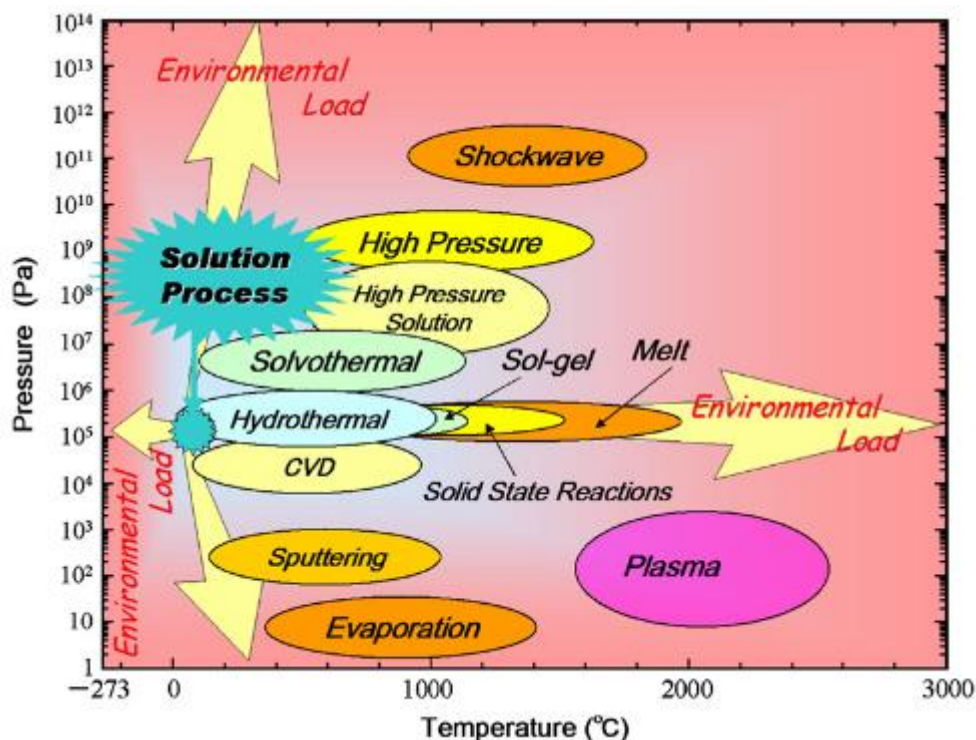
Η ονομασία προέρχεται από τις Ελληνικές λέξεις ύδωρ και θερμός και είναι καθαρά γεωλογικής προέλευσης. Χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Βρετανό γεωλόγο Sir Roderick Murchison (1792-1871) ώστε να ερμηνεύσει τη δράση του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που επιφέρει αλλαγές στον φλοιό της γης οδηγώντας στο σχηματισμό πετρωμάτων. Η υδροθερμική επεξεργασία ορίζεται, σύμφωνα με τους Bygarrp και Yoshimura, ως οποιαδήποτε ετερογενής χημική αντίδραση παρουσία υδατικού ή μη διαλύτη, σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία δωματίου και πίεση πάνω από 1 atm σε κλειστό σύστημα.^{54} Αν ο διαλύτης είναι μη υδατικός ορίζεται ως διαλυτοθερμική μέθοδος, ενώ ανάλογα το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται μπορεί να πάρει ονομασίες όπως γλυκοθερμική, αλκοθερμική, αμμοθερμική κλπ.^{55,56}

Η υδροθερμική μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην σύνθεση και επεξεργασία προηγμένων υλικών και νανοδομών που προορίζονται για χρήσεις στην ηλεκτρονική, κατάλυση, οπτοηλεκτρονική, μαγνητική αποθήκευση δεδομένων, βιοϊατρική κ.α. Εκτός από αυτούσια και ομοιογενή υλικά, η υδροθερμική μέθοδος προσφέρεται για σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών και νανοσυνθέτων. Παρουσιάζει πλεονεκτήματα στη σύνθεση προηγμένων σε σχέση με συμβατικές μεθόδους και μπορεί να δώσει υλικά με υψηλή ποιότητας και καθαρότητα, υψηλή κρυσταλλικότητα, στενό εύρος κατανομής του μεγέθους σωματιδίων, δυνατότητα για μικρο και νανοσωματίδια, ελεγχόμενη μορφολογία, μικροδομή και διαδικασίας πυρηνοποίησης.^{54}



Εικόνα 5.1. Διαφορές στην ομοιομορφία και κατανομή του μεγέθους του υλικού επεξεργασμένο με την υδροθερμική μέθοδο και με άλλες συμβατικές μεθόδους.^{54}

Με τον έλεγχο των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τα νανοϋλικά μπορούν να αποδώσουν καλύτερα τις ενισχυμένες ιδιότητες (ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές κλπ.) που έχουν σε σχέση με τα ίδια υλικά σε μεγαλύτερη κλίμακα (μικρο-κλίμακας και πάνω). Σημαντικό στοιχείο της ίδιας της υδροθερμικής μεθόδου είναι ότι γίνεται σε ένα στάδιο, έχει χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, δεν απαιτεί πολύπλοκο εξοπλισμό και είναι γρήγορη, με δυνατότητα να κατέβει πιο πολύ σε χρόνο με συνδυασμό αυτής με μικροκύματα, υπερήχους, μηχανικά, με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κ.α.^{54}



Σχήμα 5.1. Διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας για επεξεργασία και σύνθεση υλικών με διάφορες μεθόδους.^{54}

Όπως προαναφέρθηκε η υδροθερμική μέθοδος πραγματοποιείται σε κλειστό σύστημα. Πιο συγκεκριμένα τα αντιδραστήρια μαζί με το διαλύτη (νερό ή οργανικός) τοποθετούνται σε αυτόκλειστο δοχείο ώστε να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις υπό κατάλληλη θερμοκρασία (συνήθως πάνω από τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη, σε υπό ή υπερκρίσιμες συνθήκες) και υπό την αναπτυσσόμενη πίεση.^{55,57}

Η επιλογή του αυτόκλειστου δοχείου για τη σύνθεση πρέπει να γίνεται με βάση τις συνθήκες που θα επικρατούν εκεί και επομένως κύρια χαρακτηριστικά που χρειάζεται είναι η αδράνεια σε βάσεις-οξέα, να αντέχει τις θερμοκρασίες και τις πιέσεις που αναπτύσσονται όπως και να συναρμολογείται/αποσυναρμολογείται εύκολα. Συνήθη αυτόκλειστα δοχεία είναι από χαλαζία, κράματα χάλυβα ή άλλα υλικά ανάλογα τις ανάγκες της σύνθεσης. Λόγω πιθανής διάβρωσης των μεταλλικών τοιχωμάτων του δοχείου από τις ουσίες και τις συνθήκες εφαρμογής χρησιμοποιούνται εσωτερικά τοιχώματα ή κάψουλες από ανθεκτικά στη διάβρωση υλικά.^{56} Η κάψουλα από Teflon για παράδειγμα έχει μεγάλη εφαρμογή λόγω της

αντοχής σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (έως 300°C) και πιέσεις και της εξαιρετικής ανθεκτικότητας σε αλκαλικά και όξινα μέσα (ακόμα και σε HF που δεν μπορεί ο χαλαζίας).^{55,56}



Εικόνα 5.2. Αυτόκλειστο δοχείο του εμπορίου από ανοξείδωτο χάλυβα και κάψουλα Teflon.^{58}

Υδροθερμικοί παράγοντες

Η έρευνα σήμερα μέσω της υδροθερμικής μεθόδου είναι για τη σύνθεση όχι μόνο bulk κρυστάλλων (όπως χαλαζία), αλλά σωματίδια και νανοσωματίδια με ακριβή μορφολογία και μέγεθος.^{59} Οι παράγοντες της υδροθερμικής μεθόδου όπως θερμοκρασία, πίεση, χρόνος αντίδρασης όπως και ο διαλύτης, το pH και η συγκέντρωση των αντιδρώντων επηρεάζουν την μορφολογία και το μέγεθος των νανοϋλικών που καθορίζουν και τις τελικές τους ιδιότητες. Ο ακριβής καθορισμός των παραγόντων για την σύνθεση θα δημιουργήσει τον ακριβή ρυθμό της αντίδρασης, ώστε να σχηματιστούν οι πρώτοι πυρήνες και μέσω της ανάπτυξης αυτών να γίνει η αυτοσυναρμολόγηση των ζητούμενων νανοϋλικών.^{54}

Η χημική σύσταση των αντιδρώντων πρέπει να είναι ανάλογη του ζητούμενου τελικού υλικού και η συγκέντρωση αυτών επιδρά στην τελική μορφολογία και σχήμα (σφαίρες, ράβδοι κλπ.) του υλικού. Άλλο σημαντικό στοιχείο είναι η σωστή επιλογή του διαλύτη για την ζητούμενη σύνθεση, καθώς άλλος διαλύτης μπορεί να δώσει διαφορετικό υλικό ή να μην δώσει και καθόλου, εφόσον έχει σημασία η διαλυτότητα και αλληλεπίδραση των αντιδρώντων με αυτόν και ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η σύνθεση. Τέλος η θερμοκρασία και πίεση της διαδικασίας σύνθεσης επιδρούν σημαντικά, εφόσον επεμβαίνουν στην διαλυτότητα των συστατικών στο διαλύτη και επομένως τη συγκέντρωση που θα έχουν σε αυτόν, όπως και το ρυθμό αντίδρασης και άρα τη διαδικασία πυρηνοποίησης και ανάπτυξης των κρυστάλλων και το τελικό μέγεθος του μικρο ή νανουλικού.^{56}

Κεφάλαιο 6. Σύνθεση Νανοϋβριδικού Υλικού MgFe₂O₄-GO

Έγινε απ' ευθείας παραλαβή του GO το οποίο συντέθηκε στο εργαστήριο μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummers, με χρήση σκόνης γραφίτη, H₂SO₄, NaNO₃, KMnO₄, H₂O₂ και HCl. Η σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού έγινε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου για την δημιουργία του φερρίτη στην επιφάνεια του GO, η οποία αρχικά τροποποιήθηκε με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τις ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού MgFe₂O₄-GO.

Πίνακας 6.1. Χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση MgFe₂O₄-GO

Όνομασία	Μοριακός τύπος	Καθαρότητα (purity)	Προμηθευτής
Hexadecyltrimethylammonium Bromide-CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	≥98%	Sigma-Aldrich
Poly(sodium 4-styrenesulfonate)-PSS	(C ₈ H ₇ NaO ₃ S) _n Average MW~70000		Sigma-Aldrich
Iron chloride hexahydrate	FeCl ₃ .6H ₂ O	≥99%	Sigma-Aldrich
Magnesium sulfate heptahydrate	MgSO ₄ .7H ₂ O	≥99,5%	MERCK
Ethylene Glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	>99,5%	1)FERAK BERLIN 2)ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΧΗΜΙΚΑ Α.Ε
Polyethylene Glycol	H-(OCH ₂ CH ₂) _n -OH Avg.MW 4000		Sigma-Aldrich
Sodium Acetate	CH ₃ COONa	≥99%	Honeywell

6.1. Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά γίνεται η προκατεργασία της επιφάνειας του GO με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS. Λαμβάνονται 50mg GO και στα οποία προστίθενται 66,67mL υδατικού διαλύματος CTAB 1%w/v και το μείγμα αφήνεται σε λουτρό υπερήχων (συχνότητα 40kHz) για 30min, ώστε να πραγματοποιηθεί καλή διασπορά του GO στο διάλυμα. Ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 4000rpm για 10min για την απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού (διάλυμα CTAB) και το παραληφθέν υλικό εκπλένεται με απιονισμένο νερό με φυγοκέντρηση στις 4000rpm για 10min. Το νερό απομακρύνεται και στο υλικό προστίθενται 66,67mL υδατικού διαλύματος PSS 1%w/v και το μείγμα παραμένει σε λουτρό υπερήχων για 30min και ύστερα αφήνεται σε ηρεμία για περίπου 20h. Μετά το διάλυμα PSS απομακρύνεται μέσω

φυγοκέντρησης (4000rpm,10min) και στο υλικό προστίθενται 40mL αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol) και το μείγμα τοποθετείται στους υπερήχους για 30min.

Η δημιουργία του $MgFe_2O_4$ στο GO ξεκινά με την προσθήκη χαρακτηριστικών ποσοτήτων αλάτων μετάλλων ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ώστε τελικώς να δημιουργηθούν νανοϋβριδικά υλικά $MgFe_2O_4$ -GO με διάφορες αναλογίες. Πιο συγκεκριμένα έγιναν 3 επαναληπτικές σειρές πειραμάτων και δημιουργία 4 δειγμάτων $MgFe_2O_4$ -GO με διαφορετικές αναλογίες φερρίτη και GO. Γενικώς για την πρώτη αναλογία προστίθενται 0,3333g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και 0,1520g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ στο μείγμα του GO και της αιθυλενογλυκόλης και ακολουθεί εφαρμογή υπερήχων για 30min. Ύστερα προστίθενται σταδιακά και ενώ το παραπάνω μείγμα είναι υπό έντονη μαγνητική ανάδευση, 3,6g CH_3COONa (sodium acetate) και 1g πολυαιθυλενογλυκόλης (Polyethylene glycol-PEG) και το όλο μείγμα παραμένει υπό ανάδευση για 30min.

Τέλος το μείγμα τοποθετείται σε κάψουλα από Teflon, συναρμολογείται το αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα και τοποθετείται σε φούρνο στους $200^\circ C$ για 12h, ώστε να πραγματοποιηθεί η διαλυτοθερμική επεξεργασία και οι αντιδράσεις της. Το αυτόκλειστο ύστερα κρυώνει φυσικά ως θερμοκρασία δωματίου, αποσυναρμολογείται και το μείγμα φυγοκεντρείται για απομάκρυνση του διαλύτη, το υλικό εκπλένεται με νερό με φυγοκέντρηση και ύστερα με ακετόνη, συλλέγεται και τοποθετείται για ξήρανση στους $60^\circ C$ για 12-24h.



Εικόνα 6.1. Το αυτόκλειστο δοχείο ανοξείδωτου χάλυβα μαζί με την κάψουλα Teflon που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού.

Πίνακας 6.2. Οι ποσότητες των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση διαφορετικών αναλογιών του νανοϋβριδικού υλικού $MgFe_2O_4$ -GO μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στους $200^\circ C$ για 12h.

Υλικό	Ποσότητες αντιδραστηρίων					
	GO-COOH	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Ethylene glycol	CH_3COONa	PEG
MgFe₂O₄-GO(1)	50mg	0,3335g	0,1518g	40mL	3,6g	1g
MgFe₂O₄-GO(2)	50mg	0,2497g	0,1136g	40mL	3,6g	1g
MgFe₂O₄-GO(3)	50mg	0,1667g	0,0762g	40mL	3,6g	1g
MgFe₂O₄-GO(4)	50mg	0,0833g	0,0380g	40mL	3,6g	1g

6.2. Δράση των διαφόρων ουσιών στην σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού

Το GO μπορεί και διασπείρεται στο νερό λόγω των καρβοξυλομάδων που διαθέτει και αποφλοιώνεται σε μονά φύλλα. Το CTAB, μια κατιονική επιφανειοδραστική ουσία με μια κατιονική κεφαλή(N^+) και μια υδρόφοβη ουρά, έλκεται και αλληλεπιδρά με τα αρνητικά τμήματα της επιφάνειας των φύλλων του GO (όπως $-COO^-$), ηλεκτροστατικά μέσω της κεφαλής N^+ (ιοντική αλληλεπίδραση).^{60} Το PSS, πολυμερές με υδρόφοβα τμήματα και διακλαδώσεις με ανιονικές σουλφονομάδες (SO_3^-) στα άκρα, δένεται εν συνεχεία μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων με την υδρόφοβη ουρά του CTAB, αφήνοντας έτσι και πάλι αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του GO (λόγω SO_3^-), με κάθε φύλλο GO σαν να έχει πλέον μια τμηματική μεμβράνη οπότε και περιορίζεται η συσσωμάτωσή τους.

Οι πρόδρομες ενώσεις των αλάτων ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) για τη δημιουργία του φερρίτη, δίνουν τα ιόντα Fe^{3+} και Mg^{2+} , τα οποία έλκονται και δεσμεύονται ηλεκτροστατικά από την επιφάνεια του GO, ώστε εν συνεχεία να δώσουν το $MgFe_2O_4$ υπό τις συνθήκες της διαλυτοθερμικής επεξεργασίας. Η δράση του CH_3COONa (NaAc) είναι πολύ σημαντική στη διαλυτοθερμική επεξεργασία και σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού. Έχει διαπιστωθεί ότι η διαλυτοθερμική επεξεργασία παράγει μεγάλα μαγνητικά σωματίδια (250-400nm) λόγω της υψηλής τους επιφανειακής ενέργειας και έντασης.^{61}

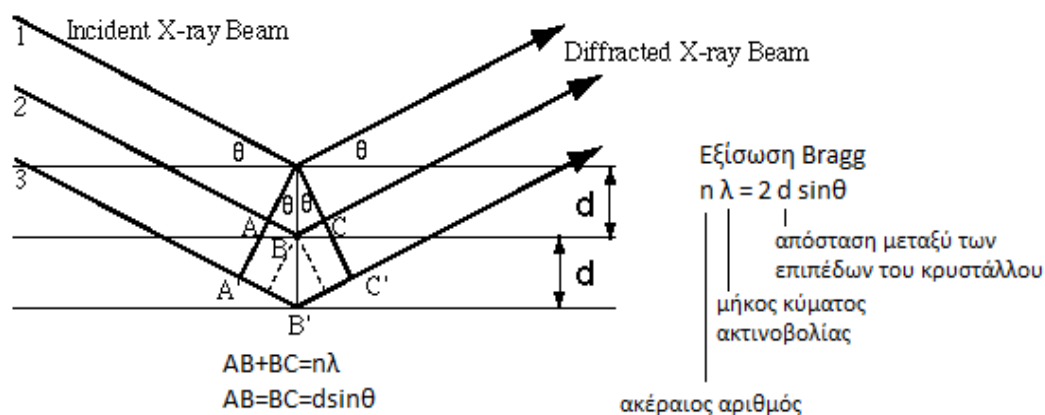
Για την περίπτωση της σύνθεσης $CuFe_2O_4$ φερρίτη σε αναγμένο οξείδιο του γραφενίου, φάνηκε ότι με μηδενική συγκέντρωση NaAc δεν σχηματίζονταν

σωματίδια, ενώ με σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης μειωνόντουσαν οι σχηματιζόμενοι νανοράβδοι Cu και σχηματίζονταν νανოსωματίδια CuFe_2O_4 , τα οποία μεγάλωναν σε μέγεθος και αποκτούσαν υψηλότερη κρυσταλλικότητα καθώς η συγκέντρωση αυξανόταν παραπάνω. Η εξήγηση πιθανόν να είναι ότι το NaAc δρα ως μεταλλοποιητής μεταξύ των ουσιών Fe και Cu και ευνοεί τον σχηματισμό CuFe_2O_4 , παρά των νανοράβδων Cu, επεμβαίνοντας στον μηχανισμό πυρηνοποίησής του.^{62} Η PEG δρα ως εμπόδιο στη σύνθεση μεγάλων σωματιδίων, ιδιαίτερα όσο μεγαλύτερο MW έχει (όπως PEG_{10000}), καθώς δένεται επιφανειακά στα σχηματιζόμενα νανოსωματίδια, τα οποία σταθεροποιούνται, η ανάπτυξή τους μειώνεται όπως επίσης παρεμποδίζεται και η συνένωση με την δραστική επιφάνεια άλλων σωματιδίων. Έτσι υπάρχει καλύτερος έλεγχος του μεγέθους και του εύρους μεγεθών των νανოსωματιδίων φερριτών.^{63}

Κεφάλαιο 7. Μεθόδοι χαρακτηρισμού των νανοϋβριδικών υλικών $MgFe_2O_4-GO$ και πειράματα προσρόφησης χρωστικής από υδατικό διάλυμα

7.1.Περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction spectroscopy-XRD)

Οι ακτίνες X που δημιουργούνται από βομβαρδισμό ενός μετάλλου στόχου (συνήθως χαλκού) με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (με τη θέρμανση ενός νήματος βολφραμίου) φιλτράρονται από μονοχρωμάτωρα για τη χρήση συγκεκριμένου μήκους κύματος (όπως $1,5418\text{\AA}$ για το χαλκό) και οδηγούνται προς το δείγμα (σε σκόνη). Οι ακτίνες προσπίπτουν στο δείγμα υπό κάποια γωνία θ και ανακλώνται από τα στρώματα του κρυστάλλου μόνον όταν ικανοποιείται η εξίσωση του Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) (σχήμα 7.1.1.), οπότε και πρόκειται για ενισχυτική συμβολή και οι ανακλώμενες ακτίνες συλλέγονται, καταγράφονται και επεξεργάζονται από X-ray ανιχνευτή που ύστερα δίνει κατάλληλο σήμα στον υπολογιστή ώστε να παρουσιαστεί η συγκεκριμένη κορυφή (ένταση ακτινοβολίας) σε διάγραμμα. Σημειώνεται ότι καθώς το δείγμα περιστρέφεται σε σχέση με τις ακτίνες με γωνία θ , ενώ ο ανιχνευτής που είναι από έξω είναι υπό γωνία 2θ και έτσι τελικώς στο διάγραμμα εμφανίζεται η γωνία του ανιχνευτή (2θ). Συνήθεις γωνίες σάρωσης για χαρακτηρισμό δειγμάτων είναι από $2\theta=5^\circ$ έως 70° .^(64,65)

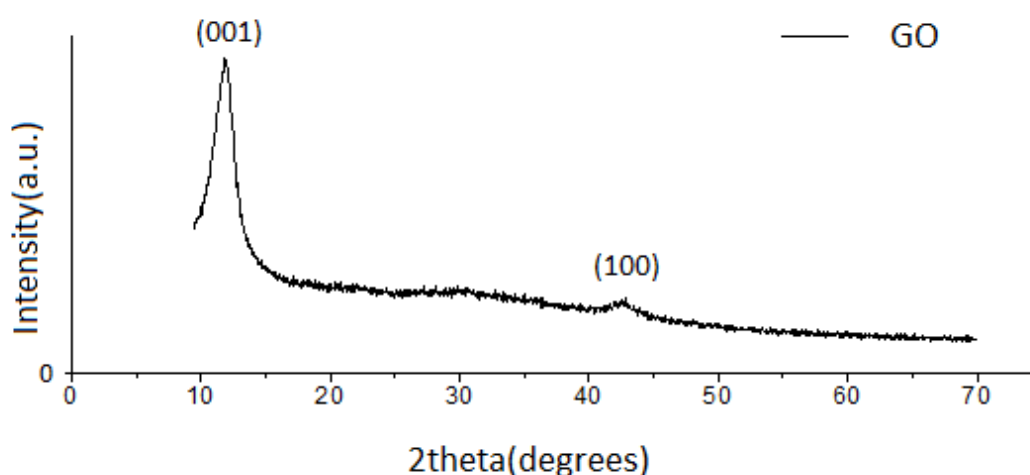


Σχήμα 7.1.1. Παρουσίαση ακτίνων X καθώς προσπίπτουν και ανακλώνται από τα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος μόνον όταν ικανοποιείται η εξίσωση του Bragg για ενισχυτική συμβολή.⁽⁶⁶⁾

Η περίθλαση ακτίνων X είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη και τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών και τον προσδιορισμό διαφόρων χαρακτηριστικών τους. Όπως για παράδειγμα, η σταθερά πλέγματος και η απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων. Επιπλέον οι αποστάσεις «d» είναι ξεχωριστές για κάθε κρυσταλλική ουσία και με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει ταυτοποίηση μιας ουσίας μέσα από βιβλιοθήκες πρότυπων ουσιών. Έτσι χρησιμοποιείται στον χαρακτηρισμό του νανοϋβριδικού υλικού, καθώς δίνει αξιόπιστες πληροφορίες για το σχηματισμό του φερρίτη στην επιφάνεια του GO.

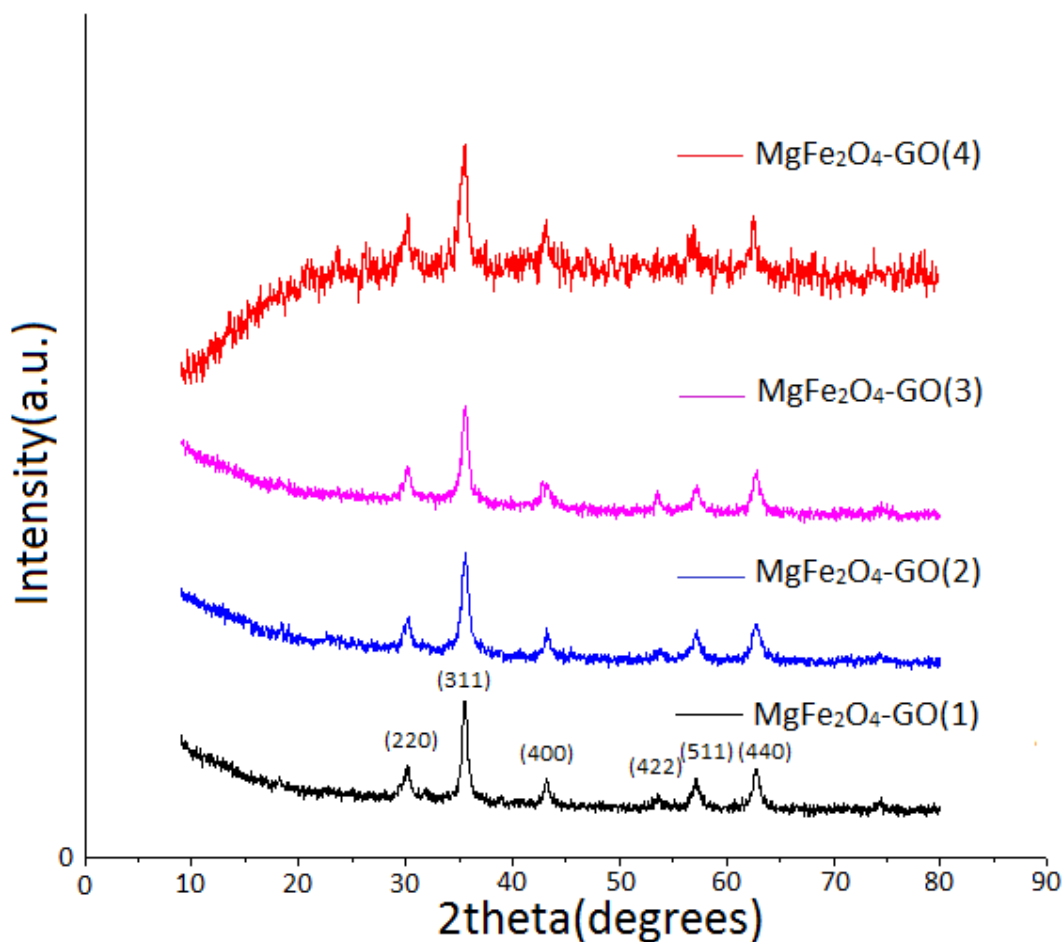
Αποτελέσματα XRD στο GO και MgFe₂O₄-GO

Στο Σχήμα 7.1.2. φαίνεται το φάσμα περίθλασης ακτινών X (συσκευή X Bruker D8 Advance Cu K α =0,15418nm)για το οξείδιο του γραφενίου (GO) που συντέθηκε στο εργαστήριο με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Παρατηρούνται 2 κύριες κορυφές περίθλασης στις 11,86° και 42,78° που προκύπτουν από περίθλαση των ακτινών στα επίπεδα (001) και (100) αντίστοιχα.^{50} Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Bragg με τα δεδομένα που παίρνονται από το φάσμα για την πρώτη κορυφή προκύπτει ότι η απόσταση $d_{(001)}$ μεταξύ των επιπέδων (στρώσεων) του GO είναι 0,7462nm. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από του γραφίτη (0,3354nm) λόγω της ενσωμάτωσης των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στα φύλλα του γραφίτη, με αποτέλεσμα να αποφλοιώνονται και να απομακρύνονται πιο πολύ μεταξύ τους.



Σχήμα 7.1.2. Φάσμα περίθλασης ακτινών X για το GO.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7.1.3.) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων περίθλασης ακτινών X στα δείγματα MgFe₂O₄-GO(1-4), στα οποία παρατηρούνται οι κορυφές περίθλασης (ενισχυτική συμβολή) σε γωνίες 2θ ίσες με 30,2°, 35,5°, 43,3°, 53,5°, 57,1°, 62,8°. Οι συγκεκριμένες γωνίες οφείλονται στα κρυσταλλικά επίπεδα του φερρίτη MgFe₂O₄ με δείκτες Miller (220), (311), (400), (422), (511), (440) αντίστοιχα, το οποίο δείχνει την ύπαρξη της κρυσταλλικής κυβικής σπινελικής δομής των νανοσωματιδίων MgFe₂O₄.^{50} Σημειώνεται ότι σε όλα τα δείγματα των νανοϋβριδικών υλικών δεν παρατηρούνται οι 2 κορυφές του GO που αντιστοιχούν στο (100) και (001) κρυσταλλικό επίπεδό του, γεγονός που δείχνει ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων MgFe₂O₄ στην επιφάνεια των φύλλων του GO οδηγεί σε περαιτέρω αποφλοίωση τους και αύξηση των αποστάσεών τους.



Σχήμα 7.1.3. Ενσωματωμένα τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ σε όλα τα δείγματα που συντέθηκαν (MgFe₂O₄-GO(1-4)).

Με βάση τη σχέση του Scherrer εκτιμάται και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών MgFe₂O₄, με $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$, όπου K είναι σταθερά ίση με 0,9, το λ το μήκος της ακτινοβολίας Χ, β είναι το πλάτος στο μισό του ύψους μιας συγκεκριμένης κορυφής (hkl) και θ η γωνία που προσπίπτουν οι ακτίνες και παρατηρείται η συγκεκριμένη κορυφή.^[50] Με εφαρμογή της σχέσης στην μεγαλύτερη κορυφή από το επίπεδο (311) προκύπτουν τα εξής:

Δείγμα	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
MgFe ₂ O ₄ -GO(1)	12,82
MgFe ₂ O ₄ -GO(2)	13,58
MgFe ₂ O ₄ -GO(3)	13,01
MgFe ₂ O ₄ -GO(4)	11,38

Παρατηρείται λοιπόν σχηματισμός νανωσωματιδίων MgFe₂O₄ στα δείγματα και τα οποία έχουν μικρές διαφορές στο μέγεθός αυτών ανάλογα με την ποσότητα πρόδρομων ουσιών (άλατα μετάλλων) που χρησιμοποιήθηκαν.

7.2. Φασματομετρία υπέρυθρου (Infrared spectroscopy)

Η υπέρυθρη ακτινοβολία (Infrared-IR) είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με τιμές μήκους κύματος (λ) μεταξύ 700nm και 1mm, οι οποίες χωρίζονται σε 3 περιοχές: NearIR (700nm-2,5 μ m), MiddleIR (2,5 μ m-50 μ m) και FarIR (50 μ m-1mm), με πιο χρησιμοποιούμενη περιοχή την MidIR. Η ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν μπορεί να προκαλέσει ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα ηλεκτρόνια των μορίων, όμως μπορεί να απορροφηθεί από τα μόρια λόγω των μικρών ενεργειακών διαφορών μεταξύ των περιστροφικών και δονητικών καταστάσεών τους.^{67,68}

Ένα μόριο με N άτομα έχει 3N βαθμούς ελευθερίας καθώς χρειάζονται 3 συντεταγμένες για κάθε ένα από αυτά για να περιγραφεί. Κρατώντας μόνο τις επιμέρους κινήσεις των ατόμων σε σχέση με άλλα άτομα, οι βαθμοί γίνονται 3N-6 διότι αφαιρούνται 3 για την μεταφορική και 3 για την περιστροφική κίνηση όλου του μορίου. Έτσι για μη γραμμικά μόρια οι βασικοί τρόποι δόνησης είναι 3N-6 και για γραμμικά 3N-5 αφού δεν είναι δυνατή η περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού.^{67,68} Τα είδη των δονήσεων των δεσμών μεταξύ των ατόμων στα μόρια είναι δονήσεις έκτασης (stretching) και κάμψης (bending) όπου στις τελευταίες ανήκουν τα είδη: ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging) και συστρεφόμενη (twisting), όπως αναφέρουν οι Skoog, Holler και Crouch.^{67}

Για να μπορεί να υπάρξει απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας πρέπει να υπάρχει αλλαγή στη διπολική ροπή ενός μορίου, δηλαδή στην κατανομή φορτίου (π.χ. στο πολικό μόριο H-F, το φορτίο έλκεται στο F λόγω ηλεκτραρνητικότητας), λόγω περιστροφικής ή δονητικής κίνησής του. Μόνον τότε το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας μπορεί να αλληλεπιδράσει με το δημιουργούμενο πεδίο από το μόριο, όταν η συχνότητα αυτής συμπίπτει με αυτή μιας βασικής δόνησης του μορίου, οπότε και μεταφέρεται η ενέργειά της. Η αύξηση της ενέργειας της δόνησης αυξάνει το πλάτος της και επομένως λόγω της απορρόφησης ακτινοβολίας μπορούμε να διαπιστώσουμε είδη δονήσεων που συμβαίνουν στους δεσμούς μεταξύ ατόμων, λόγω των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δόνησής τους.^{67,68}

Για τα χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος από 2,5 μ m-25 μ m δηλαδή κυματαριθμούς $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ από 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} μπορούν και διαπιστώνονται διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες και δεσμοί (όπως C-H, O-H, N-H, C=C κ.λ.π) καθώς οι συχνότητες δόνησής τους ανήκουν σε αυτό το εύρος. Η συχνότητα δόνησης των δεσμών των ατόμων στο μόριο είναι ανάλογη της δύναμης του δεσμού και αντιστρόφως ανάλογη των μαζών των ατόμων που συμμετέχουν σε αυτόν. Έτσι ο διπλός δεσμός C=C απορροφά σε κυματαριθμό μεγαλύτερο από τον απλό C-C για την δόνηση έκτασης, ενώ η δόνηση έκτασης του C-H είναι μεγαλύτερη από του C-D (Deuterium).^{69}

Για την προετοιμασία του δείγματος λαμβάνεται ελάχιστη ποσότητα δείγματος που λειοτριβείται με ποσότητα άλατος KBr και εν συνεχεία πιέζεται σε υδραυλική πρέσα για δημιουργία παστίλιας που ύστερα θα τοποθετηθεί στο φασματόμετρο FTIR για ανάλυση. Το άλας KBr δεν απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή που

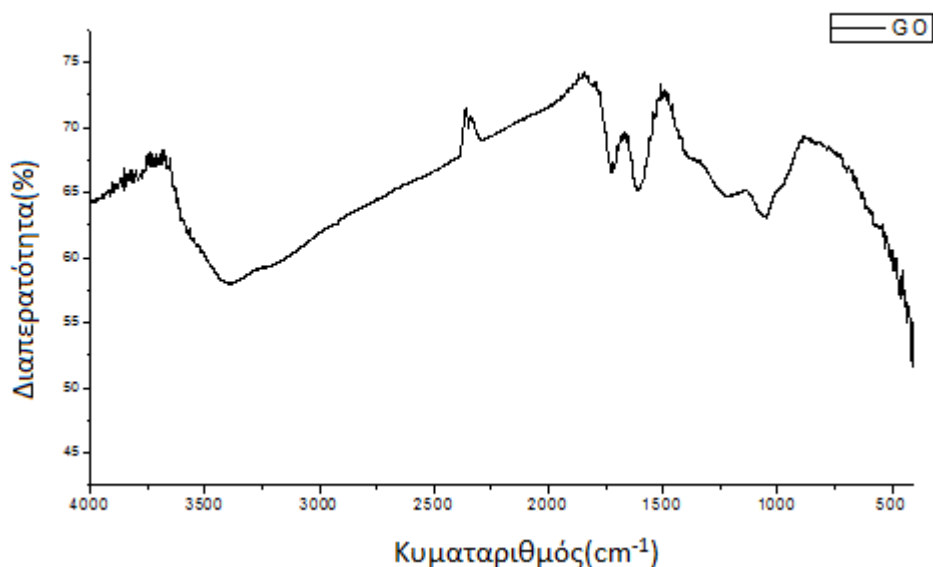
χρησιμοποιείται ($4000-400\text{cm}^{-1}$) οπότε είναι κατάλληλο για χρήση στην ανάλυση. Στο φασματοόμετρο FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) η ακτινοβολία της πηγής IR ανακλάται στο συμβολόμετρο και με μια σειρά κατόπτρων «χτυπάει» το δείγμα, ενώ μετά το πέρασμά της από αυτό καταλήγει στον ανιχνευτή, ο οποίος τη «μεταφράζει» σε κατάλληλο σήμα για να αποθηκευτεί στον υπολογιστή.^{67}

Αποτελέσματα φασματομετρίας FTIR στο GO και $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$

Η φασματομετρία FTIR είναι μια γρήγορη και απλή τεχνική για τον ποιοτικό προσδιορισμό διαφόρων ενώσεων με βάση το είδος του δεσμού και χρησιμοποιείται και στην περίπτωση των δειγμάτων $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ για να διαπιστωθούν το οξειδωμένο προϊόν (GO), ο σχηματισμός του φερριτη (MgFe_2O_4) και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους.

Στο σχήμα 7.2.1. παρουσιάζεται το FTIR διάγραμμα (συσκευή FT-IR JASCO 4200) του GO από το οποίο προέκυψαν τα νανοϋβριδικά υλικά. Αρχικά παρατηρείται μια ευρεία κορυφή περίπου στα 3390cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δόνηση έκτασης (stretching) του δεσμού O-H που προέρχεται από τριτοταγείς αλκοόλες που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του GO και από απορροφημένα μόρια νερού στο δείγμα. Η επόμενη ασθενής κορυφή στα $\sim 2350\text{cm}^{-1}$ οφείλεται σε ίχνη απορροφημένου ή ατμοσφαιρικού CO_2 . Οι επόμενες κορυφές είναι χαρακτηριστικές στο FT-IR φάσμα του GO, με την πρώτη στα 1725cm^{-1} να είναι λόγω της δόνησης έκτασης των καρβονυλίων (-C=O) όπως οξέα, αλδεΐδες, κετόνες, κ.α., ενώ η δεύτερη κορυφή στα 1615cm^{-1} ανήκει στη δόνηση κάμψης (bending) των δεσμών των απορροφημένων μορίων νερού στο δείγμα.^{28,70}

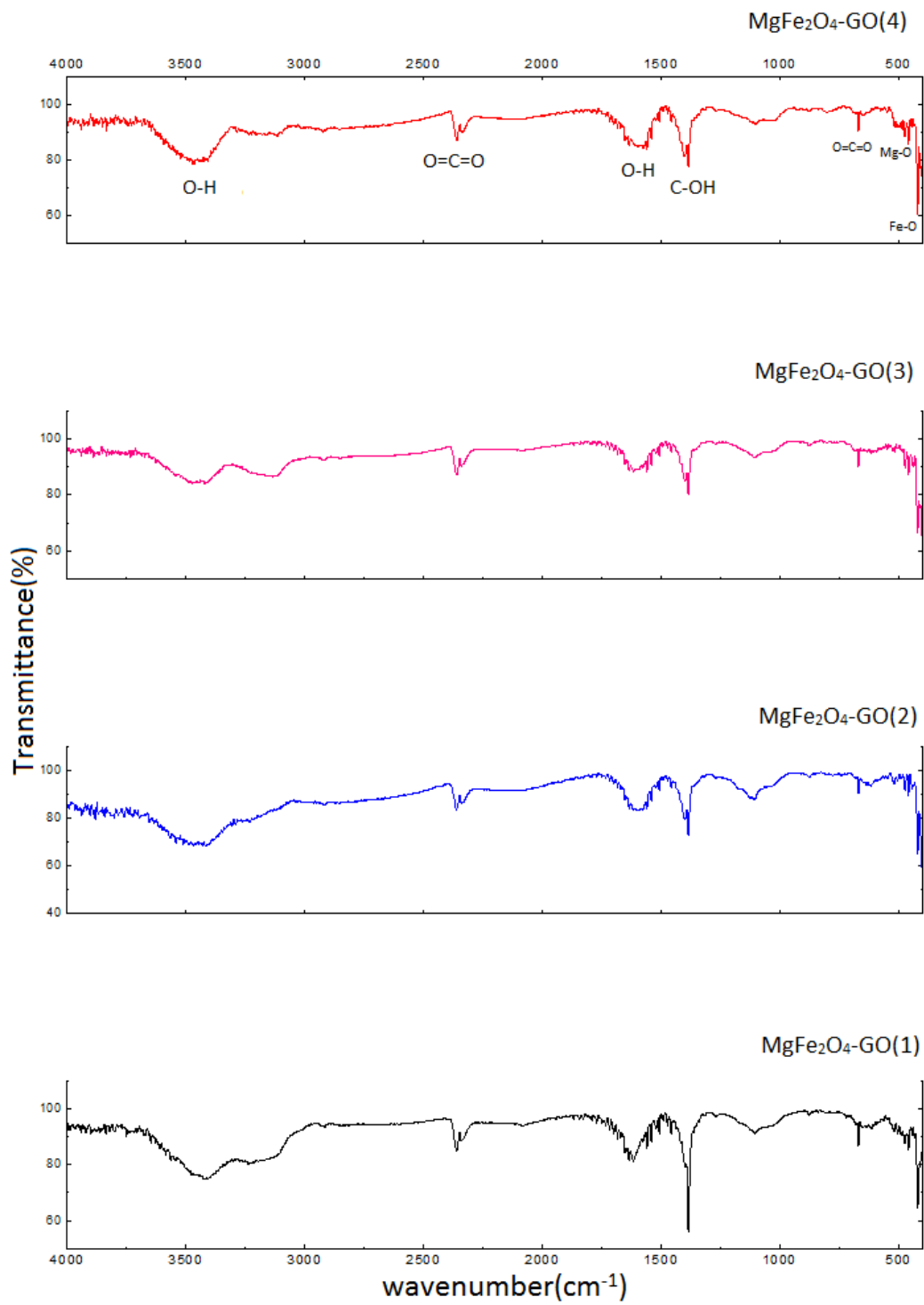
Η δεύτερη κορυφή στα 1615cm^{-1} θεωρείται από πολλές βιβλιογραφικές αναφορές ως δόνηση έκτασης του δεσμού C=C , όμως σύμφωνα με τους Dimiev και Eigler η κορυφή είναι λόγω των μορίων νερού όπως προαναφέρθηκε καθώς με χρήση βαρέως ύδατος (D_2O) η κορυφή είχε μετατοπιστεί λόγω διαφοράς της μάζας H με D. Η επόμενη κορυφή στα 1380cm^{-1} προκύπτει λόγω δόνησης κάμψης του C-OH των τριτοταγών αλκοολών του GO, ενώ αυτή στα $\sim 1220\text{cm}^{-1}$ πιθανόν οφείλεται στις εποξειδικές ομάδες ($\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$). Όσον αφορά την κορυφή στα 1050cm^{-1} δεν υπάρχει κάποια ξεκάθαρη δόνηση και παραμένει ανοιχτή.^{28}



Σχήμα 7.2.1. Το FT-IR φάσμα του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο συντέθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers.

Στη συνέχεια μελετώνται τα φάσματα FT-IR των σχηματισμένων νανοϋβριδικών υλικών (Σχήμα 7.2.2.) ώστε να διαπιστωθούν οι διάφορες ομάδες που δίνουν χαρακτηριστικές δονήσεις στο υλικό $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$. Αρχικά σε όλα τα φάσματα παρατηρείται η ευρεία κορυφή στα $\sim 3420\text{cm}^{-1}$ και με μικρότερη συνέχεια στα $\sim 3200\text{cm}^{-1}$ που οφείλεται στην δόνηση έκτασης του δεσμού O-H κυρίως λόγω των τριτοταγών αλκοολών αλλά και απορροφούμενου νερού. Στα 2360cm^{-1} και 2340cm^{-1} είναι οι ασθενείς κορυφές λόγω απορροφούμενου ή ατμοσφαιρικού CO_2 , ενώ προχωρώντας φαίνεται η κορυφή των $\sim 1610\text{cm}^{-1}$ λόγω της κάμψης των δεσμών των μορίων νερού. Σημειώνεται ότι η κορυφή στα $\sim 1725\text{cm}^{-1}$ των καρβονυλίων έχει σχεδόν εξαφανιστεί, πιθανώς λόγω της δημιουργίας των φερριτών στο GO. Η οξεία κορυφή στα 1383cm^{-1} που παρατηρείται στα δείγματα προκύπτει λόγω bending του C-OH των τριτοταγών αλκοολών όπως αναφέρθηκε και στο GO. Μια πλατιά ασθενής κορυφή στα $\sim 1105\text{cm}^{-1}$ δεν εξακριβώνεται όμως πιθανώς να έχουν συμμετοχή οι επιφανειοδραστικές ουσίες με τις οποίες επεξεργάστηκε η επιφάνεια του GO (δεσμός με το N του CTAB, σουλφονομάδα PSS, κ.α).

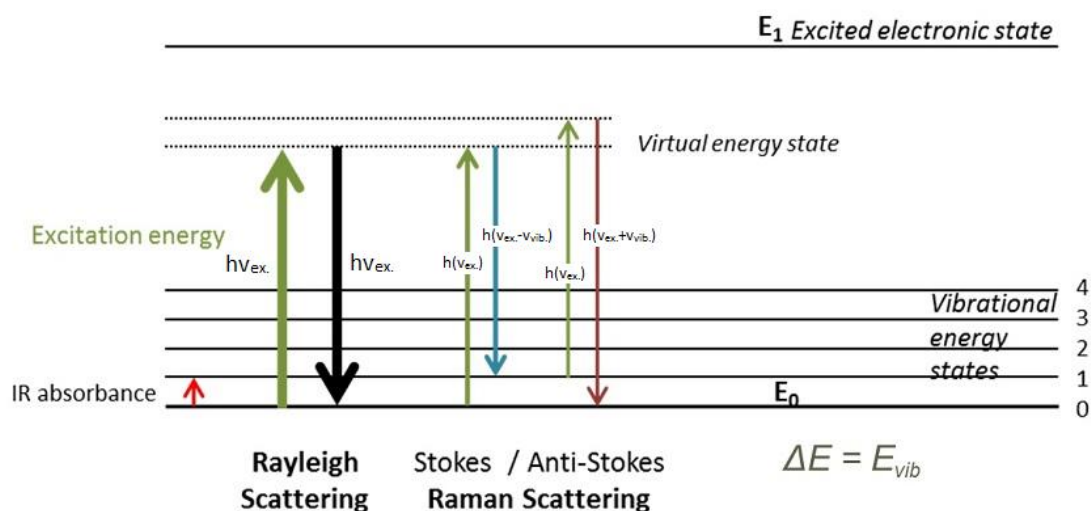
Τέλος εξετάζοντας την περιοχή κάτω των 1000cm^{-1} στα δείγματα, παρατηρείται η ασθενής κορυφή στα 667cm^{-1} όπου οφείλεται σε CO_2 , ενώ η περιοχή $400\text{-}600\text{cm}^{-1}$ οφείλεται σε δονήσεις δεσμών με μεταλλικά ιόντα.^{69,71} Πιο συγκεκριμένα υπάρχει μια περιοχή με ασθενείς κορυφές στα $460\text{-}520\text{cm}^{-1}$ όπου οφείλεται στη δόνηση έκτασης των δεσμών M (μετάλλου)-O στις τετραεδρικές θέσεις, δηλαδή των $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$, ενώ μια πιο οξεία κορυφή στα $\sim 417\text{cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών των οκταεδρικών θέσεων, δηλαδή των $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$.^{71}



Σχήμα 7.2.2. Τα φάσματα FTIR για τα 4 δείγματα MgFe₂O₄-GO.

7.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Το 1928 οι Ινδοί φυσικοί C.V.Raman και K.S.Krishnan ανακάλυψαν την ανελαστική σκέδαση του φωτός, ότι δηλαδή το μήκος κύματος ενός μικρού ποσοστού της ακτινοβολίας που ανακλάται από ορισμένα μόρια, διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Το δείγμα ακτινοβολείται από ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή NearIR μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η οποία θα σκεδαστεί στο μεγαλύτερο βαθμό της ελαστικά, δηλαδή χωρίς αλλαγή ενέργειας και με το ίδιο μήκος κύματος. Η σκέδαση αυτή είναι γνωστή ως σκέδαση Rayleigh. Ωστόσο ένα μικρό ποσοστό της ακτινοβολίας (περίπου 1 φωτόνιο στο 1 εκατομμύριο) θα σκεδαστεί ανελαστικά οπότε η ενέργεια αυτής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας θα διαφέρει από αυτή της προσπίπτουσας. Η σκέδαση αυτή λέγεται σκέδαση Raman και αν σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει μικρότερη ενέργεια (και συχνότητα) από την προσπίπτουσα, καλείται σκέδαση Stokes, ενώ αν έχει μεγαλύτερη ενέργεια, σκέδαση Anti-Stokes.^{72,73,74}



Σχήμα 7.3.1. Το φαινόμενο της σκέδασης Raman σύμφωνα με τις εικονικές ενεργειακές καταστάσεις.^{74}

Η εξήγηση των ενεργειακών διαφορών στις σκεδάσεις Raman φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία με μήκος κύματος που διαφέρει αρκετά από τη ζώνη απορρόφησης του αναλύτη, διεγείρει ένα μόριο (μέσω ενέργειας $h\nu_{ex}$) από τη θεμελιώδη δονητική κατάσταση ($\nu=0$) σε μια εικονική κατάσταση, από όπου επανεκπέμπει το προηγούμενως απορροφούμενο φωτόνιο και επιστρέφει είτε στην κατάσταση $\nu=0$ (σκέδαση Rayleigh, πιο πιθανή) είτε στην δονητική κατάσταση $\nu=1$ (σκέδαση Stokes) με το φωτόνιο να έχει πλέον ενέργεια $h(\nu_{ex} - \nu_{vib})$. Η ενεργειακή διαφορά (ΔE) λόγω σκέδασης Stokes είναι η διαφορά των δονητικών καταστάσεων $\nu=1$ και $\nu=0$. Επίσης είναι δυνατόν ένα μόριο που βρίσκεται ήδη στη δονητική κατάσταση $\nu=1$ (πολύ πιο λίγα από τη $\nu=0$) να διεγερθεί από την ενέργεια της ακτινοβολίας σε μια εικονική ενεργειακή κατάσταση, να επανεκπέμψει το φωτόνιο με ενέργεια $h(\nu_{ex} + \nu_{vib})$ και να επιστρέψει στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση $\nu=0$.

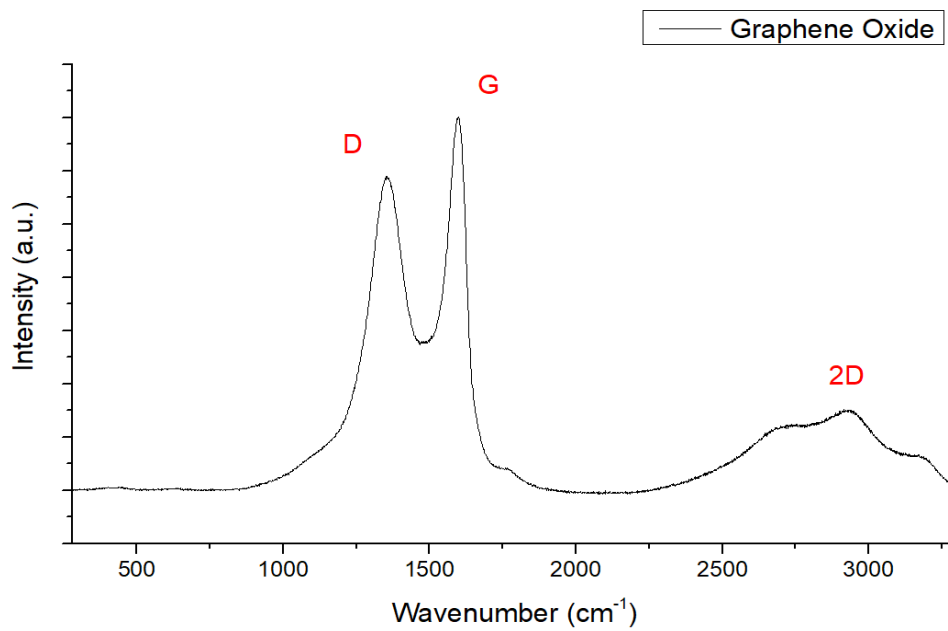
(σκέδαση Anti-Stokes). Έτσι παρατηρείται ότι οι ενεργειακές διαφορές στις σκεδάσεις Raman είναι με συγκεκριμένες συχνότητες ($\nu_{\text{vib.}}$) απλώς διαφέρουν τα πρόσημα (μείωση ή αύξηση) ανάλογα αν είναι σκέδαση Stokes ή Anti-Stokes.^{72,73}

Επομένως το φάσμα Raman παρουσιάζει την ένταση όλων των σκεδαζόμενων ακτινοβολιών με διαφορά στο μήκος κύματος (αντίστοιχα κυματαριθμός ν σε cm^{-1}) από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λόγω των ανελαστικών συγχρούσεων των φωτονίων της με διάφορα μόρια του δείγματος.^{72} Σημειώνεται ότι η διαφορά ΔE στην σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι αντίστοιχα η ενέργεια που απορροφά ένα μόριο κατά την απορρόφηση υπερύθρου ώστε να βρεθεί σε αυξημένη δονητική κατάσταση. Έτσι η διαφορά στον κυματαριθμό (ενέργεια) λόγω σκέδασης Raman είναι ίση με τον κυματαριθμό για δονητική διέγερση και κορυφή απορρόφησης στο IR. Αυτό κάνει τα φάσματα Raman και FTIR να μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους, χωρίς όμως τα δείγματα να δίνουν πάντα την ίδια πληροφορία στα 2 φάσματα κάτι που τα καθιστά συμπληρωματικά για μια πιο ολοκληρωμένη φασματοσκοπική οπτική του κάθε δείγματος.^{72,73}

Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

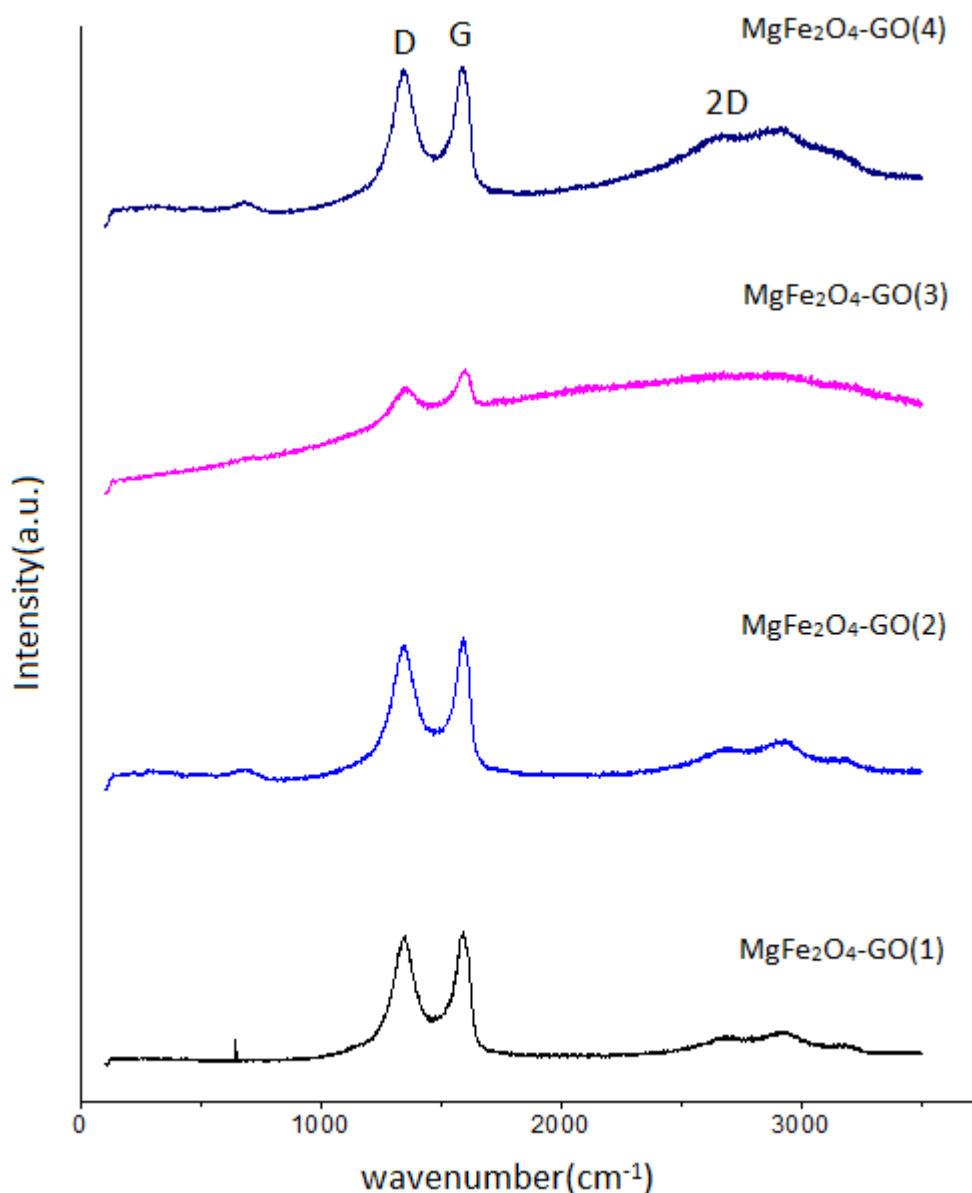
Η τεχνική Raman εφαρμόζεται στα δείγματα $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ για να δώσει περαιτέρω πληροφορίες στον χαρακτηρισμό των νανοϋβριδικών υλικών. Ως τεχνική παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως μηδαμινή παρεμπόδιση από το νερό, άρα τα διάφορα δείγματα μπορούν να εισέλθουν για μέτρηση ακόμα και ως υδατικά, είναι μη καταστρεπτική με ελάχιστη προετοιμασία δείγματος, τα φάσματα Raman δεν αλλάζουν με αλλαγή του μήκους κύματος της πηγής (π.χ.ιόντα αργού 488nm,ηλίου/νέου 632,8nm) και επίσης υπάρχει μεγάλη βιβλιοθήκη φασμάτων Raman για σύγκριση ουσιών και χαρακτηρισμό υλικών.^{72,73}

Στο Σχήμα 7.3.2. παρουσιάζεται το φάσμα Raman (συσσκευή Raman microscope της Renishaw) του GO, στο οποίο φαίνονται 2 χαρακτηριστικές κορυφές. Η δεύτερη κορυφή (G peak) στα $\sim 1597\text{cm}^{-1}$ οφείλεται στους sp^2 υβριδισμένους C-C δεσμούς που δείχνουν ότι υπάρχουν γραφιτικές περιοχές στο GO, οι οποίες δεν υπέστησαν οξείδωση. Η πρώτη κορυφή (D peak) στα $\sim 1360\text{cm}^{-1}$ επιβεβαιώνει την ύπαρξη sp^3 ατελειών (defects) όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της οξειδωτικής διαδικασίας. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D/G είναι ενδεικτικός του ποσοστού οξείδωσης στο πλέγμα του GO. Η πλατιά κορυφή 2D που παρατηρείται στη συνέχεια δίνει μια εκτίμηση για τον αριθμό των στρώσεων του GO και το μεγάλο εύρος δηλώνει GO με λίγα στρώματα (ολιγοστρωματικό).^{75,76}



Σχήμα 7.3.2. Το φάσμα Raman για το οξείδιο του γραφενίου(GO).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματομετρίας Raman για τα 4 νανοϋβριδικά υλικά MgFe₂O₄-GO (Σχήμα 7.3.3). Αρχικά διακρίνονται οι 2 χαρακτηριστικές κορυφές D και G στα ~1350 και ~1594cm⁻¹. Η μικρή απόκλιση από το φάσμα του οξειδίου του γραφενίου οφείλεται πιθανώς λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων MgFe₂O₄ και της αλληλεπίδρασής τους με την επιφάνεια του GO. Επίσης παρατηρείται η πλατιά κορυφή 2D σε όλα τα δείγματα. Τέλος οι μικρές κορυφές που παρατηρούνται στην περιοχή κάτω των 1000cm⁻¹ σε δονήσεις του οξυγόνου με τα άτομα Fe και Mg που τοποθετούνται σε τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του MgFe₂O₄.^{76,77}

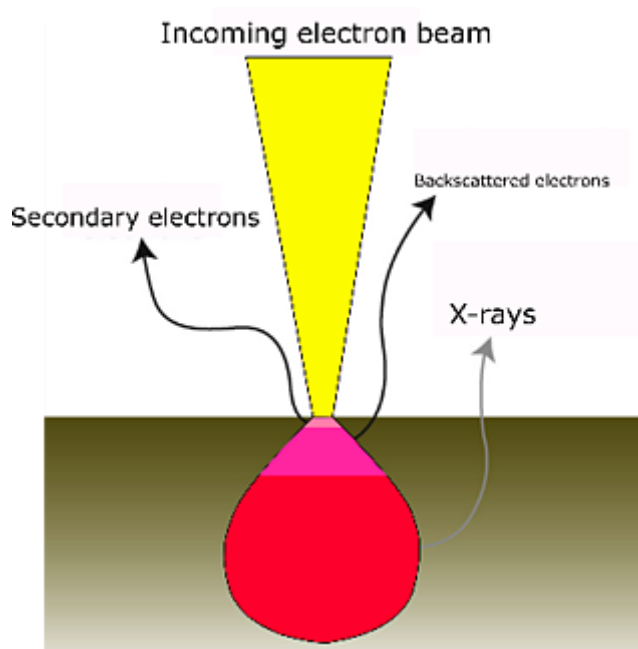


Σχήμα 7.3.3. Τα φάσματα Raman των νανοϋβριδικών υλικών $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}(1-4)$.

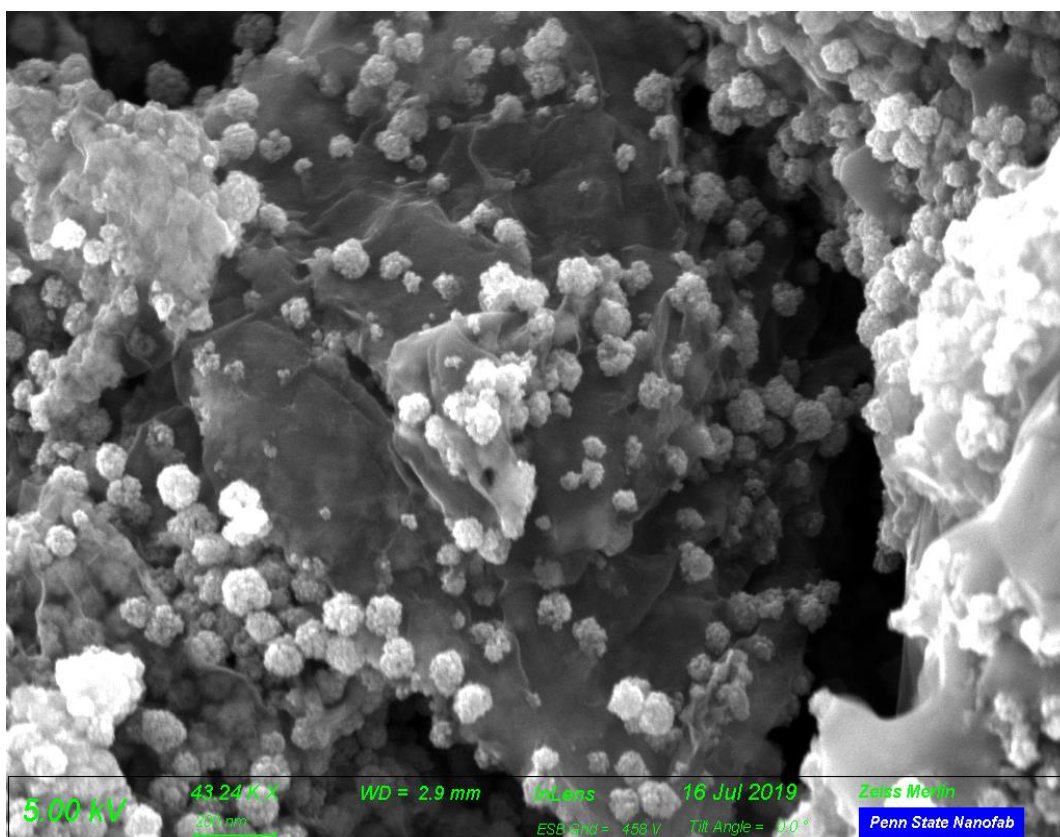
7.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy - SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να δώσει εικόνες μεγάλης μεγέθυνσης και υψηλής ανάλυσης για τα δείγματα $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ (δείγμα 1^ο και 4^ο). Αντί για φως που χρησιμοποιείται στα οπτικά μικροσκόπια, η SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την εικόνα του δείγματος. Μια πηγή ηλεκτρονίων υπό κενό δίνει ηλεκτρόνια, τα οποία περνώντας από κατάλληλους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς (πηνία) διοχετεύονται στο δείγμα. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα παράγει 2 είδη ηλεκτρονίων που παρέχουν εικόνα, τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή. Τα πρώτα προέρχονται από ανάκλαση της δέσμης ηλεκτρονίων ύστερα από ελαστικές αλληλεπιδράσεις με το δείγμα και είναι από βαθύτερες περιοχές του δείγματος, ενώ

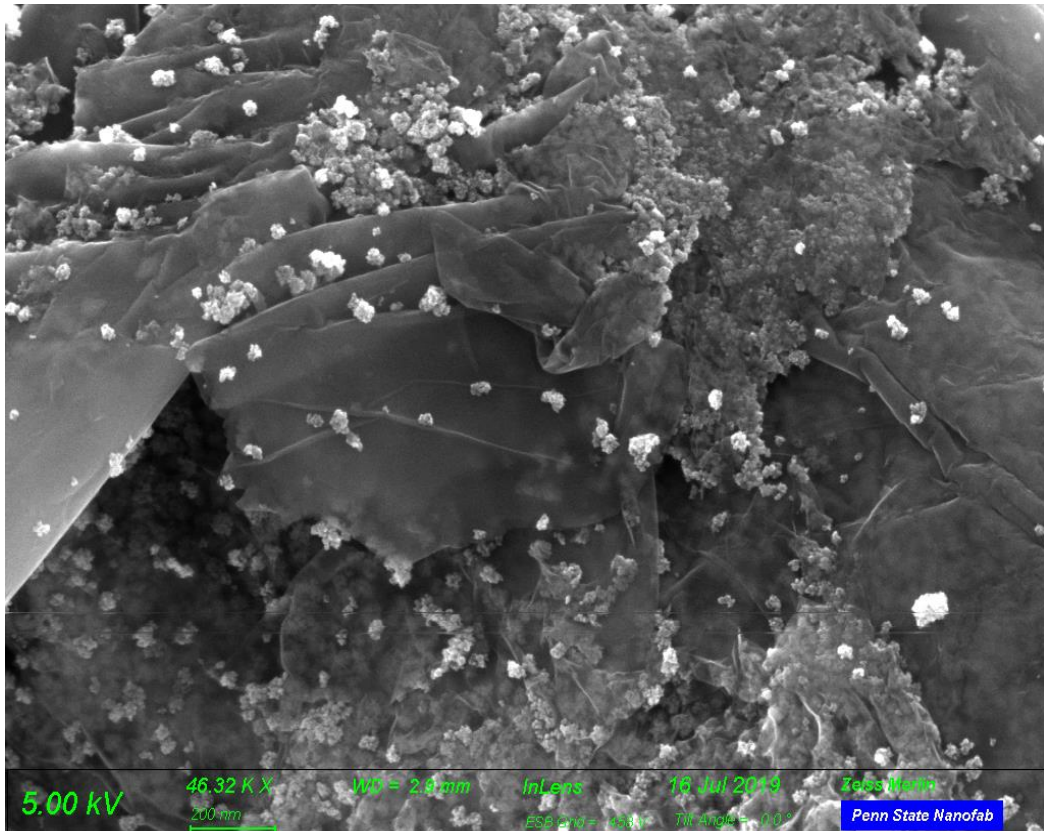
τα δεύτερα προέρχονται από αυτά του δείγματος ύστερα από ανελαστικές αλληλεπιδράσεις με τη δέσμη και είναι από περιοχές της επιφάνειας. Τα ηλεκτρόνια συλλέγονται από κατάλληλους ανιχνευτές και το σήμα επεξεργάζεται ώστε να δώσει την τελική εικόνα στην οθόνη του υπολογιστή.^{78,79}



Εικόνα 7.4.1. Τα είδη ηλεκτρονίων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση με τη δέσμη και από πια περιοχή προέρχονται.^{78}

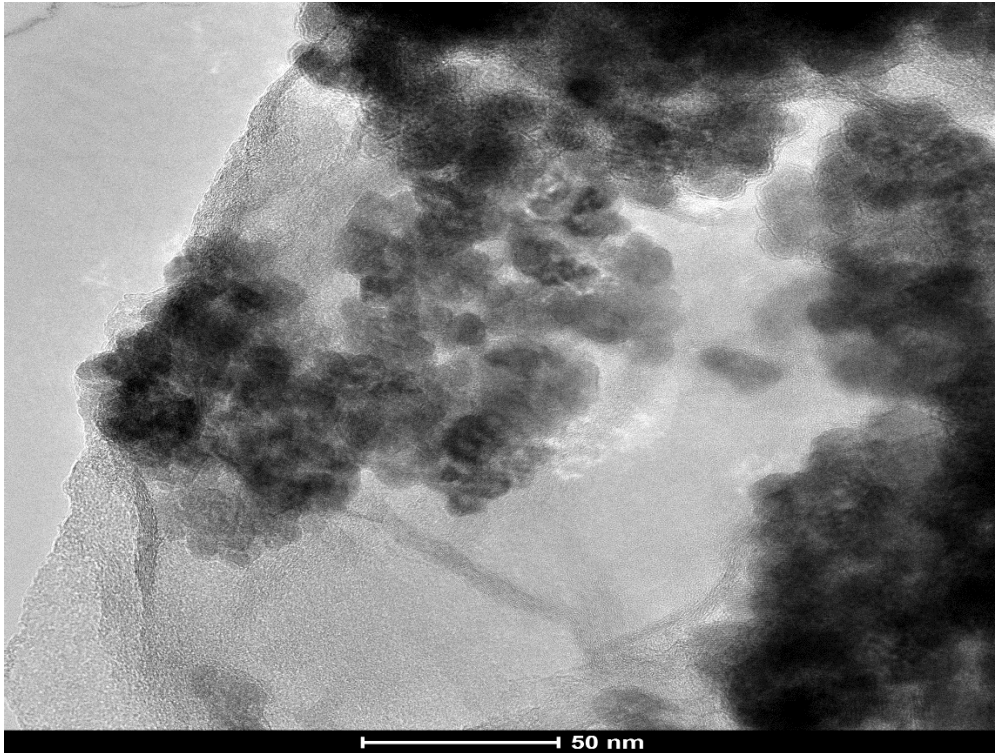


Εικόνα 7.4.2. Εικόνα SEM του δείγματος MgFe₂O₄-GO(1).

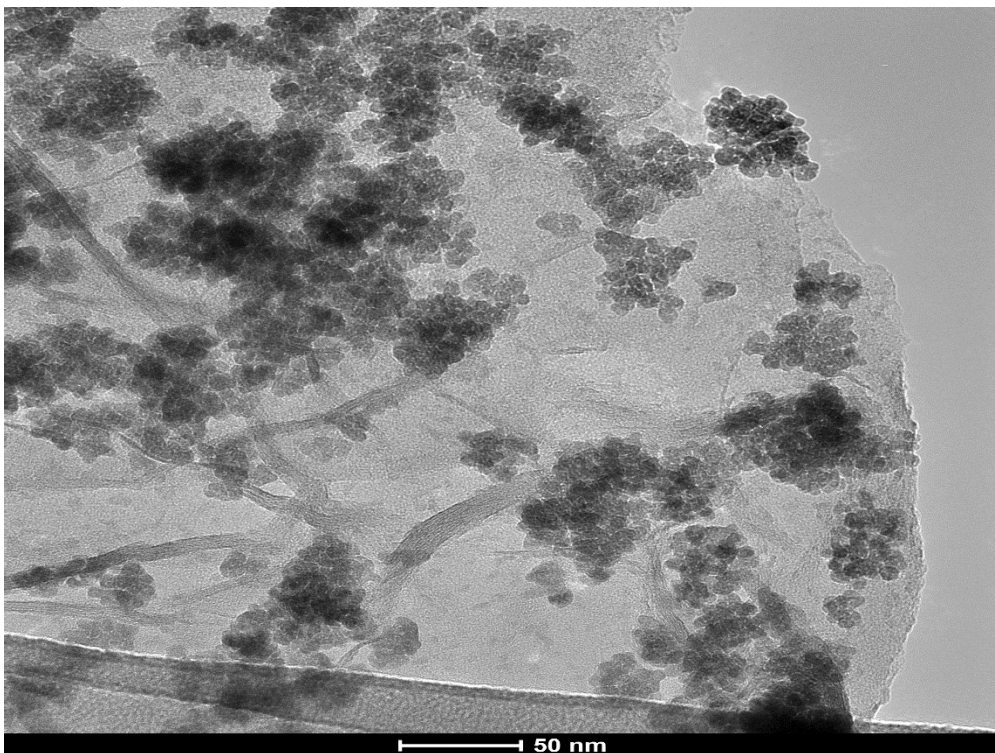


Εικόνα 7.4.3. Εικόνα SEM του δείγματος MgFe₂O₄-GO(4).

Παρατηρώντας τις εικόνες SEM (Εικόνες 7.4.2, 7.4.3) φαίνεται ο σχηματισμός σωματιδίων (MgFe₂O₄) στην επιφάνεια του GO όπου πρόκειται κυρίως για clusters, προερχόμενα από συνένωση μικρότερων σφαιριδίων, που δημιουργήθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής αντίδρασης. Συγκρίνοντας τις 2 εικόνες μεταξύ τους, με την πρώτη να περιέχει την μέγιστη ποσότητα χρησιμοποιούμενων αλάτων (άρα και φερρίτη) και την δεύτερη την ελάχιστη, παρατηρούνται γενικά πιο μεγάλα σωματίδια MgFe₂O₄ στο 1^ο δείγμα σε αντίθεση με το 4^ο. Επίσης παρατηρείται μεγαλύτερη ομοιομορφία στο σχήμα και μέγεθος των σωματιδίων στο 1^ο δείγμα. Στο 4^ο δείγμα η ποσότητα των φερριτών είναι μικρότερη και υπάρχει καλή διασπορά αυτών στο φύλλο του GO. Όλα τα παραπάνω δείχνουν την διαφορά στην ποσότητα των αλάτων (μέγιστη και ελάχιστη) που χρησιμοποιήθηκαν στην σύνθεση, με τη μεγαλύτερη ποσότητα να δημιουργεί πιο ομοιόμορφους, μεγάλους και πιο πυκνά κατανεμημένους φερρίτες πάνω στην επιφάνεια του GO.



Εικόνα 7.4.4. Εικόνα TEM του δείγματος MgFe₂O₄-GO(1).

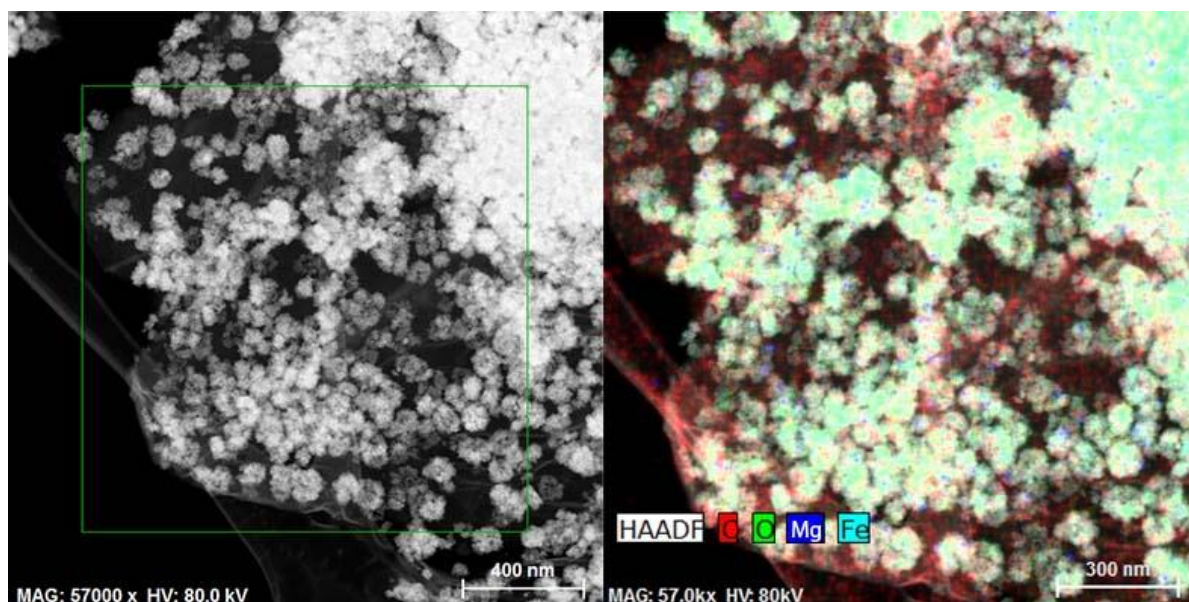


Εικόνα 7.4.5. Εικόνα TEM του δείγματος MgFe₂O₄-GO(4).

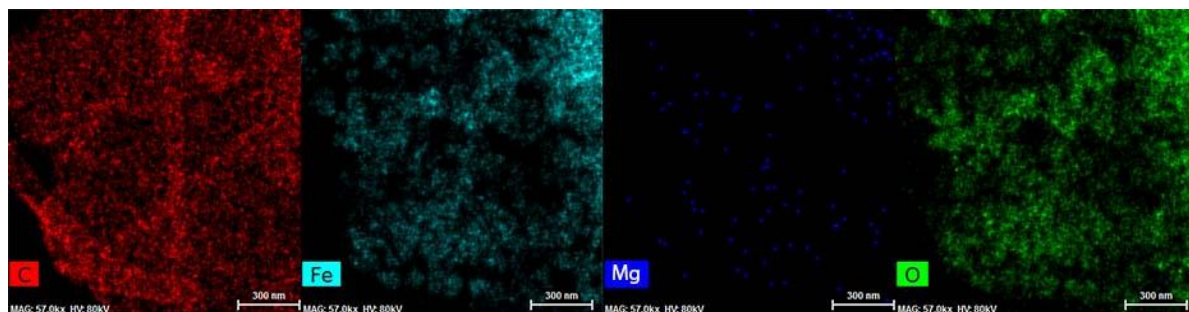
Στα δείγματα 1 και 4 λήφθηκαν επίσης εικόνες TEM (Εικόνες 7.4.4, 7.4.5), από τις οποίες παρατηρείται ότι στο 1^ο δείγμα υπάρχουν μεγαλύτερα συσσωματώματα με

πιο πυκνή κατανομή στο φύλλο του GO σε σχέση με το 4^ο δείγμα, όπου είναι μικρότερα και με ομοιόμορφη διασπορά στο φύλλο του GO. Τέλος παρατηρείται ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων είναι γενικά κάτω από 50nm δηλαδή στη νανοκλίμακα.

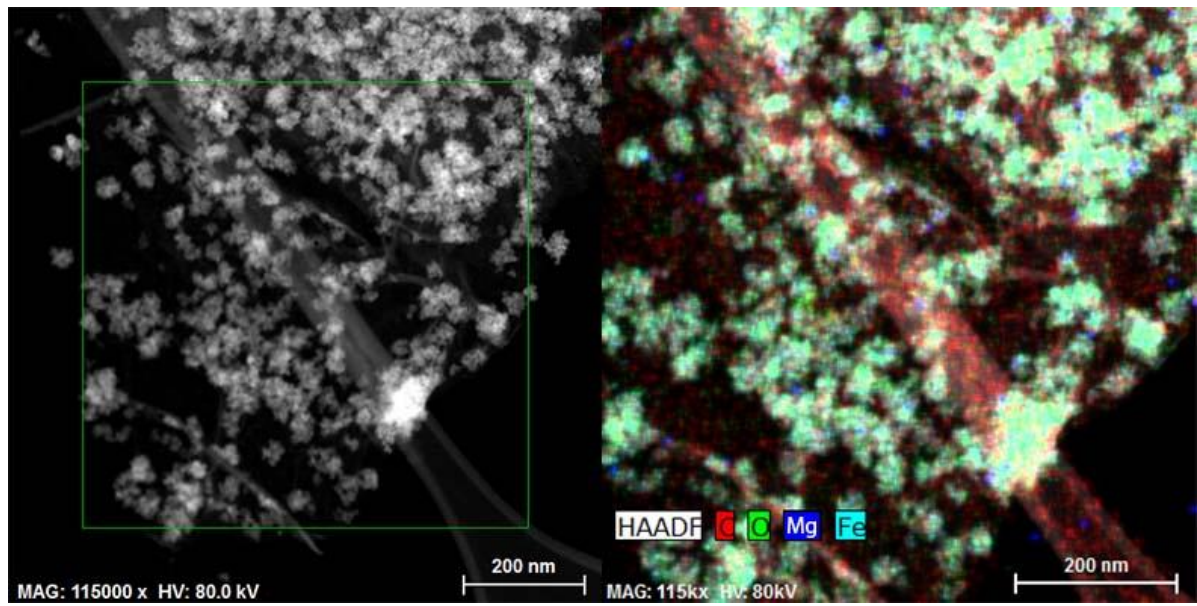
Η συσκευή TEM ήταν εφοδιασμένη και με ανιχνευτή EDS οπότε πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή απεικόνιση ενός τμήματος των δειγμάτων 1 και 4. Αρχικά παρατηρείται μια εικόνα TEM (Εικόνες 7.4.6, 7.4.8) του κάθε δείγματος στην οποία γίνεται mapping και πραγματοποιείται στοιχειακή απεικόνιση της περιοχής. Στις εικόνες του mapping των 2 δειγμάτων φαίνονται όλα τα στοιχεία που έχει αυτή η περιοχή με διαφορετικό χρώμα. Στις εικόνες 7.4.7 και 7.4.9 φαίνεται το κάθε στοιχείο της παραπάνω περιοχής μεμονωμένα. Παρατηρείται ο C που οφείλεται στο οξείδιο του γραφενίου, ο Fe και το Mg που είναι από τον φερρίτη και το O που οφείλεται και στις οξυγονούχες ομάδες του GO και στον φερρίτη.



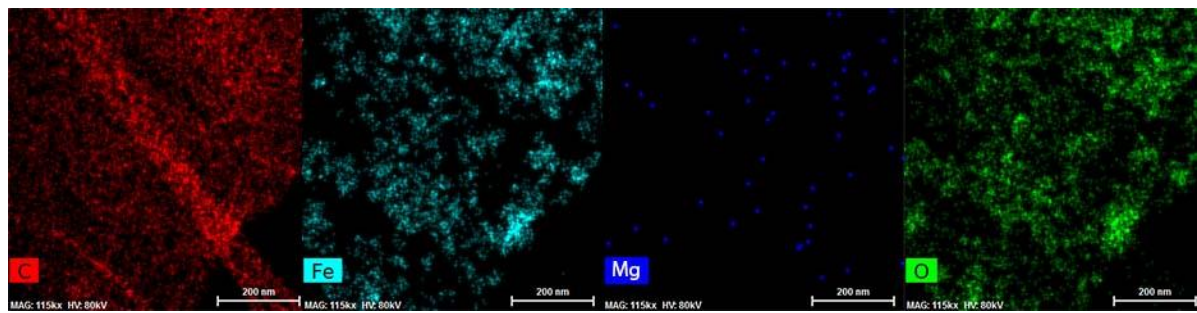
Εικόνα 7.4.6. Εικόνες EDS του δείγματος $MgFe_2O_4-GO(1)$.



Εικόνα 7.4.7. Εικόνες EDS του δείγματος $MgFe_2O_4-GO(1)$.



Σχήμα 7.4.8. Εικόνες EDS του δείγματος $MgFe_2O_4-GO(1)$.



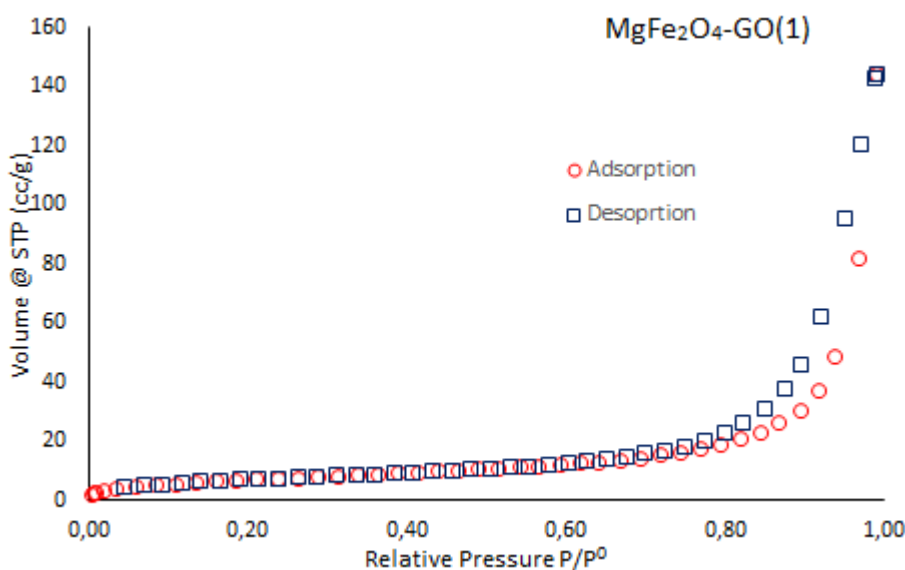
Εικόνα 7.4.9. Εικόνες EDS του δείγματος $MgFe_2O_4-GO(4)$.

7.5.Ποροσιμετρία αζώτου (N₂ porosimetry)

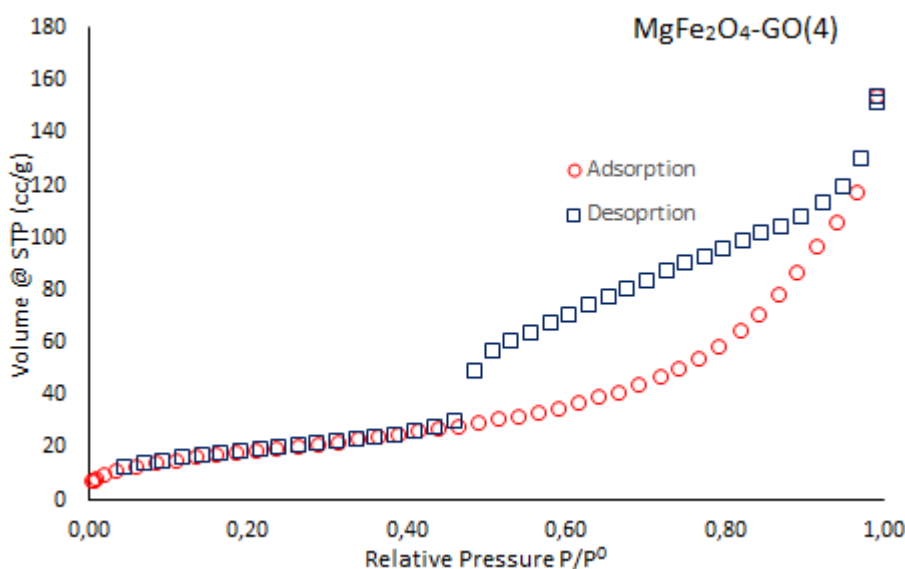
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στα νανοϋβριδικά δείγματα για να πληροφορήσει σχετικά με χαρακτηριστικά πορωδών υλικών, όπως μέγεθος πόρων, σχήμα πόρων και ειδική επιφάνεια. Τα δείγματα (MgFe₂O₄-GO(1) και MgFe₂O₄-GO(4)) υπέστησαν πρώτα απαερίωση με N₂ στους 100°C υπό κενό για 12h ώστε να απομακρυνθεί υπάρχον αέρας, υγρασία και τυχόν μόρια διαλύτη και εν συνεχεία να ξεκινήσει η μέτρηση. Η ογκομετρική μέτρηση που ακολούθησε έγινε στη θερμοκρασία βρασμού του N₂ (77K) και μέσω του προσδιορισμού του απορροφούμενου όγκου N₂ σε STP για σχετικές πιέσεις (P/P₀) από 0 έως λίγο κάτω από 1, δημιουργήθηκε η καμπύλη ρόφησης-εκρόφησης που παρέχει τις κατάλληλες πληροφορίες για τα δείγματα.



Εικόνα 7.5.1. Η συσκευή ποροσιμετρίας N₂ (Quantachrome autosorb iq3) που χρησιμοποιήθηκε (HYSORBLab, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»).



Σχήμα 7.5.1. Καμπύλη ρόφησης- εκρόφησης N₂ για το δείγμα MgFe₂O₄-GO(1).



Σχήμα 7.5.2. Καμπύλη ρόφησης- εκρόφησης N₂ για το δείγμα MgFe₂O₄-GO(4).

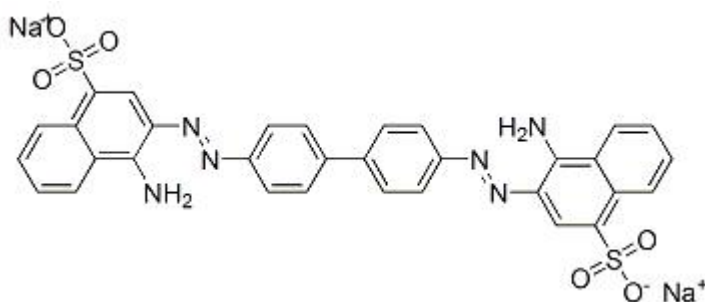
Αποτελέσματα και συμπεράσματα ποροσιμετρίας N₂

Μέσω χρήσης της εξίσωσης BET γίνεται εκτίμηση της ειδικής επιφάνειας των 2 δειγμάτων με το MgFe₂O₄-GO(1) να έχει 26,134 m²/g και το MgFe₂O₄-GO(4) να έχει 69,167 m²/g. Επίσης η μορφή της καμπύλης ρόφησης- εκρόφησης του 1^{ου} δείγματος είναι τύπου V σύμφωνα με την IUPAC με το υλικό να είναι μεσοπορώδες και το σχήμα των πόρων είναι σε σχήμα σχισμής. Το 4^ο δείγμα έχει καμπύλη τύπου IV και είναι μεσοπορώδες με τους πόρους σε σχήμα σχισμής.⁽⁸⁰⁾ Οι παραπάνω πληροφορίες δίνουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για το 4^ο δείγμα σε σχέση με το 1^ο, το οποίο οφείλεται στην μικρότερη ποσότητα φερριτών που υπάρχουν στην επιφάνεια του GO καθώς αφήνεται περισσότερη έκταση διαθέσιμη για απορρόφηση N₂, ενώ τα συσσωματώματα των φερριτών, σε αντίθεση με το 1^ο δείγμα, είναι μικρότερα και με

καλύτερη διασπορά στο φύλλο του GO, άρα υπάρχει περισσότερη επιφάνεια «σάρωσης» και ρόφησης N₂, αλλά επίσης περιέχει και μικροπόρους (μεγάλη επιφάνεια) όπως δείχνει το αρχικό τμήμα της καμπύλης (δεν ξεκινάει από το 0).

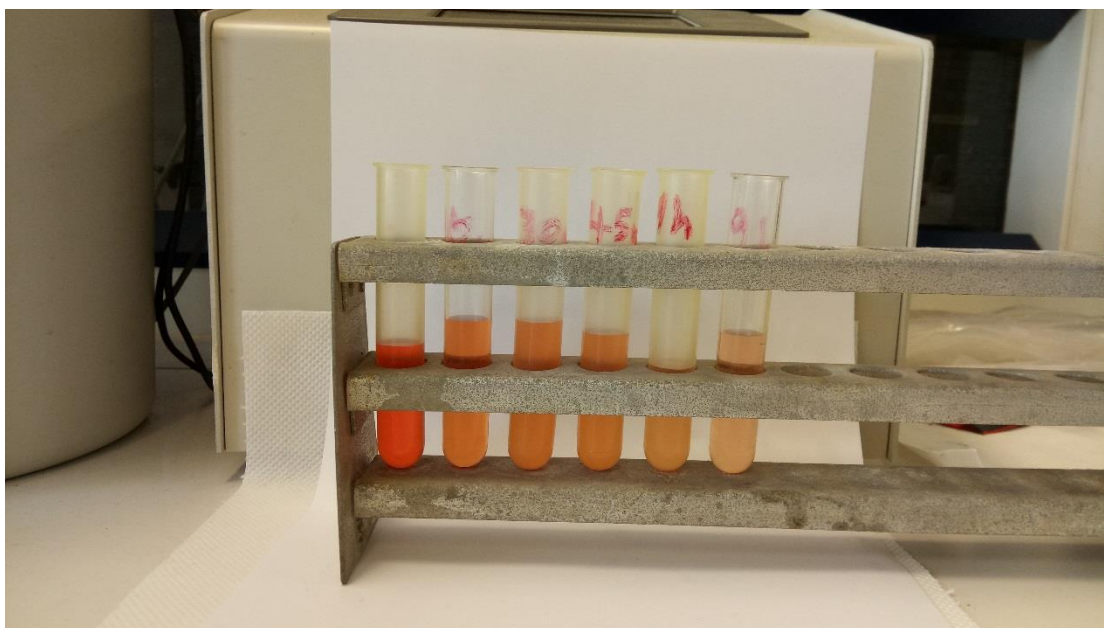
7.6. Προσρόφηση χρωστικής από τα δείγματα MgFe₂O₄-GO

Εκτός από τις μεθόδους χαρακτηρισμού για τα νανοϋβριδικά δείγματα MgFe₂O₄-GO πραγματοποιήθηκε και προσρόφηση της χρωστικής congo red (CR) ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα των δειγμάτων να απομακρύνουν κάποιο ποσό χρωστικής από υδατικό διάλυμα, που είναι και το πλέον πρακτικό κομμάτι της σύνθεσης αυτών των υλικών. Αρχικά 10ml υδατικού διαλύματος congo red συγκέντρωσης 5mg/100ml προστίθενται σε 10mg του νανοϋβριδικού δείγματος και το μείγμα αναδεύεται και τοποθετείται στους υπερήχους για λίγο χρόνο ανά διαστήματα. Το δείγμα και η χρωστική παραμένουν σε επαφή στο μείγμα για μια συγκεκριμένη ώρα, οπότε και απομακρύνεται το δείγμα με φυγοκέντρηση και το παραληφθέν διάλυμα της χρωστικής μετρείται με απορρόφηση υπεριώδους/ορατού. Η παραπάνω διαδικασία έγινε 5 φορές για το δείγμα ώστε να ληφθούν 5 διαφορετικοί χρόνοι προσρόφησης χρωστικής (20min, 30min, 45min, 1h, 2h).



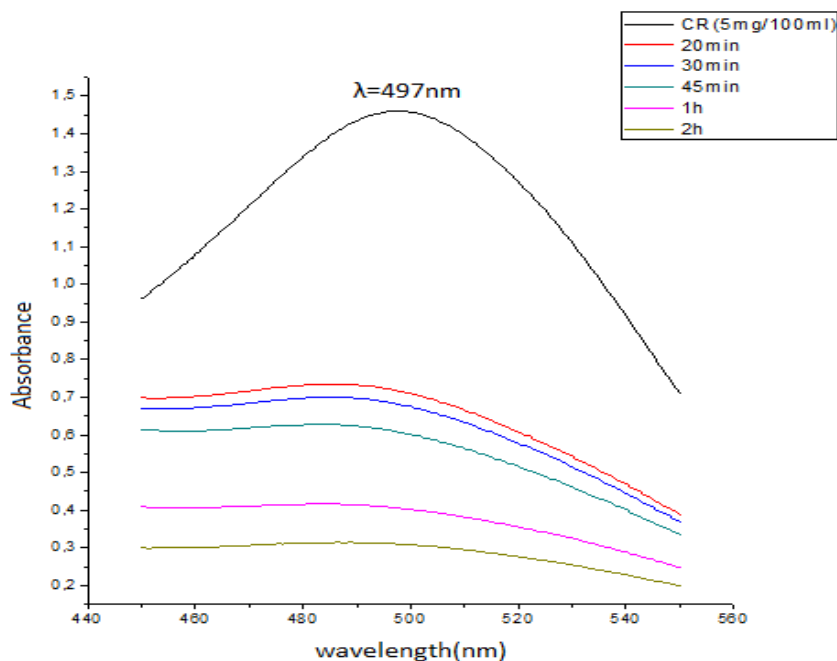
Σχήμα 7.6.1. Η μοριακή δομή του congo red (CR).^[81]

Η προσρόφηση της χρωστικής μπορεί να γίνει από το GO μέσω π-αλληλεπιδράσεων όπως αρωματικοί δακτύλοι χρωστικής και μη οξειδωμένες περιοχές GO ή αρωματικών δακτυλίων του προστιθέμενου PSS, δεσμών υδρογόνου (π.χ. από τις -OH ομάδες του GO με τα O της χρωστικής) και δυνάμεων van der Waals. Οι ιοντικές αλληλεπιδράσεις δεν είναι δυνατές μεταξύ congo red και GO λόγω του ανιοντικού φορτίου της χρωστικής, όμως με μια κατιοντική χρωστική υπάρχουν και συμβάλλουν και αυτές στην προσρόφηση της χρωστικής. Επιπλέον σημαντικό ρόλο έχει και η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων και η αποφλοίωση των φύλλων του GO, καθώς όσο πιο μεγάλη είναι υπάρχει μεγαλύτερη επιφάνεια του υλικού για επαφή με τη χρωστική κάτι που συμβάλλει σε αυξημένο ρυθμό προσρόφησης και σε μεγάλη τελική χωρητικότητα προσρόφησης χρωστικής.

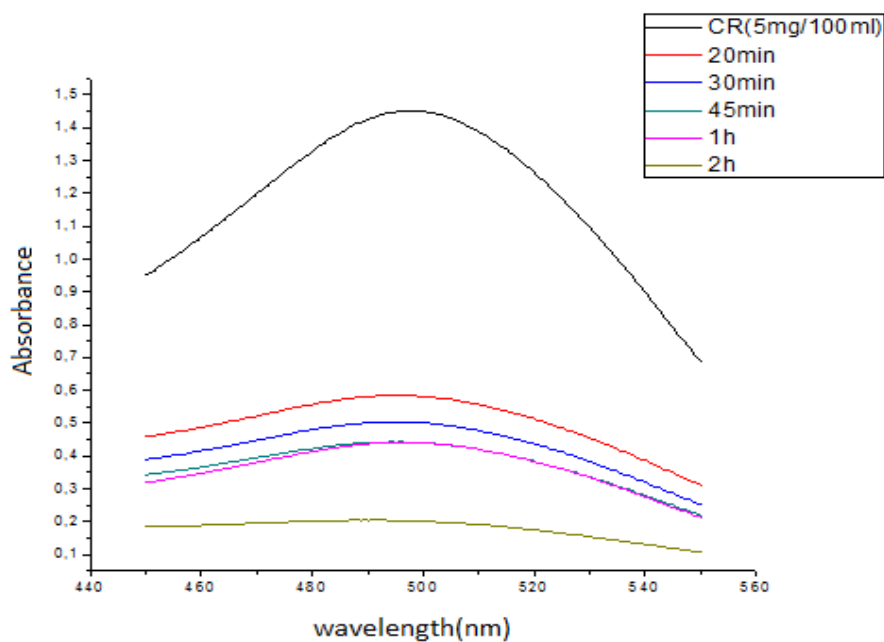


Εικόνα 7.6.1. Το υδατικό διάλυμα CR συγκέντρωσης 5mg/100ml αριστερά και η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του (μείωση έντασης χρώματος) ύστερα από επαφή του με το δείγμα $MgFe_2O_4-GO$ για 20min, 30min, 45min, 1h και 2h αντίστοιχα.

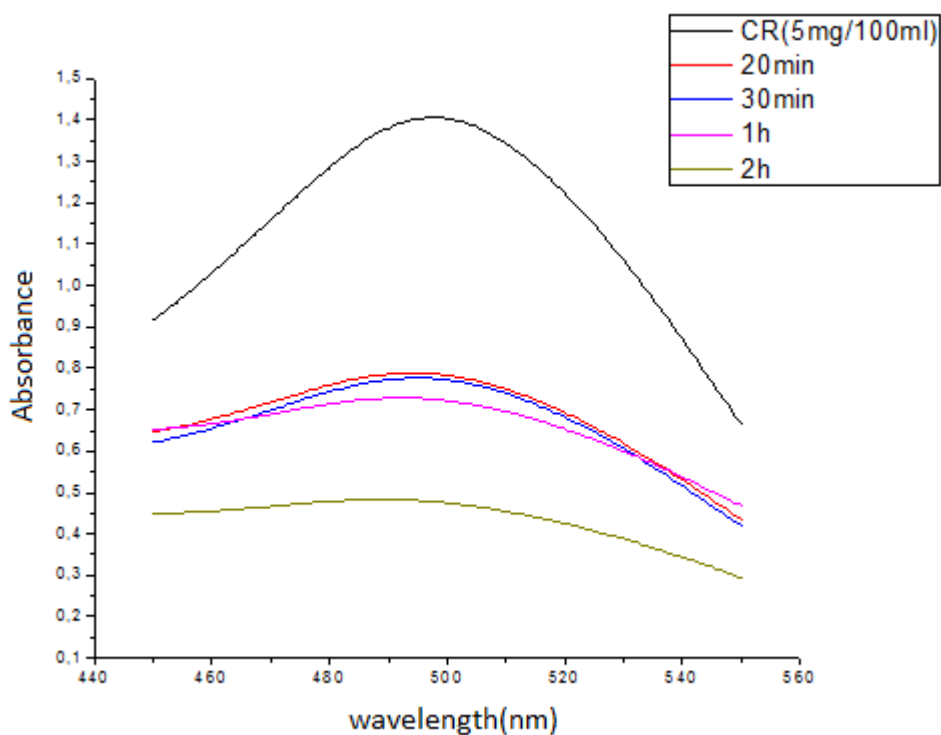
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα φασματομετρίας υπεριώδους/ορατού (συσσκευή Varian CARY 1E UV/Vis spectrophotometer)(Σχήματα 7.6.2-7.6.4) για το υδατικό διάλυμα CR ύστερα από τους καθορισμένους χρόνους επαφής με τα δείγματα $MgFe_2O_4(1-3)$.



Σχήμα 7.6.2. Η απορρόφηση του congo red ύστερα από τους καθορισμένους χρόνους επαφής με το δείγμα $MgFe_2O_4-GO(1)$ για σάρωση μήκους κύματος λ από 550nm-450nm.



Σχήμα 7.6.3. Απορρόφηση υδατικού διαλύματος CR για λ 550-450nm και επαφή με το δείγμα MgFe₂O₄-GO(2).



Σχήμα 7.6.4. Απορρόφηση υδατικού διαλύματος CR για λ 550-450nm και επαφή με το δείγμα MgFe₂O₄-GO(3).

Από τα παραπάνω δείγματα συμπεραίνεται αρχικά ότι σε όλα υπάρχει εμφανής μείωση της μέγιστης απορρόφησης του CR (στα 497nm) καθώς ο χρόνος επαφής με

τα δείγματα αυξανόταν, επομένως η συγκέντρωση του congo red μειώνεται με το χρόνο. Μεταξύ των δειγμάτων δεν παρατηρείται ίσως κάποιο μοτίβο ως προς την τελική απορρόφηση του CR στις 2h (περίπου 0,3 στα 497nm για το 1^ο, 0,2 για το 2^ο και 0,45 για το 3^ο) για το οποίο μπορεί να οφείλονται διάφοροι παράγοντες όπως η διασπορά του GO και η καλή αποφλοίωση των φύλλων του στο διάλυμα ώστε να υπάρχουν πολλά σημεία επαφής με τη χρωστική, το οποίο μπορεί να διέφερε από δείγμα σε δείγμα πιθανόν λόγω της πειραματικής διαδικασίας με το congo red όπως και από άλλους πιθανούς παράγοντες (π.χ.θερμοκρασία).

Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

8.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση μαγνητικών νανοϋβριδικών υλικών με βάση το οξείδιο του γραφενίου (GO), ώστε να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές καθαρισμού του νερού από επικίνδυνους ρύπους και χρωστικές. Τα νανοϋβριδικά υλικά που συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου (200°C, 12h) περιείχαν διαφορετικές ποσότητες μαγνητικών νανοσωματιδίων $MgFe_2O_4$ και αξιολογήθηκαν μέσω μεθόδων χαρακτηρισμού όπως XRD, FTIR, Raman, SEM, ποροσιμετρία N_2 . Επιπλέον έγιναν πειράματα προσρόφησης της χρωστικής congo red από υδατικό διάλυμα προκειμένου να εκτιμηθεί η προσροφητική ικανότητα των νανοϋβριδικών δειγμάτων.

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) που χρησιμοποιήθηκε για τις συνθέσεις, παραλήφθηκε μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummers και η επιφάνεια του επεξεργάστηκε με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS, ώστε να περιοριστεί η συσσωμάτωση των φύλλων του. Η μέθοδος XRD επιβεβαίωσε τη δομή του GO λόγω της χαρακτηριστικής κορυφής στα $2\theta=11,86^\circ$ που οφείλεται στο (001) κρυσταλλικό επίπεδό του. Η μέθοδος FTIR έδειξε την ύπαρξη των διαφόρων οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων (-OH, -COOH, -C-O-C) στο GO, ενώ η μέθοδος Raman εντόπισε ότι πρόκειται για GO με λίγα στρώματα (few-layer GO).

Η σύνθεση των μαγνητικών νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου ήταν το βασικό κομμάτι της εργασίας και η σύνθεση έγινε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στους 200°C για 12h με τη χρήση αιθυλενογλυκόλης. Μεταβάλλοντας τις ποσότητες των αλάτων ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) στην διαλυτοθερμική επεξεργασία αλλά χρησιμοποιώντας την ίδια ποσότητα GO, συντέθηκαν νανοϋβριδικά δείγματα με διαφορετικές ποσότητες φερρίτη $MgFe_2O_4$ και έγινε μια εκτίμηση των αλλαγών που αυτό επιφέρει στα χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Επιπλέον προστέθηκαν σταθερές ποσότητες CH_3COONa και PEG (3,6g και 1g αντίστοιχα) σε κάθε σύνθεση, τα οποία βοηθούν στο σχηματισμό και στον έλεγχο του μεγέθους του φερρίτη.

Τα αποτελέσματα XRD έδειξαν την παρουσία των έξι χαρακτηριστικών κορυφών του φερρίτη, οι οποίες οφείλονται στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα του, οπότε και επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό $MgFe_2O_4$ μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου στην επιφάνεια του GO. Η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής του GO στα $2\theta=11,86^\circ$ δείχνει ότι ο σχηματισμός του φερρίτη αποφλοιώνει τα φύλλα του GO και χάνεται η κρυσταλλικότητά τους. Επιπλέον η χρήση της εξίσωσης του Scherrer έγινε μια εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών $MgFe_2O_4$ στα δείγματα μεταξύ 11 και 14 nm. Τέλος σημειώνεται ότι σε κάποιες μετρήσεις XRD επαναληπτικών συνθέσεων των νανοϋβριδικών υλικών παρατηρήθηκαν κορυφές σε χαμηλά 2θ ($<10^\circ$), οι οποίες οφείλονταν στο CH_3COONa πιθανών λόγω μη έντονης μαγνητικής ανάδευσης στο μείγμα όπου προστέθηκε και οι οποίες εξαλήφθηκαν όταν τα υλικά

αυτά τοποθετήθηκαν σε νερό υπό ανάδευση, συλλέχθηκαν και ξηράνθηκαν στους 60°C.

Οι μετρήσεις FTIR και Raman έδωσαν κορυφές σε χαμηλούς κυματαριθμούς που οφείλονται στους δεσμούς των μετάλλων (Fe,Mg) με το O στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του φερρίτη. Από τα δείγματα με την μέγιστη και ελάχιστη χρησιμοποιούμενη ποσότητα αλάτων ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) λήφθηκαν εικόνες SEM και TEM από τις οποίες έγινε αντιληπτό το μέγεθος, η μορφολογία και η διασπορά των φερριτών στην επιφάνεια του GO. Στη μεγαλύτερη ποσότητα αλάτων παρατηρήθηκαν πιο μεγάλα συσσωματώματα φερριτών σε πυκνή κατανομή, οι οποίοι προέκυψαν από πυρηνοποίηση και ανάπτυξη των κρυστάλλων MgFe_2O_4 με ενσωμάτωση μικρότερων κρυσταλλιτών προς δημιουργία clusters, ενώ στην ελάχιστη ποσότητα αλάτων οι φερρίτες ήταν πιο μικροί και με καλή διασπορά στο φύλλο του GO. Επίσης η ανάλυση EDS έδειξε την παρουσία όλων των στοιχείων (C, Fe, Mg, O) σε μια περιοχή των δειγμάτων με την μέγιστη και ελάχιστη ποσότητα φερριτών.

Η ποροσιμετρία N_2 στα δείγματα $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}(1)$ και $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}(4)$ έδειξε ότι υπάρχει μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια στο 4^ο δείγμα, λόγω λιγότερου σχηματισμένου φερρίτη από το 1^ο δείγμα ($69\text{m}^2/\text{g}$ έναντι $26\text{m}^2/\text{g}$). Η μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια GO, τα μικρότερα, καλύτερα διεσπαρμένα συσσωματώματα φερρίτη στο GO, όπως και η παρουσία μικροπόρων στο 4^ο δείγμα εξηγούν την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.

Τέλος, στα δείγματα έγιναν πειράματα προσρόφησης της χρωστικής congo red για διάφορους χρόνους προσρόφησης, ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητά τους για προσρόφηση ουσιών, όπου είναι και ο τελικός στόχος της σύνθεσης αυτών των νανοϋβριδικών υλικών $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ για εφαρμογές καθαρισμού του νερού από ρύπους και χρωστικές. Τα αποτελέσματα προσρόφησης έδειξαν ότι η συγκέντρωση της χρωστικής μειωνόταν καθώς ο χρόνος επαφής με το νανοϋβριδικό υλικό αυξανόταν, όπως φάνηκε τόσο οπτικά όσο και με την απορρόφηση της χρωστικής με φασματομετρία απορρόφησης υπεριώδους/ορατού. Έτσι στην παρούσα εργασία έγινε μια περιεκτική ανάλυση του συστήματος $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ που συντέθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, ξεκινώντας από τον χαρακτηρισμό του μέσω των διαφόρων φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης που παρατέθηκαν στην εργασία. Κλείνοντας την ανάλυση του $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$, έγινε προσδιορισμός της ικανότητας του υλικού για την προσρόφηση οργανικών χρωστικών από υδατικά διαλύματα.

8.2. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Παρακάτω σημειώνονται διάφορες προτάσεις για περαιτέρω μελέτη του συστήματος $MgFe_2O_4$ -GO ή/και άλλων φερριτών που μπορεί να οδηγήσουν σε μια πιο πλήρη και ενισχυμένη εικόνα για τα νανοϋβριδικά υλικά φερρίτη-GO.

- Μελέτη της σύνθεσης και προσρόφησης χρωστικής του συστήματος $MgFe_2O_4$ -GO μεταβάλλοντας και άλλες παραμέτρους όπως ποσότητα GO, θερμοκρασία και χρόνο παραμονής διαλυτοθερμικής επεξεργασίας, διαλύτης κ.α.
- Σύνθεση και άλλων συστημάτων φερρίτη-GO χρησιμοποιώντας διαφορετικούς φερρίτες ή/και συνδιασμό φερριτών και μελέτη της συμπεριφοράς τους. Επιπλέον με μέτρηση των μαγνητικών χαρακτηριστικών του συστήματος μπορεί να βρεθεί ο κατάλληλος φερρίτης/συνδιασμός φερριτών ώστε να επιτυγχάνονται υψηλές μαγνητικές ιδιότητες στο σύστημα με ελάχιστη χρήση φερρίτη.
- Χρησιμοποίηση και άλλων τεχνικών για την μελέτη του νανοϋβριδικού υλικού όπως TGA, XPS.
- Μελέτη της προσρόφησης και άλλων χρωστικών όπως Rhodamine B, Methylene blue, Methyl blue ή/και βαρέων μετάλλων όπως Cd, As, Pb κλπ. Επιπλέον μπορεί να γίνει μια εκτίμηση του κινητικού μοντέλου προσρόφησης αυτών των ουσιών για κάθε χρησιμοποιούμενο νανοϋβριδικό υλικό φερρίτη-GO.
- Εκτίμηση της νέας ικανότητας προσρόφησης χρωστικών από τα νανοϋβριδικά υλικά μετά την αναγέννηση τους με κάποιο διαλύτη (απομάκρυνση της προσροφημένης χρωστικής). Εφαρμογή πολλαπλών κύκλων προσρόφησης-αναγέννησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- {1}. Zhifeng, R., Yucheng, L., Yang, W. Introduction to carbon in Aligned Carbon Nanotubes - Physics, Concepts, Fabrication and Devices pg.1-5(2013 Springer)
- {2}. McMurry, J. Δομή και δεσμοί in ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ pg.1-20(Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012)
- {3}. Carbon Atom Images, Stock Photos & Vectors | Shutterstock [WWW Document], n.d. URL <https://www.shutterstock.com/search/carbon+atom> (accessed 8.26.19).
- {4}. Krueger, A. Carbon – Element of Many Faces in Carbon Materials and Nanotechnology pg.1-32(Wiley-VCH, 2010)
- {5}. Κονσολάκης, Μ. Υβριδισμός in Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές pg.169-198(Εκδόσεις ΑΕΝΑΟΣ, 2008)
- {6}. Hybridisation – Mixing Up Orbitals with sp, sp², sp³ | Biochem.co – Biochem & Science Notes, n.d. URL <https://biochem.co/2008/08/hybridisation-mixing-up-orbitals/> (accessed 8.26.19).
- {7}. Hybridization: Geometry of sp hybrid orbital is linear and angle is 180 degree.. [WWW Document], 2017. . Online Chemistry tutorial that deals with Chemistry and Chemistry Concept. URL <https://chemistryonline.guru/hybridization/> (accessed 8.26.19).
- {8}. Tiwari, S.K., Kumar, V., Huczko, A., Oraon, R., Adhikari, A.D., Nayak, G.C., 2016. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 41, 257–317.
- {9}. Hirsch, A., 2010. The era of carbon allotropes. Nature Materials 9, 868–871.
- {10}. Best Diamond Stock Photos, Pictures & Royalty-Free Images - iStock [WWW Document], n.d. URL <https://www.istockphoto.com/photos/diamond?license=rf&assettype=image&sort=mostpopular&mediatype=photography&phrase=diamond> (accessed 8.26.19).
- {11}. Callister, W. D. Επιστήμη και Τεχνολογία των υλικών 9η Έκδοση pg.483-490, 770-773(Εκδόσεις Τζιόλα, 2015)
- {12}. Graphite [WWW Document], 2019. . Graphit Kropfmühl. URL <https://www.gk-graphite.com/en/graphite/> (accessed 8.26.19).
- {13}. About Graphite, Grades of Graphite, Graphite Applications [WWW Document], n.d. URL http://graphtekllc.com/about_graphite.htm (accessed 8.26.19).
- {14}. Robertson, J., 2002. Diamond-like amorphous carbon. Materials Science and Engineering: R: Reports 37, 129–281.
- {15}. Robertson, J., 1986. Amorphous carbon. Advances in Physics 35, 317–374.

{16}. Al Moustafa, A.-E., Mfoumou, E., Roman, D., Nerguizian, V., Alazzam, A., Stiharu, I., Yasmeen, A., 2016. Impact of single-walled carbon nanotubes on the embryo: a brief review. IJN 349.

{17}. Khan, W., Sharma, R., & Saini, P. Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications in Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites chapter 1,pg.1-45(2016)

{18}. Structure of CNTs - CNT Composites [WWW Document], n.d. URL <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts> (accessed 8.25.19).

{19}. https://skemman.is/bitstream/1946/25105/1/BS_lokautgafa.pdf (accessed 7.6.19).

{20}. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y.S., 2010. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 35, 52–71.

{21}. Gorkina, A.L., Tsapenko, A.P., Gilshteyn, E.P., Koltsova, T.S., Larionova, T.V., Talyzin, A., Anisimov, A.S., Anoshkin, I.V., Kauppinen, E.I., Tolochko, O.V., Nasibulin, A.G., 2016. Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films. Carbon 100, 501–507.

{22}. Muonray, 2016. The Spacecraft That Requires no Fuel: Graphene Photoelectric Solar Sails. MuonRay. URL <http://muonray.blogspot.com/2016/06/> (accessed 8.25.19).

{23}. Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J., 2017. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. Progress in Materials Science 90, 75–127.

{24}. Nan, H.Y., Ni, Z.H., Wang, J., Zafar, Z., Shi, Z.X., Wang, Y.Y., 2013. The thermal stability of graphene in air investigated by Raman spectroscopy: The thermal stability of graphene in air. J. Raman Spectrosc. 44, 1018–1021.

{25}. Bae, S., Kim, S.J., Shin, D., Ahn, J.-H., Hong, B.H., 2012. Towards industrial applications of graphene electrodes. Phys. Scr. T146, 014024.

{26}. Bhuyan, Md.S.A., Uddin, Md.N., Islam, Md.M., Bipasha, F.A., Hossain, S.S., 2016. Synthesis of graphene. Int Nano Lett 6, 65–83.

{27}. Yu, P., Lowe, S.E., Simon, G.P., Zhong, Y.L., 2015. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. Current Opinion in Colloid & Interface Science 20, 329–338.

{28}. Eigler, S. (Ed.), 2017. Graphene oxide: fundamentals and applications. Wiley, Chichester, West Sussex, United Kingdom.

{29}. Gao, W. (Ed.), 2015. Graphene Oxide. Springer International Publishing, Cham.

{30}.Lundie, M., Šljivančanin, Ž., Tomić, S., 2014. Analysis of energy gap opening in graphene oxide. *J. Phys.: Conf. Ser.* **526**, 012003.

{31}. Acik, M., Chabal, Y.J., 2012. A Review on Reducing Graphene Oxide for Band Gap Engineering. *JMSR 2*, p101–112.

{32}. Abdullah, S.I., Ansari, M.N.M., 2015. Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *HBRC Journal 11*, 151–156.

{33}. Graphene Oxide Photoluminescence | Application Note, n.d. . Edinburgh Instruments. URL <https://www.edinst.com/us/graphene-oxide-photoluminescence/> (accessed 8.26.19).

{34}. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240.

{35}. Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashim, U., Tan, S.J., Liu, W.-W., Voon, C.H., 2017. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering 184*, 469–477.

{36}.
https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/78861/6/06_chapter%201.pdf
(accessed 7.7.19).

{37}. Blaney, Lee, "Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications" (2007). Volume 15 - 2007. Paper 5.

{38}. Magnetite: The mineral Magnetite information and pictures [WWW Document], n.d. URL <https://www.minerals.net/mineral/magnetite.aspx> (accessed 7.7.19).

{39}. Reddy, D.H.K., Yun, Y.-S., 2016. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews 315*, 90–111.

{40}. Gadolinium Orthoferrite - GdFeO₃, n.d. . ChemTube3D. URL <https://www.chemtube3d.com/ss-gdfeo3/> (accessed 8.26.19).

{41}. Didosyan, Y.S., Hauser, H., Reider, G.A., Nicolics, J., 2004. Sensors and actuators on orthoferrites, in: *Proceedings of IEEE Sensors, 2004. Presented at the IEEE Sensors, 2004.*, IEEE, Vienna, Austria, pp. 1032–1035.

{42}. Kickelbick, G. (Ed.), 2007. *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Wiley - VCH, Weinheim.

{43}. Koniuszewska, A.G., Kaczmar, J.W., 2016. Application of Polymer Based Composite Materials in Transportation. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology 32*, 1–24.

{44}. Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E., Sanchez, C., 2018. History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1704158.

{45}. Foundation, B., n.d. The Cave Art Paintings of the Lascaux Cave [WWW Document]. Bradshaw Foundation. URL <http://www.bradshawfoundation.com/lascaux/> (accessed 7.17.19).

{46}. Fei, P., Wang, Q., Zhong, M., Su, B., 2016. Preparation and adsorption properties of enhanced magnetic zinc ferrite-reduced graphene oxide nanocomposites via a facile one-pot solvothermal method. *Journal of Alloys and Compounds* 685, 411–417.

{47}. Fei, P., Qiao, J., Huo, J., Liu, J., Zhong, M., Su, B., 2017. Barium (II)-doped zinc ferrite-reduced graphene oxide nanohybrids for superior adsorption and magnetic properties. *New Carbon Materials* 32, 402–410.

{48}. Deng, J.-H., Zhang, X.-R., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Niu, Q.-Y., Liang, J., 2013. Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 226, 189–200.

{49}. Admin, 2016. Impact of dyes. Trusted Clothes. URL <https://www.trustedclothes.com/blog/2016/06/23/impact-of-dyes/> (accessed 7.10.19).

{50}. Kaur, N., Kaur, M., 2018. Envisioning the composition effect on structural, magnetic, thermal and optical properties of mesoporous MgFe₂O₄-GO nanocomposites. *Ceramics International* 44, 4158–4168.

{51}. Jiao, T., Liu, Y., Wu, Y., Zhang, Q., Yan, X., Gao, F., Bauer, A.J.P., Liu, J., Zeng, T., Li, B., 2015. Facile and Scalable Preparation of Graphene Oxide-Based Magnetic Hybrids for Fast and Highly Efficient Removal of Organic Dyes. *Sci Rep* 5, 12451.

{52}. Fu, Y., Chen, Q., He, M., Wan, Y., Sun, X., Xia, H., Wang, X., 2012. Copper Ferrite-Graphene Hybrid: A Multifunctional Heteroarchitecture for Photocatalysis and Energy Storage. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 11700–11709.

{53}. Yang, J.K., Reddy, J., Prasanna, L., Chang, Y.Y., Choi, Y.L., 2015. Synthesis and characterization of graphene oxide based inverse spinel nickel ferrites nanocomposites for the removal of As V Graphene oxide based nanocomposites for the adsorption removal of As V, in: *Third International Conference on Advances in Bio-Informatics and Environmental Engineering - ICABEE 2015*. Presented at the Third International Conference on Advances in Bio-Informatics and Environmental Engineering - ICABEE 2015, Institute of Research Engineers and Doctors, pp. 14–17.

{54}. Byrappa, K., Adschiri, T., 2007. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53, 117–166.

{55}. Rao, B.G., Mukherjee, D., Reddy, B.M., 2017. Novel approaches for preparation of nanoparticles, in: Nanostructures for Novel Therapy. Elsevier, pp. 1–36.

{56}. Byrappa, K., Yoshimura, M., 2001. Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing. Noyes Publ. [u.a.], Norwich, NY.

{57}. Gérard Demazeau. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. Journal of Materials Science, Springer Verlag, 2008, 43 (7), pp.2104-2114.

{58}. techi, n.d. HYDROTHERMAL AUTOCLAVE REACTOR | TECHINSTRO. URL <https://www.techinstro.com/hydrothermal-autoclave-reactor/> (accessed 8.24.19).

{59}. Yoshimura, M., Byrappa, K., 2008. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. J Mater Sci 43, 2085–2103.

{60}. Meng, W., Gall, E., Ke, F., Zeng, Z., Kopchick, B., Timsina, R., Qiu, X., 2015. Structure and Interaction of Graphene Oxide–Cetyltrimethylammonium Bromide Complexation. J. Phys. Chem. C 119, 21135–21140.

{61}. Madrid, S.I.U., Pal, U., Jesus, F.S.-D., 2014. Controlling size and magnetic properties of Fe₃O₄ clusters in solvothermal process. Advances in nano research 2, 187–198.

{62}. Zhang, W., Quan, B., Lee, C., Park, S.-K., Li, X., Choi, E., Diao, G., Piao, Y., 2015. One-Step Facile Solvothermal Synthesis of Copper Ferrite–Graphene Composite as a High-Performance Supercapacitor Material. ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 2404–2414.

{63}. Bastami, T.R., Entezari, M.H., Hu, Q.H., Hartono, S.B., Qiao, S.Z., 2012. Role of polymeric surfactants on the growth of manganese ferrite nanoparticles. Chemical Engineering Journal 210, 157–165.

{64}. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X in Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ, 2015).

{65}. X-ray Powder Diffraction (XRD) [WWW Document], n.d. . Techniques. URL https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (accessed 9.5.19).

{66}. Diffraction Basics | Chemical Instrumentation Facility | Iowa State University [WWW Document], n.d. URL <https://www.cif.iastate.edu/acide/xrd-tutorial/xrd> (accessed 9.5.19).

{67}. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. Εισαγωγή στη φασματομετρία υπεριώθρου in Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ, 2015).

{68}. Infrared: Theory [WWW Document], 2013. . Chemistry LibreTexts. URL [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory) (accessed 9.11.19).

{69}. IR handout [WWW Document], n.d. URL <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/spectroscopy/IR1.html> (accessed 9.10.19).

{70}. Shen, Y., Wu, Y., Li, X., Zhao, Q., Hou, Y., 2013. One-pot synthesis of MgFe₂O₄ nanospheres by solvothermal method. *Materials Letters* 96, 85–88.

{71}. Shetty, K., Lokesh, S.V., Rangappa, D., Nagaswarupa, H.P., Nagabhushana, H., Anantharaju, K.S., Prashantha, S.C., Vidya, Y.S., Sharma, S.C., 2017. Designing MgFe₂O₄ decorated on green mediated reduced graphene oxide sheets showing photocatalytic performance and luminescence property. *Physica B: Condensed Matter* 507, 67–75.

{72}. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. Φασματοσκοπία Raman in Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ, 2015).

{73}. <http://www.nicoletcz.cz/upload/kc/files/aplikacni-podpora/teorie/IntroductionToRaman.pdf>(accessed 9.15.19).

{74}. Raman Spectroscopy | Science Facts, n.d. URL <https://www.sciencefacts.net/raman-spectroscopy.html> (accessed 9.15.19).

{75}. Wu, J.-B., Lin, M.-L., Cong, X., Liu, H.-N., Tan, P.-H., 2018. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.* 47, 1822–1873.

{76}. Johra, F.T., Lee, J.-W., Jung, W.-G., 2014. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2883–2887.

{77}. De, M., Bera, G., Tewari, H.S., 2015. Characterization of magnesium substituted nickel ferrites nano-particles synthesized using combustion technique. *International Journal of Mathematics and Physical Sciences Research* 3, 71-76.

{78}. What is SEM? Scanning electron microscope technology explained [WWW Document], n.d. URL <https://blog.phenom-world.com/what-is-sem> (accessed 9.20.19).

{79}. Scanning Electron Microscopy, n.d. . Nanoscience Instruments. URL <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (accessed 9.20.19).

{80}. AlOthman, Z., 2012. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* 5, 2874–2902.

{81}. Direct Red 28 supplier | CasNO.573-58-0 [WWW Document], n.d. URL <https://www.lookchem.com/Direct-Red-28/> (accessed 9.18.19).