



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**«ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ – ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ»**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΥΠΟ

ΠΟΥΡΝΑΡΑ ΑΡΕΤΗ-ΔΗΜΗΤΡΑ

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

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2019

**«ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ – ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ»**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΥΠΟ

ΠΟΥΡΝΑΡΑ ΑΡΕΤΗ-ΔΗΜΗΤΡΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ,

**ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,
ΕΜΠ**

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο «Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου/Οξειδίων Μετάλλων—Σύνθεση και Χαρακτηρισμός» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών μου σπουδών στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εκπόνηση της εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αλλά και για την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα πρέπει να δοθούν στην Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Άντα Ζούρου για την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε. Χωρίς την παρουσία της η διεκπεραίωση της εργασίας θα ήταν αδύνατη. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη καθώς και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Νίκο Αδαμόπουλο για την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε οποιαδήποτε δυσκολία και αν αντιμετώπισα αλλά και για τις μετρήσεις XRD, FT-IR, TGA και Raman που διεξήγαγαν. Ακόμη, ευχαριστώ τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χρήστο Ταμπαξή του Εργαστηρίου Υλικών και Μembranών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» για τις μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου αλλά και τους συνεργάτες του κ. Κορδάτου στο εργαστήριο «Nanofabrication» του Πανεπιστημίου της Πενσυλβάνια για τις μετρήσεις SEM και TEM.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια και τους φίλους μου, που αποτελούν την κινητήρια δύναμη στην πραγματοποίηση κάθε στόχου μου.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019,

Πουρνάρα Αρετή- Δήμητρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Όπως είναι γνωστό, ο άνθρακας είναι ένα στοιχείο το οποίο συναντάται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές. Μία από τις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια είναι το γραφένιο. Πρόκειται για ένα δυσδιάστατο υλικό μονοατομικού πάχους, το οποίο αποτελείται από sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικές κυψελίδες. Ωστόσο, βασικό αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO), το οποίο είναι παράγωγο του γραφενίου και προκύπτει ύστερα από την εισαγωγή διαφόρων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του τελευταίου. Λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων μελετάται συχνά ο συνδυασμός αυτού με πληθώρα οργανικών ή ανόργανων ενώσεων με σκοπό τη δημιουργία νέων νανοϋβριδικών υλικών.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση ανόργανων νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου καθώς και ο χαρακτηρισμός αυτών μέσω διαφόρων τεχνικών. Πιο αναλυτικά, μελετάται ο σχηματισμός μεταλλικών οξειδίων-και πιο συγκεκριμένα του κυβικού φερριτή $MnFe_2O_4$ -στην επιφάνεια του GO. Μεταβάλλοντας τις ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ κατά τη διαλυτοθερμική κατεργασία, πραγματοποιήθηκε μία προσπάθεια μελέτης των τελικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του νανοϋβριδικού υλικού $MnFe_2O_4$ -GO. Τέλος, οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι οι εξής: XRD, FT-IR, Raman, TGA, SEM, TEM και ποροσιμετρία αζώτου.

ABSTRACT

It is known that carbon is an element that occurs in various allotropic forms. Graphene is one of the allotropic forms of carbon that has attracted the interest of the scientific community in recent years. It is a two-dimensional, one-atom thick material consisting of sp^2 hybridized carbon atoms arranged in hexagonal cells. However, the main object of the present work is graphene oxide (graphene oxide, GO), which is a derivative of graphene resulting from the introduction of various oxygen functional groups on the surface of the latter. Due to the excellent properties of GO, its combination with a variety of organic or inorganic compounds is often studied in order to create novel nanohybrid materials.

The purpose of the present work is to synthesize inorganic graphene oxide nanohybrid materials by the solvothermal method and characterize them by various techniques. In particular, the formation of metal oxides -and more specifically the cubic ferrite $MnFe_2O_4$ - is studied on the GO surface. The studying of the final physicochemical characteristics of the $MnFe_2O_4$ -GO nanohybrid material was attempted by varying the amounts of the precursors $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ during the solvothermal treatment. Finally, the characterization methods used in the present thesis are: XRD, FT-IR, Raman, TGA, SEM, TEM and nitrogen porosimetry.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	1
1.1 Υβριδισμός Άνθρακα.....	1
1.2 Παράγωγα του άνθρακα.....	5
1.2.1 Γραφίτης.....	5
1.2.2 Διαμάντι.....	7
1.2.3 Άμορφος άνθρακας.....	7
1.2.4 Φουλλερένιο.....	8
1.2.5 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	9
1.2.6 Ίνες και νανοϊνες άνθρακα.....	11
1.2.7 Γραφένιο.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	13
2.1 Εισαγωγή στο Γραφένιο: Δομή και Ιδιότητες.....	13
2.1.1 Δομή Γραφενίου.....	13
2.1.2 Ιδιότητες Γραφενίου.....	14
2.2 Οξείδιο του Γραφενίου: Δομή, Ιδιότητες και Εφαρμογές.....	17
2.2.1 Δομή Οξειδίου του Γραφενίου.....	17
2.2.2 Ιδιότητες Οξειδίου του Γραφενίου.....	18
2.2.3 Εφαρμογές Οξειδίου του Γραφενίου.....	22
2.2.4 Μέθοδοι Σύνθεσης Οξειδίου του Γραφενίου.....	24
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Οξειδίου του Γραφενίου.....	25
2.3.1 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X (X-ray Diffraction Analysis, XRD).....	25
2.3.2 Φασματοσκοπία Raman.....	26
2.3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR).....	28
2.3.4 Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA).....	29
2.3.5 Φασματοσκοπία Μοριακής Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet–Visible Spectroscopy, UV-Vis).....	29
2.3.6 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	30
2.3.7 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	31
2.3.8 Ποροσιμετρία Αζώτου.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	33
3.1 Εισαγωγή στα Υβριδικά Υλικά.....	33
3.2 Ανόργανα Υβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου.....	34

3.2.1	Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Οξειδίων Μετάλλων.....	34
3.2.2	Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Νανοσωματιδίων Μετάλλων	36
3.2.3	Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Διχαλκογενιδίων Μετάλλων Μετάπτωσης	37
3.2.4	Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Νανοδομών Άνθρακα	38
3.3	Οργανικά Υβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου.....	39
3.3.1	Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Πολυμερών.....	39
3.3.2	Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Κυκλοδεξτρινών	40
3.4	Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου μέσω της Υδροθερμικής/Διαλυτοθερμικής Μεθόδου	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....		42
4.1	Σκοπός	42
4.2	Επεξεργασία του GO με επιφανειοδραστικές ουσίες.....	42
4.2.1	Αντιδραστήρια	42
4.2.2	Πειραματική Διαδικασία	42
4.2.3	Μηχανισμός Επεξεργασίας του GO με Επιφανειοδραστικές Ουσίες.....	43
4.3	Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών MnFe ₂ O ₄ -GO.....	44
4.3.1	Αντιδραστήρια	44
4.3.2	Πειραματική Διαδικασία	44
4.3.3	Μηχανισμός Σύνθεσης των Νανοϋβριδικών Υλικών MnFe ₂ O ₄ -GO	46
4.4	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοϋβριδικών Υλικών MnFe ₂ O ₄ -GO	46
4.4.1	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X	46
4.4.2	Φασματοσκοπία Raman.....	46
4.4.3	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier	47
4.4.4	Θερμοσταθμική Ανάλυση	47
4.4.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	48
4.4.6	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης.....	48
4.4.7	Ποροσιμετρία Αζώτου.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....		50
5.1	Μετρήσεις XRD	50
5.1.1	Μέτρηση XRD για το GO	50
5.1.2	Μέτρηση XRD για τα νανοϋβριδικά υλικά MnFe ₂ O ₄ -GO	51
5.2	Μετρήσεις RAMAN	53
5.2.1	Μέτρηση Raman για το GO	53
5.2.2	Μέτρηση Raman για τα νανοϋβριδικά υλικά MnFe ₂ O ₄ -GO	54
5.3	Μετρήσεις FT-IR.....	55
5.3.1	Μέτρηση FT-IR για το GO.....	55
5.3.2	Μέτρηση FT-IR για τα νανοϋβριδικά υλικά MnFe ₂ O ₄ -GO.....	55
5.4	Μετρήσεις TGA	56
5.4.1	Μέτρηση TGA για τα νανοϋβριδικά υλικά MnFe ₂ O ₄ -GO	56
5.5	Μετρήσεις SEM.....	58
5.6	Μετρήσεις TEM.....	60
5.7	Μετρήσεις Ποροσιμετρίας Αζώτου.....	64

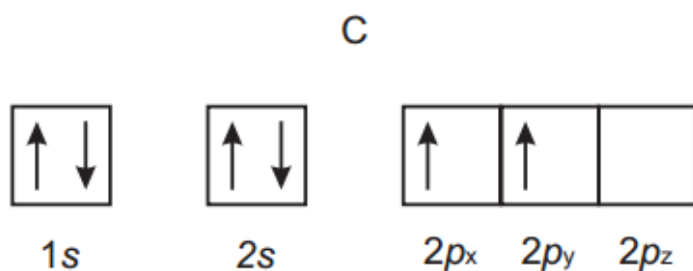
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	66
6.1 Συμπεράσματα	66
6.2 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία.....	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

1.1 Υβριδισμός Άνθρακα

Ο άνθρακας είναι το χημικό στοιχείο της 14^{ης} ομάδας και 2^{ης} περιόδου του περιοδικού πίνακα, με ατομικό αριθμό 6 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [He] 2s²2p². Το σύμβολό του, C, προκύπτει από την αγγλική του ονομασία Carbon, η οποία προέρχεται από την λατινική λέξη carbo και τη γαλλική λέξη carbon, που σημαίνουν κάρβουνο, ενώ είναι το 4^ο κατά μάζα χημικό στοιχείο σε αφθονία στο σύμπαν. Στη φύση ο στοιχειακός άνθρακας απαντάται τόσο υπό κρυσταλλική μορφή (π.χ. αδάμας, γραφίτης), όσο και σε άμορφη (π.χ. ανθρακίτης, λιγνίτης, τύρφη). Ο άνθρακας αποτελεί το κύριο συστατικό των οργανικών ενώσεων, των οποίων ο αριθμός είναι σχεδόν δεκαπλάσιος από τον αριθμό των ενώσεων όλων των άλλων στοιχείων, εκτός του υδρογόνου. Η μοναδικότητα του μεταξύ των στοιχείων, καθώς και μεγάλο μέρος της ποικιλομορφίας και της πολυπλοκότητας των οργανικών μορφών οφείλεται στην ικανότητα των ατόμων άνθρακα να δεσμεύονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, σε διάφορες δομές αλυσίδας και δακτυλίου και τρισδιάστατες διαμορφώσεις καθώς και στη σύνδεση με άλλα άτομα.¹

Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους, κατά την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τα τροχιακά της στιβάδας σθένους του ενός ατόμου επικαλύπτουν τα τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου. Η επικάλυψη αυτή αφορά ένα ή περισσότερα ζεύγη τροχιακών των δύο ατόμων. Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσά τους. Η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.²

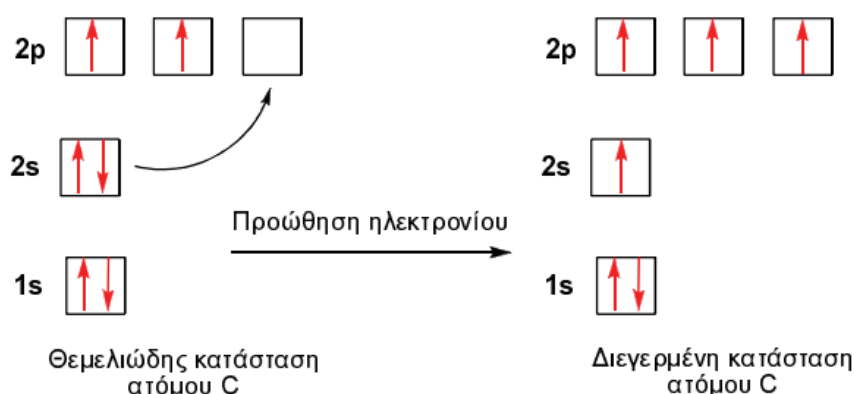


Σχήμα 1.1: Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του άνθρακα.³

Ο άνθρακας με βάση τις παραπάνω αρχές και την ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση αναμένεται να σχηματίζει δύο δεσμούς με άλλα άτομα με απλή επικάλυψη ατομικών τροχιακών, εφόσον διαθέτει δύο μονήρη ηλεκτρόνια. Παρ' όλα αυτά είναι γνωστό ότι ο άνθρακας μπορεί να ενωθεί με τέσσερα άτομα και να σχηματίσει ενώσεις όπως το μεθάνιο (CH₄).³

Μέσω της θεωρίας του δεσμού σθένους μπορεί να πραγματοποιηθεί μία ερμηνεία της δόμησης του μεθανίου. Θεωρείται ότι λόγω μικρής ενεργειακής διαφοράς των τροχιακών 2s και 2p, το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού 2s προωθείται ενεργειακά στο τροχιακό

2p, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2. Η κατάσταση του άνθρακα μετά την προώθηση των ηλεκτρονίων ονομάζεται διεγερμένη.³



Σχήμα 1.2: Μηχανισμός ηλεκτρονιακής προώθησης στο άτομο του άνθρακα. Θεμελιώδης και διεγερμένη κατάσταση.³

Σύμφωνα με την διεγερμένη κατάσταση, όπου ο άνθρακας έχει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια, είναι εφικτός ο σχηματισμός τεσσάρων δεσμών ανάμεσα στον άνθρακα C και στα τέσσερα άτομα υδρογόνου H. Οι δεσμοί που προκύπτουν είναι οι εξής:

- 1ος δεσμός: επικάλυψη του 2s τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του ατόμου του H
- 2ος δεσμός: επικάλυψη του 2p_x τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του ατόμου του H
- 3ος δεσμός: επικάλυψη του 2p_y τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του ατόμου του H
- 4ος δεσμός: επικάλυψη του 2p_z τροχιακού του ατόμου του C με το 1s τροχιακό του ατόμου του H.³

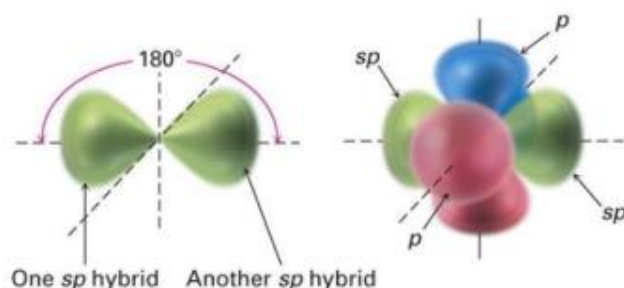
Η ενέργεια προώθησης που απαιτείται για τη διέγερση του ατόμου αντλείται από την ενέργεια που εξοικονομείται κατά την ανάπτυξη του χημικού δεσμού, ο σχηματισμός του οποίου είναι εξώθερμο φαινόμενο. Έτσι, αναμένεται πως οι τέσσερις δεσμοί στη δομή του μεθανίου θα είναι διαφορετικοί, καθώς ο ένας προκύπτει από επικάλυψη s+s και οι τρεις από επικάλυψη s+p. Επομένως, το εύρος της επικάλυψης και η ισχύς του δεσμού θα διαφέρουν. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οι τέσσερις δεσμοί στο CH₄ είναι ισότιμοι μεταξύ τους.^{2,3}

Προκειμένου να ερμηνευθεί η δομή των οργανικών ενώσεων εισάγεται η έννοια του υβριδισμού. Ο υβριδισμός αποτελεί επέκταση της θεωρίας του δεσμού σθένους και αναπτύχθηκε από τον Linus Pauling το 1931. Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).¹ Τα είδη υβριδισμού του άνθρακα C είναι τα εξής:

- **sp υβριδισμός ή γραμμικός υβριδισμός**

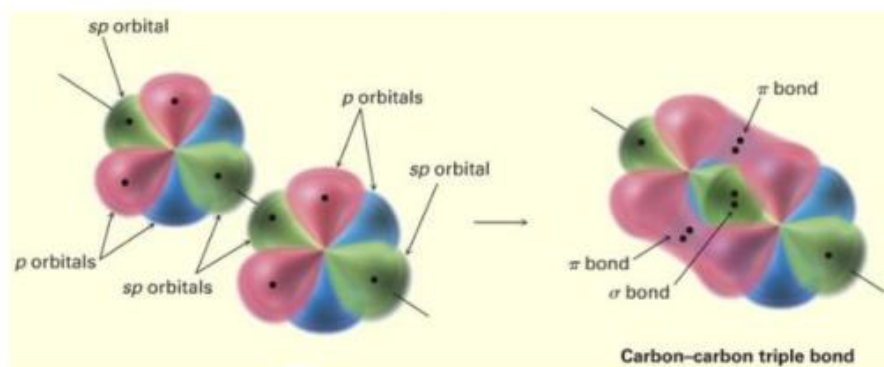
Προκύπτει από τη συγχώνευση ενός s και ενός p τροχιακού του ίδιου ατόμου δημιουργώντας δύο νέα ισοδύναμα μεταξύ τους τροχιακά, τα οποία ονομάζονται sp υβριδικά τροχιακά. Στη δημιουργία τους έχει συνεισφέρει κατά 50 % το τροχιακό s και αντίστοιχα

κατά 50 % το τροχιακό p. Τα δύο υβριδικά τροχιακά sp έχουν ευθύγραμμη διάταξη, ενώ τα δύο τροχιακά p είναι κάθετα στον άξονα y και στον άξονα z, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3.^{1,2}



Σχήμα 1.3: Δημιουργία sp υβριδικών τροχιακών.¹

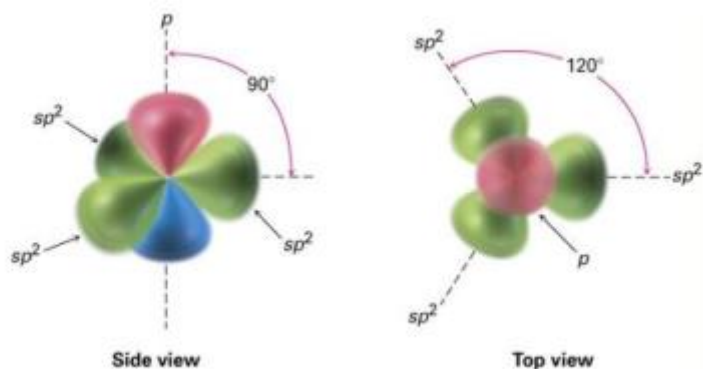
Όταν δύο sp- υβριδισμένα άτομα άνθρακα πλησιάσουν μεταξύ τους, τα sp- υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν έναν σ δεσμό sp-sp από μετωπική αλληλοεπικάλυψη. Τα τροχιακά p_z σχηματίζουν έναν π δεσμό p_z-p_z από πλευρική αλληλεπικάλυψη και αντίστοιχα τα τροχιακά p_y σχηματίζουν έναν π δεσμό p_y-p_y. Ο συνδυασμός των τριών αυτών δεσμών οδηγεί στο σχηματισμό ενός C≡C (Σχήμα 1.4).¹



Σχήμα 1.4: Δημιουργία C≡C με αλληλοεπικάλυψη sp υβριδικών τροχιακών.¹

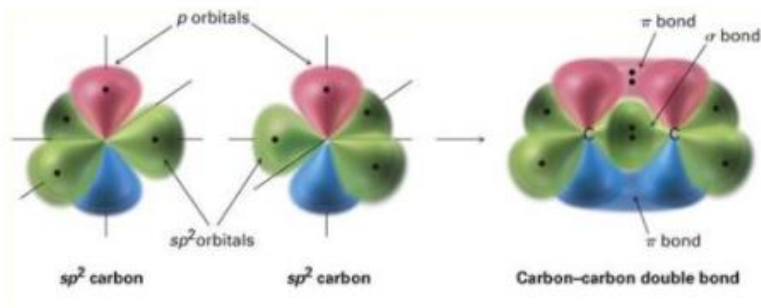
- **sp² υβριδισμός ή τριγωνικός υβριδισμός**

Με αντίστοιχο τρόπο, σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp². Πιο συγκεκριμένα, προκύπτουν από το συνδυασμό του τροχιακού 2s και των δύο 2p ατομικών τροχιακών. Τα sp² υβριδικά τροχιακά έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη, σχηματίζουν δηλαδή γωνίες 120 μοιρών μεταξύ τους, ενώ τα μη υβριδισμένα τροχιακά p είναι κάθετα στο επίπεδο των sp², όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.^{1,2}



Σχήμα 1.5: Τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά.¹

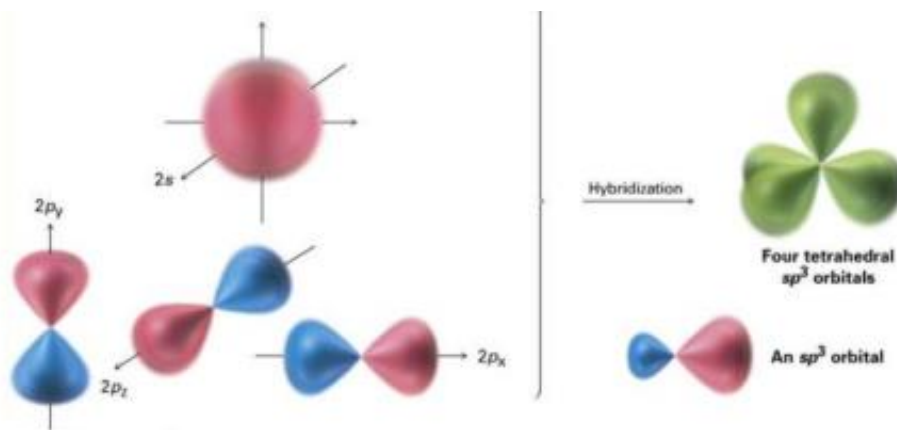
Μεταξύ δύο sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα που πλησιάζουν, σχηματίζονται ένας σ δεσμός από επικάλυψη sp^2-sp^2 , καθώς και ένας δεσμός π από επικάλυψη των μη-υβριδισμένων τροχιακών p . Ο συνδυασμός ενός σ δεσμού sp^2-sp^2 και ενός π δεσμού $2p-2p$ οδηγούν στον σχηματισμό ενός διπλού δεσμού $C=C$, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.6.¹



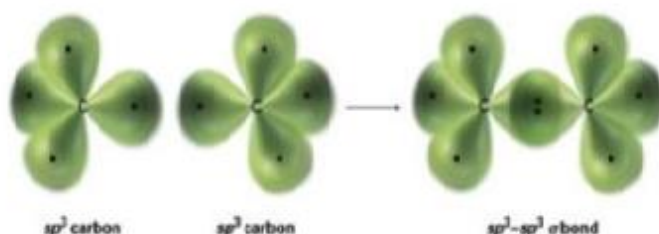
Σχήμα 1.6: Σχηματισμός δεσμού $C=C$ με αλληλοεπικάλυψη μεταξύ δύο ατόμων C με sp^2 υβριδισμό.¹

- **sp^3 υβριδισμός ή τετραεδρικός υβριδισμός**

Από το συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών προκύπτουν τέσσερα ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp^3 , τα οποία έχουν τετραεδρική γεωμετρική διάταξη, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 1.7. Μεταξύ δύο sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα που πλησιάζουν μεταξύ τους, σχηματίζεται ένας απλός σ δεσμός από επικάλυψη sp^3-sp^3 . Με αυτόν τον τρόπο ερμηνεύεται και η μοριακή δόμηση και στερεοχημεία του CH_4 , όπου τα τέσσερα sp^3 υβριδισμένα τροχιακά του C αλληλοεπικαλύπτονται με τα s τροχιακά τεσσάρων ατόμων H (Σχήμα 1.8).^{1,2}



Σχήμα 1.7: Δημιουργία sp^3 υβριδικών τροχιακών.¹



Σχήμα 1.8: Σχηματισμός σ δεσμού C-C με αλληλοεπικάλυψη sp^3 υβριδικών τροχιακών.¹

1.2 Παράγωγα του άνθρακα

Ο υβριδισμός των ατομικών τροχιακών του άνθρακα προσδίδει στο χημικό στοιχείο εξαιρετική ικανότητα να συνδυάζεται με άτομα άνθρακα ή/και με άλλα χημικά στοιχεία με διάφορους τρόπους. Αυτή η ικανότητά του έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας μεγάλης ποικιλίας δομικών μορφών του άνθρακα ανάλογα με τη διάταξη των ατομικών τροχιακών του στο χώρο, οι οποίες ονομάζονται αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.^{4,5}

Μέχρι το 1985 οι γνωστές μορφές του άνθρακα ήταν το διαμάντι, ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας. Το 1985, κατά την εκπομπή μιας δέσμης laser σε γραφίτη κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, δημιουργήθηκε μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα γνωστή ως φουλλερένιο, ενώ το 1991 κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ερευνών για τα φουλλερένια ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα⁶. Οι διάφορες μορφές του άνθρακα και τα χαρακτηριστικά τους αναλύονται εκτενώς ακολούθως.

1.2.1 Γραφίτης

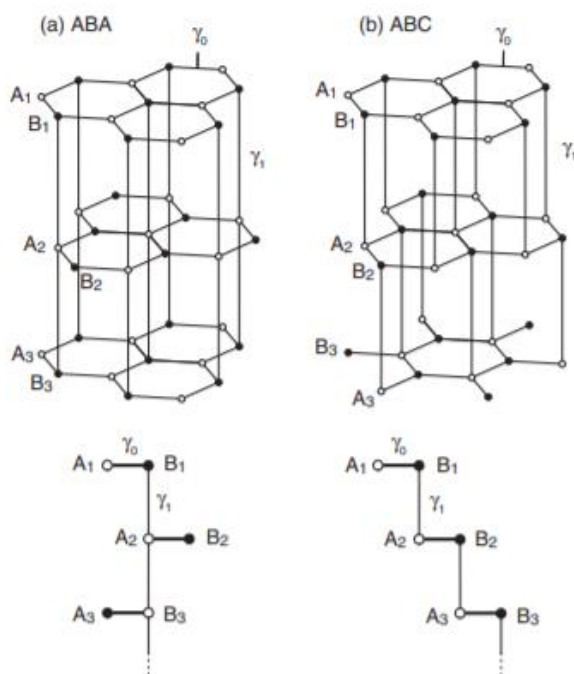
Ο γραφίτης αποτελεί μια από τις πιο συνηθισμένες μορφές του άνθρακα. Η ονομασία του προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη «γράφειν» λόγω της χρήσης του στο μολύβι και δόθηκε από τον Abraham Gottlob Werner το 1789.⁷

Ο γραφίτης αποτελείται από στρώματα άνθρακα, τα οποία στοιβάζονται το ένα παράλληλα στο άλλο και συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Σε κάθε στρώμα τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς σχηματίζοντας εξαγωνικό πλέγμα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει sp^2 υβριδισμό και συνδέεται μέσω σ ομοιοπολικών

δεσμών με τρία γειτονικά άτομα άνθρακα σχηματίζοντας τριγωνική γεωμετρία. Συνεπώς τα τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα συμμετέχουν στους παραπάνω δεσμούς. Σε ό,τι αφορά στο τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους, αυτό σχηματίζει ασθενείς π δεσμούς τύπου van der Waals μεταξύ των γραφιτικών στρωμάτων. Οι επιμέρους τριγωνικές μονάδες ενώνονται και σχηματίζουν τον εξαγωνικό δακτύλιο, στον οποίο το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι 1,42 Å. Επίσης, η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών στρωμάτων γραφίτη είναι 3,35 Å.^{7,8}

Γενικά, η δομή του γραφίτη συναντάται σε δύο μορφές: την εξαγωνική (ή αλλιώς ABA) και την ρομβοεδρική (ή αλλιώς ABC). Στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα 1.9.a), τα στρώματα του γραφίτη στοιβάζονται με μία ακολουθία ABAB, στην οποία τα άτομα άνθρακα στα στρώματα A βρίσκονται πάνω από το κέντρο των εξάγωνων των γειτονικών στρωμάτων B και αντίστροφα. Στη δεύτερη περίπτωση, τα στρώματα στοιβάζονται με μια ακολουθία ABC, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9.b.⁹

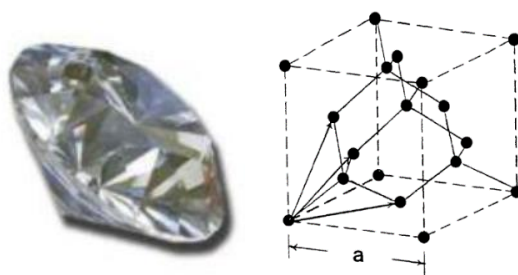
Λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη, η αποκοπή των τελευταίων πραγματοποιείται πολύ εύκολα. Για τον λόγο αυτό ο γραφίτης είναι ένα μαλακό υλικό, με εξαιρετικές λιπαντικές ιδιότητες. Πρόκειται για ένα ανισότροπο υλικό, καθώς έχει υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα σε διευθύνσεις παράλληλες προς τα γραφιτικά επίπεδα, ενώ έχει χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κάθετα αυτών. Επιπρόσθετα, ο γραφίτης παρουσιάζει καλή χημική σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία και μη-οξειδωτικές ατμόσφαιρες. Σε ό,τι αφορά τις εφαρμογές του, χρησιμοποιείται στην προετοιμασία ηλεκτροδίων, ως μετρηστής στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, σε χυτήρια για την παρασκευή χάλυβα υψηλής ποιότητας λόγω υψηλής θερμοκρασίας τήξης κλπ.^{7,8}



Σχήμα 1.9: Οι δύο δομές του γραφίτη: a) εξαγωνική και b) ρομβοεδρική.⁹

1.2.2 Διαμάντι

Το διαμάντι αποτελείται από άτομα άνθρακα που έχουν sp^3 υβριδισμό, στον οποίο οφείλεται η τετραεδρική συμμετρία που χαρακτηρίζει την ατομική δομή του. Κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου και έχει 4 sp^3 υβριδικά τροχιακά, σχηματίζοντας ισχυρούς σ ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερα άτομα άνθρακα, τα οποία βρίσκονται στις κορυφές του τετραέδρου. Κάθε τετράεδρο με τη σειρά του ενώνεται με τέσσερα άλλα τετράεδρα με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, σχηματίζοντας την τρισδιάστατη μορφή του διαμαντιού. Τα άτομα απέχουν μεταξύ τους απόσταση ίση με $1,5445 \text{ \AA}$.¹⁰

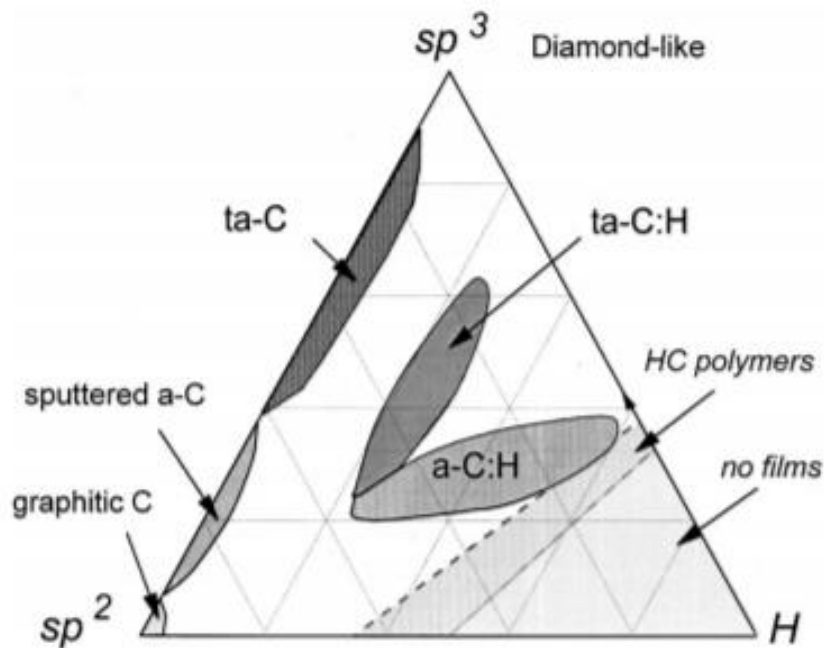


Σχήμα 1.10: Το διαμάντι και η κρυσταλλική του δομή.^{7,11}

Το διαμάντι είναι ικανό να αντέξει μέχρι τους $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ πέραν των οποίων μετατρέπεται σε γραφίτη λόγω της μεγάλης ενεργειακής σταθερότητας της sp^2 κατάστασης.⁶ Επίσης, έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα όλων των στερεών σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Είναι διαφανές, οπτικό υλικό ικανό να μεταδώσει φως από το υπέρυθρο έως το υπεριώδες και έχει ασυνήθιστα υψηλό δείκτη διάθλασης. Παράλληλα, πρόκειται για το ορυκτό με το μεγαλύτερο βαθμό σκληρότητας.¹⁰ Λόγω των σημαντικών του ιδιοτήτων, έχει ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, τόσο σε εργαλεία λόγω της σκληρότητάς του, όσο και σε ανιχνευτές και συσκευές.¹¹

1.2.3 Άμορφος άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας αποτελεί μια επιπλέον αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία χαρακτηρίζεται από έλλειψη κρυσταλλικότητας. Τα άτομα άνθρακα μπορεί να έχουν sp^3 , sp^2 ή και sp υβριδισμό, όπως πιθανή είναι και η παρουσία έως και 60% υδρογόνου. Οι φυσικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από την αναλογία sp^2/sp^3 δεσμών προσεγγίζοντας τόσο τα χαρακτηριστικά του γραφίτη, όσο και τα χαρακτηριστικά του διαμαντιού.¹²

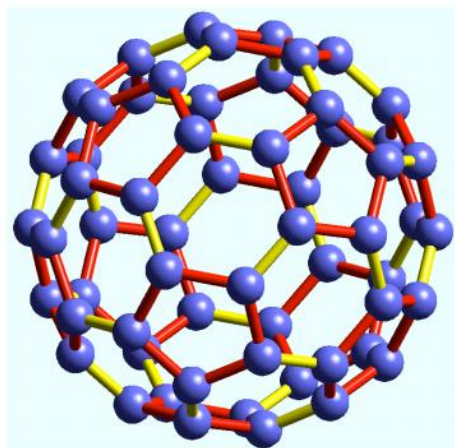


Σχήμα 1.11: Τριαδικό διάγραμμα φάσης του άμορφου άνθρακα. Οι τρεις κορυφές αντιστοιχούν στο διαμάντι, στο γραφίτη και στους υδρογονάνθρακες αντίστοιχα.¹²

1.2.4 Φουλλερένιο

Το 1965 μια ομάδα επιστημόνων στο Rice University του Huston ανακάλυψε μία νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, οι επιστήμονες Kroto, Curl και Smalley παρατήρησαν ότι κατά την εξαχνωση του γραφίτη υπό την επίδραση μιας δέσμης λέιζερ μέσα σε ρεύμα ηλίου δημιουργούνται σταθερά μόρια, τα οποία αποτελούνταν από πολλά άτομα άνθρακα. Το σταθερότερο από αυτά ήταν το φουλλερένιο C_{60} , το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα. Η ονομασία που του δόθηκε είναι προς τιμήν του Αμερικανού αρχιτέκτονα Buckminster Fuller, ο οποίος κατασκεύαζε θόλους που είχαν παρόμοια δομή με αυτή των φουλλερενίων.^{13,14}

Ένα μόριο C_{60} έχει σφαιροειδές σχήμα το οποίο περιλαμβάνει 60 κορυφές, μια για κάθε άτομο άνθρακα. Το σχήμα αυτό αποτελεί συνδυασμό 12 πενταγωνικών και 20 εξαγωνικών δακτυλίων, οι οποίοι διατάσσονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχουν δύο διαδοχικά πεντάγωνα. Το μήκος ενός C-C δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα ενός πενταγώνου και ενός εξαγώνου είναι 1,46 Å, ενώ το μήκος C-C δεσμού ανάμεσα σε δύο εξάγωνα είναι 1,40 Å. Το μήκος του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα, τα οποία μοιράζονται από έναν πενταγωνικό και έναν εξαγωνικό δακτύλιο είναι ίσο με 1,46 Å, ενώ το μήκος του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα τα οποία μοιράζονται από δύο εξαγωνικούς δακτυλίους ισούται με 1,40 Å.¹⁴



Σχήμα 1.12: Μοριακή δομή C₆₀.¹⁴

Το φουλλερένιο είναι ιδιαίτερα ισχυρό μόριο, ικανό να επανέλθει στο αρχικό σχήμα του ύστερα από πολύ υψηλές πιέσεις. Λόγω της καμπυλότητας του, το νέφος των ηλεκτρονίων παραμορφώνεται, προσδίδοντας στο μόριο μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, αλλά και καθιστώντας το πιο χημικά ενεργό από το γραφίτη. Παράλληλα, το φουλλερένιο είναι ηλεκτρικά μονωτικό. Οι ιδιότητές του το καθιστούν υλικό με πληθώρα εφαρμογών, όπως η αποθήκευση αέριο υδρογόνου, η κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων, η σκλήρυνση και ενίσχυση μετάλλων, κατασκευή αισθητήρων κ.α.¹⁴

1.2.5 Νανοςωλήνες άνθρακα

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) προκύπτουν από την αναδίπλωση γραφιτικών επιπέδων πάχους ενός ατόμου και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: i) στους νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (singlewalled nanotubes, SWNTs), οι οποίοι αποτελούνται από ένα αναδιπλωμένο γραφιτικό φύλλο και έχουν διάμετρο από 0,5 nm έως 1,0 nm, και ii) στους νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multiwalled nanotubes, MWNTs) οι οποίοι αποτελούνται από πολλούς νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και έχουν διάμετρο από 2nm έως 100 nm.^{13,15}

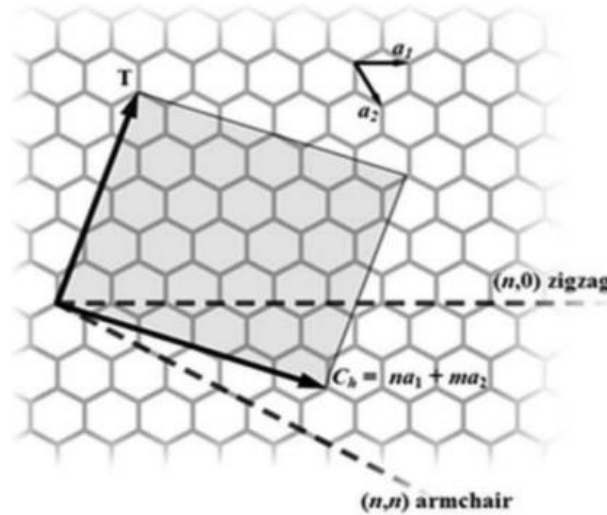


Σχήμα 1.13: Σχηματικές αναπαραστάσεις των SWCNTs και MWCNTs.¹³

Οι ιδιότητες των CNTs εξαρτώνται κυρίως από το χειρικό διάνυσμα (Σχήμα 1.14), το οποίο περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (\text{Εξ. 1.1})$$

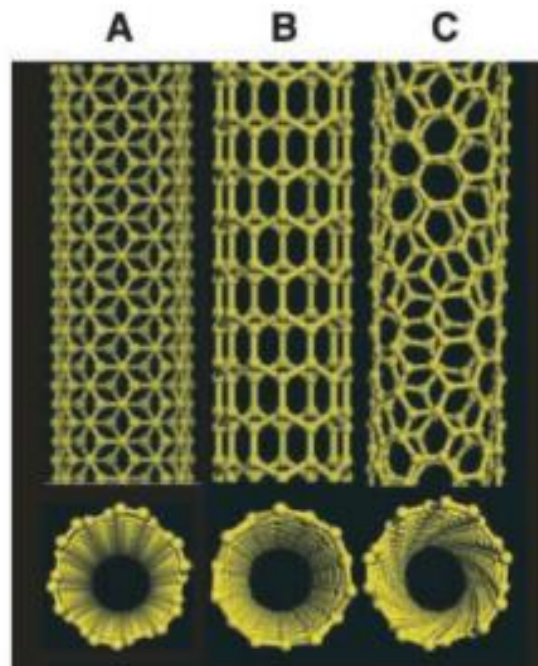
όπου n, m : ακέραιοι αριθμοί και \vec{a}_1, \vec{a}_2 τα μοναδιαία διανύσματα του επιπέδου.



Σχήμα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση του χειρικού διανύσματος.¹³

Ανάλογα με την τιμή της γωνίας θ μεταξύ των διανυσμάτων C και a_1 , μπορούν να σχηματιστούν τρεις διαφορετικοί τύποι CNTs (Σχήμα 1.15):

- i) ο τύπος zig zag στην περίπτωση όπου $\theta = 0^\circ$,
- ii) ο τύπος chiral, όταν $0^\circ < \theta < 30^\circ$ και
- iii) ο τύπος armchair όταν $\theta = 30^\circ$.¹³



Σχήμα 1.15: Σχηματικές αναπαραστάσεις των τύπων CNTs, A) armchair, B) zigzag C) chiral.¹⁵

Σε ό,τι αφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, οι SWNTs τύπου armchair είναι τέλειοι αγωγοί του ηλεκτρισμού, ενώ οι SWNTs τύπου chiral και zigzag συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα υπεραγωγιμότητας. Σημαντικές είναι, επίσης, οι μηχανικές τους ιδιότητες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού (της τάξεως των 100 GPa) λόγω του sp^2 υβριδισμού, ενώ το κυλινδρικό τους σχήμα τους προσδίδει σταθερότητα σχήματος ύστερα από την άσκηση υψηλών πιέσεων. Επιπλέον, το μέτρο Young των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ίσο με 1 TPa, ενώ οι SWNTs μικρής διαμέτρου χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα δύσκαμπτοι. Οι θερμικές ιδιότητες των SWNTs είναι εξίσου σημαντικές, καθώς εμφανίζουν θερμική αγωγιμότητα ίση με 2000 W/m·K και θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C σε αέρα και 2800 °C σε κενό.¹⁵

Λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων, οι νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στη βιομηχανία φαρμάκων, στην αεροδιαστημική, σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, σε ηλεκτρονικές συσκευές, ως ηλεκτρόδια ή αισθητήρες, σε βιολογικές εφαρμογές κ.α.¹⁶

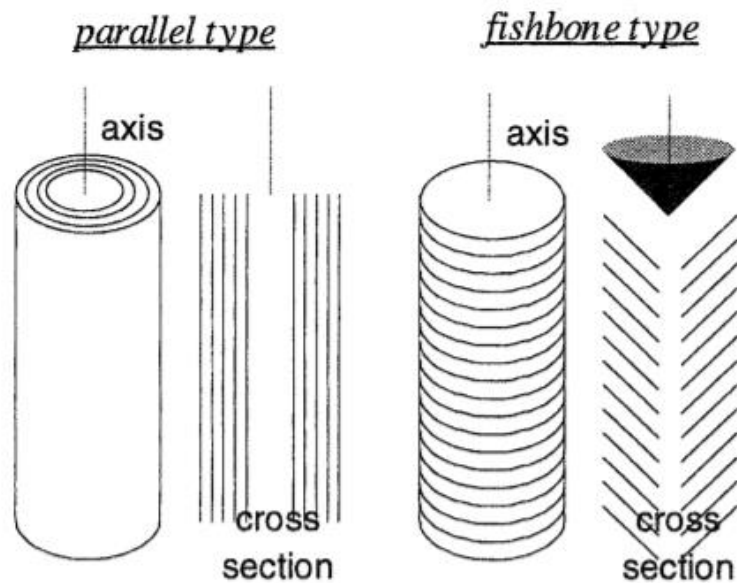
1.2.6 Ίνες και νανοΐνες άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα παράγονται από πρόδρομες ενώσεις, όπως οι ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN), πίσσας, κυτταρίνης και λιγνίτη. Κάθε πρόδρομη ένωση προσδίδει στις ίνες άνθρακα διαφορετικές ιδιότητες. Έτσι, χαρακτηριστικά όπως η κρυσταλλικότητα, η κρυσταλλική κατανομή, ο μοριακός προσανατολισμός, η περιεκτικότητα σε άνθρακα και η ποσότητα ελαττωμάτων των πρόδρομων ενώσεων είναι παράγοντες που καθορίζουν τις ιδιότητες των παραγόμενων ινών άνθρακα. Παρ' όλα αυτά, τα βασικά χαρακτηριστικά της παραγωγής ινών είναι παρόμοια, καθώς οι ίνες άνθρακα παράγονται με ελεγχόμενη πυρόλυση σταθεροποιημένων πρόδρομων ινών, οι οποίες έχουν υποστεί επεξεργασία (κυρίως θέρμανση) για την σταθεροποίησή τους. Η δομή των ινών άνθρακα είναι παρόμοια με εκείνη του γραφίτη, καθώς αποτελείται από στρώματα ατόμων άνθρακα διατεταγμένα σε εξάγωνο.¹⁷

Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Χαρακτηρίζονται παράλληλα από εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, καθώς έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού έως 7 GPa και χαμηλές πυκνότητες (1.75–2.00 g/cm³). Ωστόσο, δεν παρουσιάζουν αντοχή σε οξειδωτικούς παράγοντες, όπως ζεστό αέρα και φλόγες, αλλά είναι ανθεκτικές σε όλα τα άλλα χημικά είδη. Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε σύνθετα υλικά, στην αεροδιαστημική (αεροσκάφη και διαστημικά συστήματα), σε πτερύγια στροβύλων, σε ιατρικά και αθλητικά είδη, στην αυτοκινητοβιομηχανία, κλπ.^{17,18}

Οι νανοΐνες άνθρακα (CNFs) αποτελούνται από πολλά στρώματα γραφίτη τα οποία στοιβάζονται με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Οι νανοΐνες έχουν εύρος διαμέτρου 3-100 nm και εύρος μήκους 0,1-1000 μm. Ανάλογα με τον τρόπο διάταξης των γραφιτικών φύλλων, οι βασικές δομές των CNFs είναι παράλληλου τύπου και fishbone τύπου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.16. Τα χαρακτηριστικά της δομής των νανοϊνών άνθρακα, μεταξύ των οποίων είναι η διάμετρος, το μήκος αλλά και η διάταξη των φύλλων γραφίτη, ελέγχονται κατά τη διαδικασία σύνθεσής τους. Πιο αναλυτικά, εξαρτώνται από το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται (π.χ. Fe, Co, Ni), την πρόδρομη ένωση αλλά και τις συνθήκες σύνθεσης. Λόγω των μοναδικών μηχανικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, οι νανοΐνες άνθρακα βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών όπως στην ενίσχυση υλικών, σε ηλεκτρονικά

εξαρτήματα, στην αποθήκευση αερίων και στην βελτιστοποίηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (π.χ. πολυμερών υλικών).¹⁹



Σχήμα 1.16: Απλοποιημένη αναπαράσταση των δομών παράλληλων και fishbone νανοϊών άνθρακα.¹⁹

1.2.7 Γραφένιο

Το γραφένιο αποτελεί μία νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία ανακαλύφθηκε το 2004 και από τότε έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων. Πρόκειται για ένα δυσδιάστατο υλικό, το οποίο αποτελείται από ένα μονοατομικού πάχους γραφιτικό επίπεδο. Ωστόσο, η δομή και οι ιδιότητές του αναλύονται εκτενώς στο ακόλουθο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.1 Εισαγωγή στο Γραφένιο: Δομή και Ιδιότητες

2.1.1 Δομή Γραφενίου

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους Andre Geim και Kostya Novoselov. Πιο συγκεκριμένα, οι παραπάνω επιστήμονες κατάφεραν να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου μέσω της μεθόδου της μηχανικής αποφλοίωσης, η οποία περιλαμβάνει την απολέπιση του γραφίτη κάνοντας χρήση μίας απλής κολλητικής ταινίας.²⁰

Το γραφένιο είναι ένα επίπεδο φύλλο πάχους 0,34 nm, το οποίο αποτελείται από άτομα άνθρακα στενά συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω sp^2 δεσμών σχηματίζοντας κυψελίδες εξαγωνικού σχήματος. Κάθε μια από αυτές τις κυψελίδες αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα με μήκος δεσμού 0,142 nm. Η συγκεκριμένη δομή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τριγωνικό πλέγμα με βάση δύο ατόμων (A, B) ανά μοναδιαία κυψελίδα, του οποίου τα θεμελιώδη διανύσματα είναι τα εξής:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \cdot (3, \sqrt{3}) \quad (\text{Εξ. 2.1}) \quad \text{και} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \cdot (3, -\sqrt{3}) \quad (\text{Εξ. 2.2})$$

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2} \cdot (1, \sqrt{3}) \quad (\text{Εξ. 2.3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} \cdot (1, -\sqrt{3}) \quad (\text{Εξ. 2.4}) \quad \text{και} \quad \vec{\delta}_3 = a \cdot (-1, 0) \quad (\text{Εξ. 2.5})$$

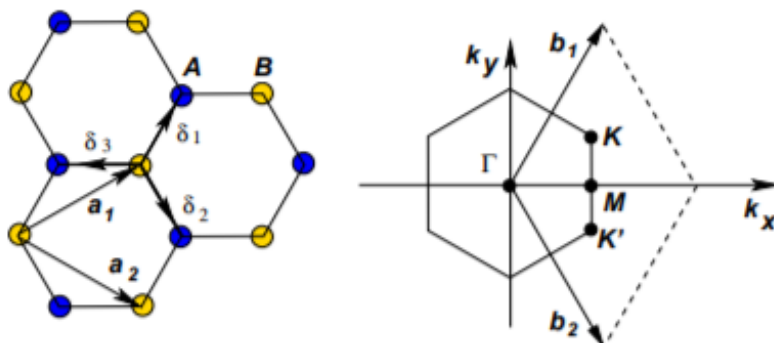
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad (\text{Εξ. 2.6}) \quad \text{και} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (\text{Εξ. 2.7})$$

όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1.^{21,22}

Τα δύο άτομα άνθρακα A, B οδηγούν σε δύο κωνικά σημεία ανά ζώνη Brillouin, (K και K'), τα οποία ονομάζονται σημεία Dirac. Τα σημεία Dirac διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες του γραφενίου, ενώ οι συντεταγμένες τους είναι οι εξής:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (\text{Εξ. 2.8})$$

$$K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (\text{Εξ. 2.9}). \quad ^{23}$$



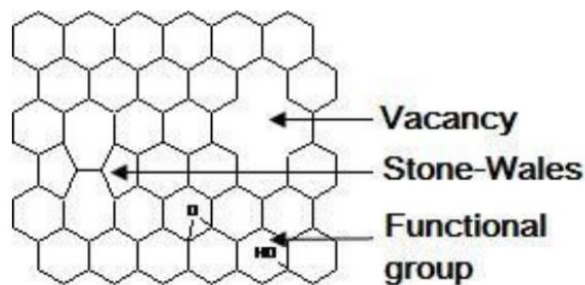
Σχήμα 2.1: Δομή πλέγματος γραφενίου, όπου \vec{a}_1 και \vec{a}_2 είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του πλέγματος και $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$, $\vec{\delta}_3$ είναι τα διανύσματα των γειτονικών ατόμων άνθρακα (αριστερά). Το εξάγωνο είναι η ζώνη Brillouin. Οι κώνοι Dirac βρίσκονται στα σημεία K και K' (δεξιά).²²

Το γραφένιο, ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων από τα οποία αποτελείται διακρίνεται σε single-layer, bilayer και few-layer. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου διαφοροποιείται έντονα με τον αριθμό των στρωμάτων.²³

Γενικά, στα φύλλα του γραφενίου παρατηρείται η ύπαρξη ατελειών. Οι ατέλειες αυτές μπορούν τα ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- i. Ατέλειες λόγω ύπαρξης κενών θέσεων, οι οποίες δημιουργούνται από την απουσία ενός ή παραπάνω ατόμων άνθρακα από το πλέγμα.
- ii. Ατέλειες Stone-Wales, οι οποίες είναι ζευγάρια δύο πενταγώνων και δύο επταγώνων ενσωματωμένα στο εξαγωνικό δίκτυο του γραφενίου και προκύπτουν από την περιστροφή ενός δεσμού C-C κατά 90°.
- iii. Ατέλειες λόγω προσμίξεων. Πιο συγκεκριμένα, οφείλονται σε άτομα τα οποία αντικαθιστούν τον άνθρακα και ενσωματώνονται στην επιφάνεια του γραφενίου.
- iv. Ατέλειες λόγω μη ομοιοπολικών δεσμών άνθρακα. Αιτία αυτών των ατελειών είναι η παρουσία ατόμων άνθρακα υψηλής δραστηριότητας, όπως ταλαντευόμενους δεσμούς, παρεμβολές (π.χ. ελεύθερα άτομα παγιδευμένα μεταξύ δύο φύλλων γραφενίου).
- v. Ατέλειες λόγω αναδίπλωσης υψηλής τάσης στο φύλλο του γραφενίου (σχηματισμός βρόγχου).²⁴

Από τις παραπάνω ατέλειες, οι πιο συνηθισμένες είναι η ύπαρξη κενών θέσεων, οι ατέλειες Stone-Wales, καθώς και αυτές που οφείλονται στην παρουσία λειτουργικών ομάδων στη επιφάνεια του γραφενίου, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.

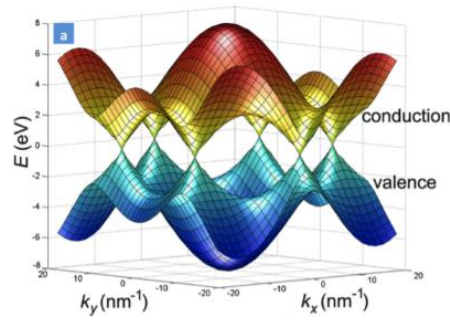


Σχήμα 2.2: Κοινές ατέλειες στην επιφάνεια ενός φύλλου γραφενίου.²⁴

2.1.2 Ιδιότητες Γραφενίου

1. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το γραφένιο χαρακτηρίζεται ως ημιμέταλλο ή ημιαγωγός κενού χάσματος, όπου η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας τέμνονται στα σημεία K και K' της ζώνης Brillouin. Παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα φορέων ($>100000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος), πυκνότητα μεταφοράς ρεύματος ίση με $1.8 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, ενώ με την εφαρμογή τάσης το ενεργειακό χάσμα του μεταβάλλεται από 0 έως 0,25 eV.²⁵ Συγχρόνως, το γραφένιο παρουσιάζει ένα αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, σύμφωνα με το οποίο οι φορείς αγωγιμότητας μπορεί να είναι είτε τα ηλεκτρόνια είτε οι οπές, τα οποία συμπεριφέρονται ως σωματίδια μηδενικής μάζας, κοντά στις έξι γωνίες της δισδιάστατης εξαγωνικής ζώνης Brillouin. Το πλήρες ενεργειακό διάγραμμα (ενεργειακή διασπορά) του γραφενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.^{26,27}



Σχήμα 2.3: Δομή ηλεκτρικής ζώνης μονής στιβάδας γραφενίου.²⁸

2. Μηχανικές Ιδιότητες

Το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, λόγω της σταθερότητας των sp^2 δεσμών του εξαγωνικού του πλέγματος. Κατά συνέπεια, έχει πολύ μεγάλη αντοχή σε εξωτερικά ασκούμενες δυνάμεις, η οποία είναι ίση με 130 GPa.²⁹ Επιπρόσθετα, παρουσιάζει μη-γραμμική ελαστική συμπεριφορά, καθώς η απόκρισή του στο φορτίο εφελκυσμού περιγράφεται από τη σχέση:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + D \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{Εξ. 2.10})$$

όπου:

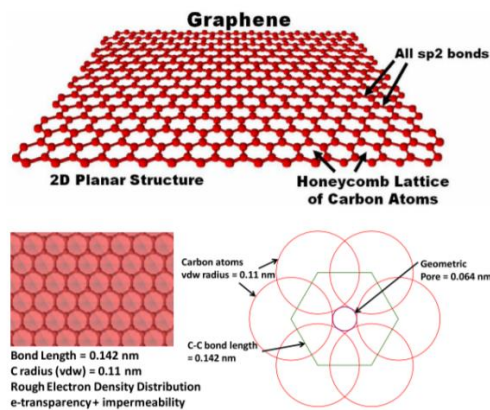
σ : η εφαρμοζόμενη τάση,

ε : η ελαστική τάση,

E : η σταθερά Young (ίση με 1 TPa) και

D : η ελαστική σκληρότητα της τρίτης τάξης (ίση με -2TPa).³⁰

Ωστόσο, η ύπαρξη ατελειών στη δομή του γραφενίου ακυρώνει την κρυσταλλική του συμμετρία, επηρεάζοντας σημαντικά τις μηχανικές του ιδιότητες.³⁰ Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα είναι, επίσης, η υψηλή αδιαπερατότητα του γραφενίου, καθώς τα p-τροχιακά σχηματίζουν ένα πυκνό, μετατοπισμένο σύννεφο, το οποίο αποκλείει το κενό εσωτερικά των αρωματικών δακτυλίων με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η διέλευση μέχρι και πολύ μικρών μορίων, όπως του ηλίου ή του υδρογόνου (Σχήμα 2.4).³¹



Σχήμα 2.4: Μοριακή δομή με κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας. Ενώ το γραφένιο είναι σχετικά διαφανές στα ηλεκτρόνια, είναι πρακτικά μη-διαπερατό από όλα τα μόρια σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω μικρού γεωμετρικού πόρου (0,064 nm).³¹

3. Οπτικές Ιδιότητες

Λόγω της ηλεκτρονιακής του δόμησης, το μονοστρωματικό γραφένιο μπορεί να έχει σταθερό συντελεστή απορρόφησης ίσο με 2,3 % σε ένα ευρύ φάσμα από το ορατό έως το υπέρυθρο³². Η οπτική διαπερατότητα, T , του μονοστρωματικού γραφενίου δίνεται από τη σχέση:

$$T = (1 + 0.5 \cdot \pi \cdot \alpha)^{-2} \cong 97,7\% \text{ (Εξ. 2.11)}$$

όπου $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137}$, με e : το φορτίο ηλεκτρονίων, c : η ταχύτητα του φωτός και h : η σταθερά Planck.

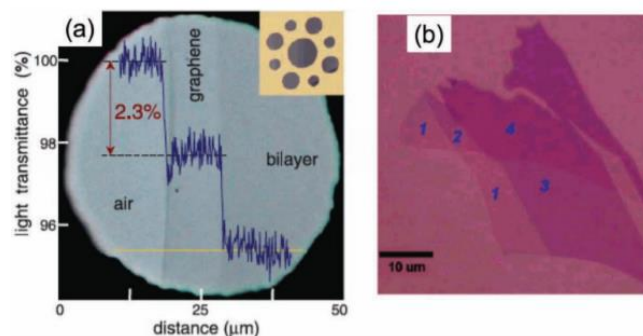
Η αδιαφάνεια του γραφενίου προκύπτει από τη σχέση:

$$(1 - T) \approx \pi \cdot \alpha \approx 2.3\% \text{ (Εξ. 2.12)}$$

ενώ η ανακλαστικότητα του, R , δίνεται από τη σχέση:

$$R = 1/4 \cdot \pi^2 \cdot \alpha^2 \cdot T \text{ (Εξ. 2.13).}$$

Η διαπερατότητα του γραφενίου μειώνεται γραμμικά με την αύξηση των στρωμάτων του. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι με την προσθήκη στρωμάτων η απορρόφηση του φωτός αυξάνεται κατά 2,3 % ανά φύλλο γραφενίου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.³³



Σχήμα 2.5: Γραμμική αύξηση της οπτικής απορρόφησης με την προσθήκη φύλλων γραφενίου.³³

4. Θερμικές Ιδιότητες

Το γραφένιο παρουσιάζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα ίση με περίπου 5500 W/m·K. Σε αντίθεση με τα μέταλλα, όπου η θερμότητα μεταφέρεται κυρίως από τα ηλεκτρόνια, η υψηλή αγωγιμότητα του γραφενίου οφείλεται στα φωνόνια. Η θερμική αγωγιμότητα επηρεάζεται έντονα από την ύπαρξη ατελειών στη δομή του γραφενίου, καθώς προκαλούν διάσπαση των φωνονίων και απεντοπισμένη αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των ατελειών μεταβάλλεται ο τρόπος μεταφοράς θερμότητας από διάδοση σε διάχυση.³⁴

5. Χημικές Ιδιότητες

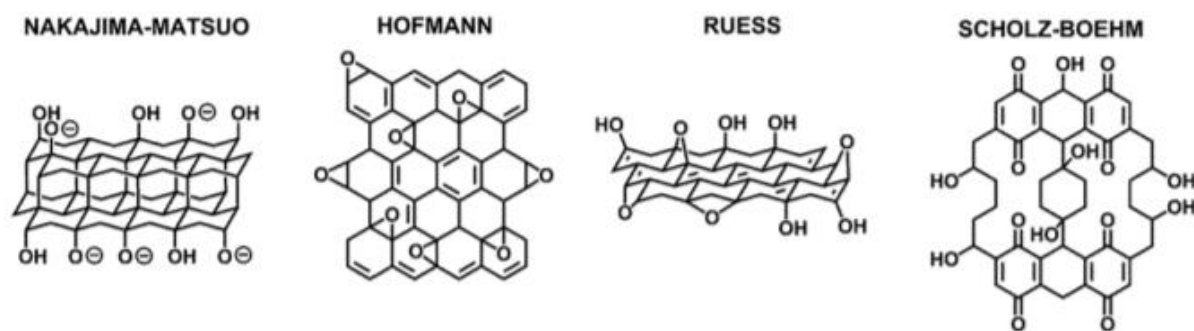
Τα φύλλα γραφενίου είναι σχετικά χημικά αδρανή. Γενικά, υπάρχουν δύο τρόποι προκειμένου να τροποποιηθεί το γραφένιο και να γίνει χημικά λειτουργικό. Ο πρώτος τρόπος είναι μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού, όπου ο sp^2 υβριδισμός μετατρέπεται σε sp^3 , ενώ ο δεύτερος τρόπος είναι μέσω του σχηματισμού μη-ομοιοπολικών δεσμών (π.χ. αλληλεπιδράσεις van der Waals).^{35,36}

2.2 Οξείδιο του Γραφενίου: Δομή, Ιδιότητες και Εφαρμογές

2.2.1 Δομή Οξειδίου του Γραφενίου

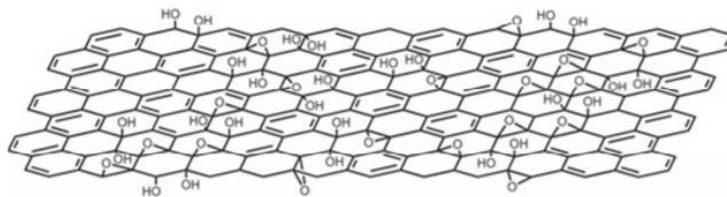
Το οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) συντέθηκε για πρώτη φορά το 1859 από τον B.C. Brodie, ο οποίος μελετούσε τη δομή του γραφίτη. Ωστόσο, λόγω της έλλειψης αναλυτικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό του, η ακριβής χημική δομή του δεν ήταν ξεκάθαρη. Πρόκειται για ένα ατομικό φύλλο γραφίτη, το οποίο περιέχει διάφορες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στα κυρίως επίπεδά του καθώς και στα άκρα του, με αποτέλεσμα να περιλαμβάνει ένα μίγμα sp^2 και sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα.^{37,38}

Γενικά, η πολυπλοκότητα της δομής του GO είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφόρων δομικών μοντέλων στο πέρασα των χρόνων. Τα παλαιότερα αυτών είναι τα μοντέλα των Hofmann, των Scholz και Boehm, του Ruess καθώς και των Nakajima και Matsuo. Αυτά τα μοντέλα πρότειναν πως το GO αποτελείται από πλέγματα με διακριτά επαναλαμβανόμενες μονάδες. Συγκεκριμένα, το μοντέλο του Hofmann προτείνει ότι το GO αποτελείται από εποξειδικές ομάδες διεσπαρμένες σε όλη τη βασική επιφάνεια του γραφίτη και θεωρεί sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Αργότερα στο συγκεκριμένου μοντέλο ενσωμάτωθηκε μια ενολ-τύπου και κετο-τύπου δομή, η οποία περιείχε υδροξύλια και γέφυρες αιθέρα στις θέσεις 1 και 3. Βασίζομενος πάνω σε αυτό, ο Ruess λαμβάνει υπόψη τις ομάδες υδροξύλιου στη βασική επιφάνεια καθώς και την ύπαρξη sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Οι οξυγονούχες ομάδες είναι τυχαία κατανεμημένες στην επιφάνεια του GO. Όλα τα μοντέλα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.6.³⁸



Σχήμα 2.6: Παλαιότερα δομικά μοντέλα του GO.³⁸

Τα πιο πρόσφατα και επικρατέστερα μοντέλα είναι των Lerf και Klinowks και του Szabó. Σε ό,τι αφορά το πρώτο μοντέλο, οι Lerf και Klinowks απέρριψαν τις παλαιότερες θεωρίες και υποστήριξαν ότι στο κυρίως επίπεδο και στα άκρα του γραφιτικού φύλλου υπάρχουν υδροξυλ, εποξυ- και καρβοξυλ- ομάδες, όπως και άλλες ατέλειες. Ακόμη, πρότειναν και μια παραλλαγή του συγκεκριμένου μοντέλου με τις εποξυ-ομάδες και τις υδροξυλ-ομάδες να βρίσκονται κατά μήκος του κάθε φύλλου και τις καρβοξυλ-ομάδες να βρίσκονται στις άκρες του. Αντιθέτως, ο Szabó και οι συνεργάτες του στηρίχθηκαν στα παλαιότερα μοντέλα και περιέγραψαν το GO ως ένα δίκτυο άνθρακα που αποτελείται από δύο είδη περιοχών: (i) trans-συνδεδεμένα ανάκλιντρα κυκλοεξανίου και (ii) ταινίες από επίπεδα εξάγωνα με διπλούς δεσμούς C=C καθώς και λειτουργικές ομάδες όπως τριτοταγές αλκοόλες, 1,3-αιθέρες, κετόνες, κινόνες και φαινόλες (αρωματική διόλη).^{7,38}



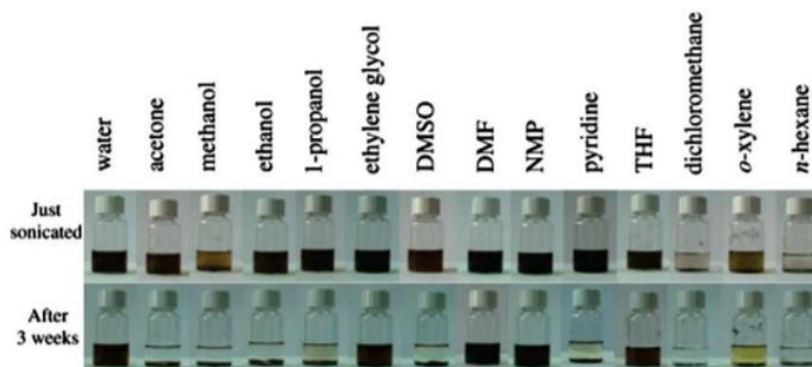
Σχήμα 2.7: Το μοντέλο της δομής του οξειδίου του γραφενίου που προτάθηκε από τους Lerf και Klinowks.³⁹

Όπως διαπιστώθηκε, η δομή του GO αποτελείται από ένα εξαγωνικό δίκτυο ατόμων άνθρακα, εκ των οποίων τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα είναι περισσότερα από τα sp^3 , τα οποία είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Τα τελευταία μπορούν να θεωρηθούν ως οξειδωμένες περιοχές και διαταράσσουν το sp^2 συζευγμένο δίκτυο του πλέγματος του φύλλου γραφενίου (μη οξειδωμένη περιοχή). Επίσης, τα sp^3 υβριδικά συμπλέγματα άνθρακα είναι ομοιόμορφα αλλά τυχαία τοποθετημένα στο στρώμα του γραφενίου. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι μέσω της υψηλής ευκρίνειας μικροσκοπίας ηλεκτρονίων μετάδοσης (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM), οι Erickson et al. ανακάλυψαν ότι η μονοστιβάδα του GO αποτελείται από τρεις περιοχές: οπές, γραφιτικές περιοχές και υψηλής αντίθεσης διαταραγμένες περιοχές. Οι περιοχές αυτές καταλαμβάνουν ποσοστά ~ 2 %, 16 % και 82 % του συνολικού εμβαδού, αντίστοιχα. Ακόμη, σε εργασία τους οι Gomez, Navarro et. al μελέτησαν περαιτέρω τις τοπολογικές ατέλειες του GO και διαπίστωσαν ότι αυτές περιλαμβάνουν κυρίως πεντάγωνα και επτάγωνα στο πλέγμα, όπως και στρεβλώσεις του πλέγματος.³⁸

2.2.2 Ιδιότητες Οξειδίου του Γραφενίου

1. Γενικές Ιδιότητες

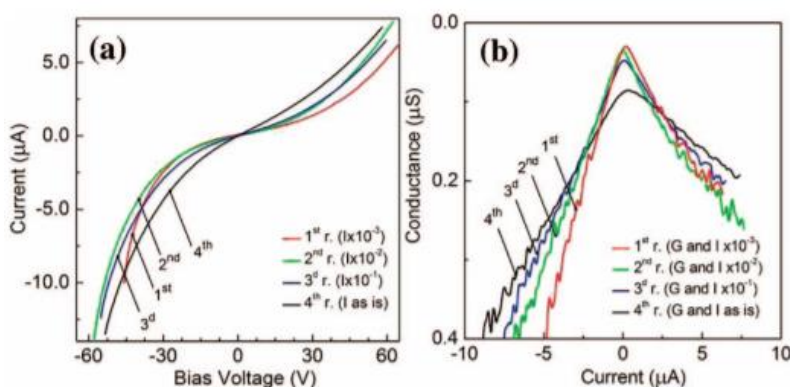
Το GO διαθέτει υψηλή ειδική επιφάνεια καθώς και υψηλό λόγο αναλογίας διαστάσεων. Επιπλέον, σε αντίθεση με το γραφένιο, είναι υδρόφιλο και σχηματίζει σταθερά κολλοειδή διαλύματα με πολικούς αλλά και με μη πολικούς. Πρόκειται, επίσης, για ένα υγροσκοπικό υλικό, καθώς λόγω της δομής του τα μόρια του νερού που απορροφούνται παραμένουν ανάμεσα στα γραφενικά επίπεδα, ακόμα και μετά την ξήρανση. Τα μόρια νερού σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες του GO, προκαλώντας μεταβολές στις ιδιότητες του, όπως η μείωση του μέτρου εφελκυσμού.⁷



Σχήμα 2.8: Οξείδιο του γραφενίου διασπειρομένο σε νερό και σε 13 οργανικούς διαλύτες κάνοντας χρήση του λουτρού υπερήχων.⁴⁰

2. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το GO είναι μονωτικό υλικό, λόγω της εκτεταμένης παρουσίας κορεσμένων δεσμών sp^3 , της υψηλής πυκνότητας των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με τα άτομα άνθρακα και άλλων ατελειών του πλέγματος, τα οποία δημιουργούν ένα ενεργειακό χάσμα στην πυκνότητα ηλεκτρονίων. Ανάλογα με το ποσοστό οξείδωσης, το GO έχει τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας από $1 \cdot 10^{-9}$ S/cm έως $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Σημειώνεται ότι καθώς ανάγεται σε γραφένιο και απομακρύνονται οι υδρόφιλες ομάδες, τόσο αυξάνεται και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Αντίστροφα, κατά την οξείδωση του γραφενίου σπάει η συζευγμένη δομή του και εντοπίζει π -ηλεκτρόνια, άρα μειώνεται η κινητικότητα και η συγκέντρωση του φορτίου. Προκειμένου να ανακτηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το GO υφίσταται αναγωγή ώστε να απομακρυνθούν οι ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, να διορθωθούν οι ατέλειες και οι παραμορφώσεις του πλέγματος και να ανακτηθεί το συζευγμένο δίκτυο του γραφιτικού πλέγματος. Ένας ιδιαίτερα αποδοτικός τρόπος αναγωγής είναι η χρήση της υδραζίνης (hydrazine), ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, η οποία δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένια γραφίτη. Κατά την αναγωγή απομακρύνονται τα μόρια οξυγόνου και προκύπτει το αναγμένο GO (reduced graphene oxide, rGO), το οποίο είναι είτε ημιαγωγός, είτε αγωγός.³⁹⁻⁴¹



Σχήμα 2.9: Αγωγιμότητα οξειδίου του γραφενίου σε δείγματα διαφορετικού βαθμού οξείδωσης.⁴¹

3. Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του GO εξαρτώνται άμεσα από το πάχος του. Για πάχος ίσο με 0,7 nm έχει υπολογιστεί ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι ίσο με $207,6 \pm 23,4$ GPa. Ο συντελεστής εφελκυσμού κυμαίνεται από 6 έως 42 GPa και η αντοχή σε θραύση από 100 έως 132 MPa. Οι καλές μηχανικές ιδιότητες του GO οφείλονται στη δομή του και λόγω αυτών έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον ως δομικό στοιχείο για καινοτόμες εφαρμογές σε σύνθετα υλικά, διαφανή υλικά παρόμοια του χαρτιού, μηχανικούς ενεργοποιητές, νανορομπότ και νανοηλεκτρομηχανικά συστήματα.^{42,43}

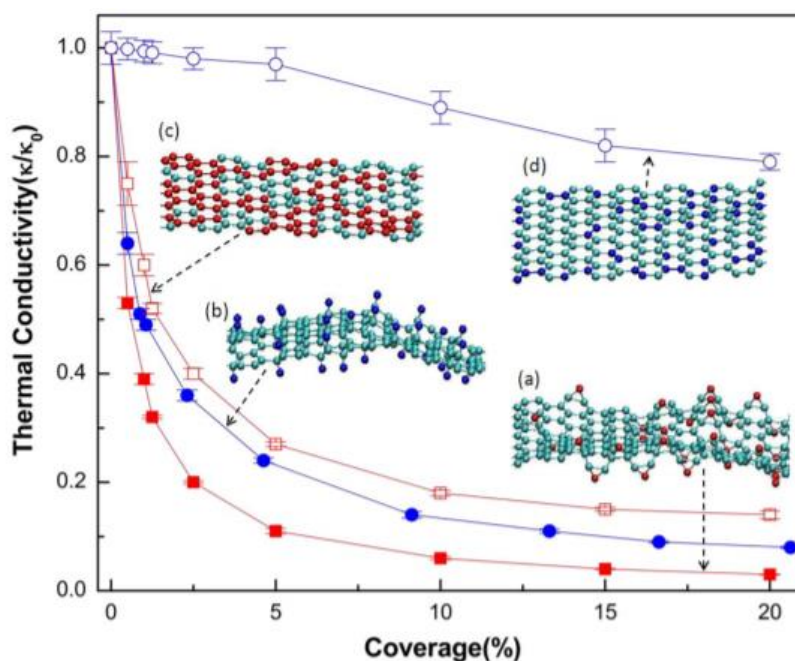
4. Οπτικές Ιδιότητες

Η πιο σημαντική οπτική ιδιότητα του οξειδίου του γραφενίου είναι η φωτοφωταύγεια, με κβαντική απόδοση 70,3 %, παρόμοια με αυτή της χρωστικής φθορεσκειΐνης. Η φωταύγεια του GO βρέθηκε να εμφανίζεται στην ορατή περιοχή και κοντά στην υπέρυθη ακτινοβολία, καθιστώντας το χρήσιμο για σήματα σε βιοαισθητήρες. Το οξείδιο του γραφενίου έχει καλή

απορρόφηση στην ορατή περιοχή, περίπου 0,3 %, ενώ η απορρόφηση στο υπεριώδες μειώνεται.^{44,45}

5. Θερμικές Ιδιότητες

Το GO σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, η οποία κυμαίνεται από 0,5 W/m·K έως 1 W/m·K. Καθώς αυξάνεται η ποσότητα οξυγόνου στην επιφάνεια του GO, μειώνεται σημαντικά η θερμική αγωγιμότητα. Με κάλυψη από οξυγόνο της τάξεως του 0,5 %, η θερμική αγωγιμότητα του GO μειώνεται κατά 50 % σε σύγκριση με εκείνη του γραφενίου. Η μείωση αυτή μπορεί να ελεγχθεί μέσω του ελέγχου της διαδικασίας οξείδωσης του γραφενίου. Η σημαντικά μειωμένη θερμική αγωγιμότητα του GO μπορεί να οδηγήσει σε πολύ αποδοτικές θερμοηλεκτρικές εφαρμογές.^{46,47}

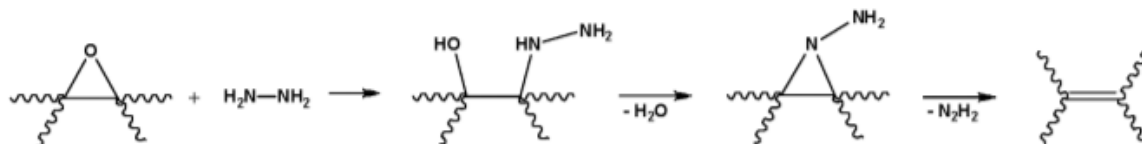


Σχήμα 2.10: Η σχέση μεταξύ της θερμικής αγωγιμότητας του GO και (a) της κάλυψης οξυγόνου (κόκκινη γραμμή με στερεό κόκκινο τετράγωνο), (b) της κάλυψης υδρογόνου (μπλε γραμμή με στερεό κυανό κύκλο), (c) των ελαττωμάτων μάζας που μιμούνται το βάρος των ατόμων οξυγόνου (κόκκινη γραμμή με ανοιχτό κόκκινο τετράγωνο), (d) των ελαττωμάτων μάζας που μιμούνται το βάρος των ατόμων υδρογόνου (μπλε γραμμή με ανοιχτό μπλε κύκλο). Τα ένθετα δείχνουν τις αντιπροσωπευτικές δομές από τις προσομοιώσεις. Οι κυανές μπάλες αντιπροσωπεύουν άτομα άνθρακα, οι κόκκινες μπάλες αντιπροσωπεύουν άτομα οξυγόνου και τεχνητά άτομα οξυγόνου και οι μπλε μπάλες αντιπροσωπεύουν άτομα υδρογόνου και τεχνητά άτομα υδρογόνου.⁴⁷

6. Χημικές Ιδιότητες Οξειδίου του γραφενίου

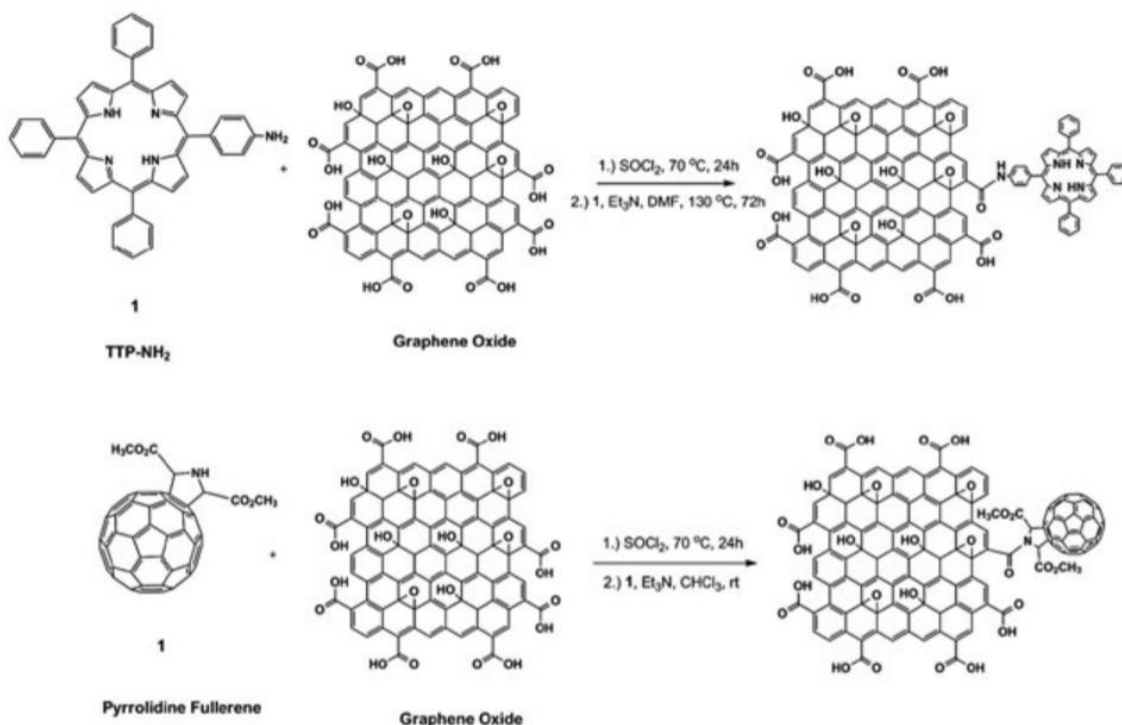
Οι κυριότερες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το οξείδιο του γραφενίου είναι η αναγωγή και η χημική τροποποίησή του.⁴⁸ Γενικά, σκοπός της αναγωγής του GO είναι η παραγωγή ενός προϊόντος με όσο το δυνατόν καλύτερη ομοιότητα στο γραφένιο. Η αναγωγή, η οποία περιλαμβάνει την απομάκρυνση των χαρακτηριστικών οξυγονούχων ομάδων, αλλά και την αποκατάσταση των ελαττωμάτων του πλέγματος στο GO, μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημικό, θερμικό και ηλεκτροχημικό τρόπο. Η θερμική αναγωγή πραγματοποιείται είτε μέσω της θερμικής ανόπτησης, είτε μέσω της χρήσης μικροκυματικής ακτινοβολίας ή φωτοακτινοβολίας. Αντίστοιχα, η χημική αναγωγή πραγματοποιείται με τη

χρήση χημικών αντιδραστηρίων (π.χ. υδραζίνης, βοροϋδριδίου του νατρίου), φωτοκαταλυτικών ή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ανάλογα με τη διαδικασία της αναγωγής, το τελικό προϊόν, το οποίο είναι το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced graphene oxide, rGO) έχει διαφορετικές ιδιότητες. Μερικά από τα κριτήρια με τα οποία αξιολογείται η αποδοτικότητα της αναγωγής είναι η βελτίωση της αντανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός, η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και η αύξηση του λόγου ατόμων άνθρακα προς οξυγόνου (C/O).^{48,49}



Σχήμα 2.11: Αντίδραση χημικής αναγωγής του GO χρησιμοποιώντας υδραζίνη.⁴⁸

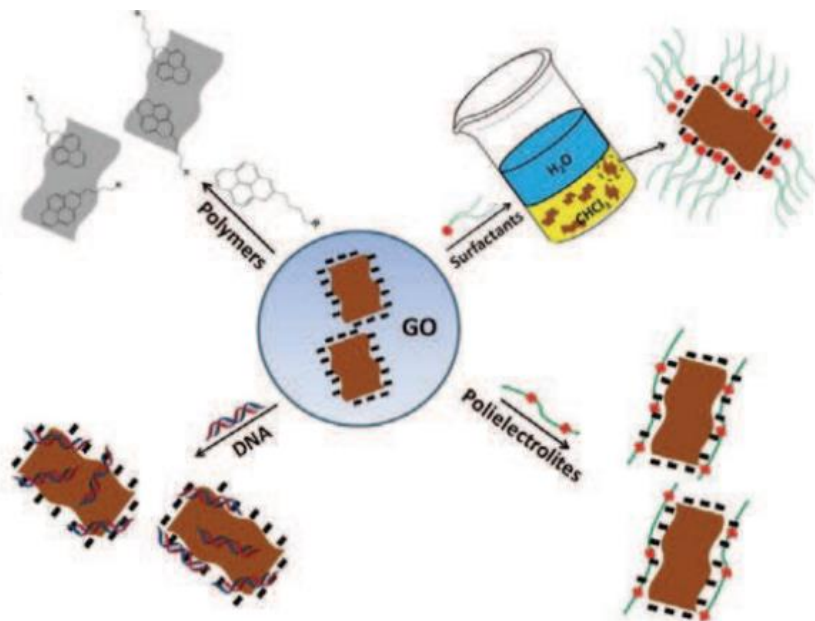
Η χημική τροποποίηση του GO σχετίζεται με την προσθήκη διάφορων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του, χρησιμοποιώντας πληθώρα ομοιοπολικών ή μη-ομοιοπολικών αντιδράσεων. Κατά την ομοιοπολική χημική τροποποίηση του GO αξιοποιούνται οι χαρακτηριστικές οξυγονούχες ομάδες του ώστε να αυξηθεί η επιφανειακή δραστηριότητά του. Μερικές από τις πιο συνηθισμένες αντιδράσεις είναι η εστεροποίηση, η αμιδοποίηση, η μετατροπή των καρβοξυλίων σε άλλα ενεργά είδη, αλλά και η διάνοιξη των δακτυλίων των χαρακτηριστικών ομάδων (-OH, -C-O-C) που βρίσκονται στο βασικό επίπεδο του GO, κάτω από διάφορες συνθήκες.⁴⁸



Σχήμα 2.12: Αντιδράσεις ομοιοπολικής σύνδεσης πορφυρινών και φουλλερενίων στο οξείδιο του γραφενίου.

Η μη-ομοιοπολική τροποποίηση του GO περιλαμβάνει υδρόφοβες, van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, μέσω της φυσικής απορρόφησης κατάλληλων μορίων

στην επιφάνεια του GO. Το οξείδιο του γραφένιου μπορεί να παρουσιάσει μη-ομοιοπολική δέσμευση, μέσω π-π αλληλεπιδράσεων, κατιόντος-π ή van der Waals στα δίκτυα sp^2 , τα οποία δεν έχουν οξειδωθεί ή δεν συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου.^{48,50}



Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση μη-ομοιοπολικής τροποποίησης του GO μέσω επιφανειοδραστικών, πολυηλεκτρολύτων, πολυμερών και DNA.⁵⁰

2.2.3 Εφαρμογές Οξειδίου του Γραφένιου

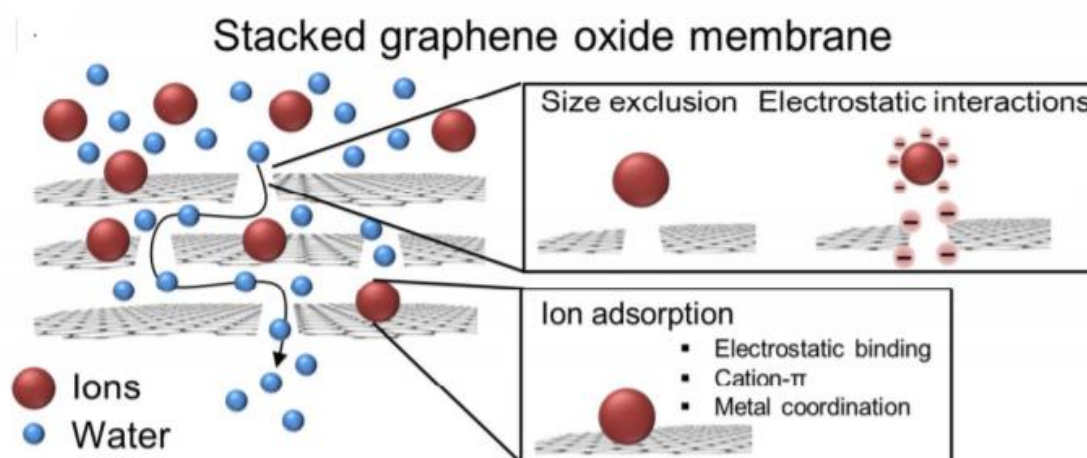
Λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών του ιδιοτήτων και του χαμηλού κόστους παραγωγής, το οξείδιο του γραφένιου προσφέρει τεράστιες δυνατότητες για την αντιμετώπιση διαφόρων προκλήσεων. Κατά συνέπεια, μπορεί να βρει εφαρμογή σε αρκετούς τομείς, μεταξύ των οποίων είναι η βιοϊατρική, η ενέργεια και το περιβάλλον. Ακολουθούν οι βασικότερες εφαρμογές αυτών των τομέων.

1. Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Μία από τις πιο σημαντικές περιβαλλοντικές εφαρμογές του GO είναι η απορρόφηση οργανικών ρύπων ή μεταλλικών ιόντων από το νερό. Εξαιτίας των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου που διαθέτει στη επιφάνειά του, το GO έχει την ικανότητα να αλληλεπιδρά με τα ιόντα μετάλλων που μολύνουν το υδάτινο περιβάλλον. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, ωστόσο, έχει προσελκύσει ο συνδυασμός του με μαγνητικά νανοσωματίδια, τα οποία αυξάνουν τα διαθέσιμα σημεία πρόσδεσης των μεταλλικών ιόντων. Ακόμη, η σύνδεση του GO με φωτοενεργές νανοδομές έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό φωτοκαταλυτικών υλικών, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην φωτοαποικοδόμηση οργανικών και βιολογικών ρύπων. Τα εν λόγω υλικά χρησιμοποιούνται για την αναγωγή των βαρέων μετάλλων, την αποικοδόμηση χρωστικών ουσιών και παραγώγων υδρογονάνθρακα και την αδρανοποίηση παθογόνων παραγόντων, όπως ιοί και βακτήρια, σε μολυσμένα νερά.⁵¹

Στη βιβλιογραφία συναντάται, επίσης, η χρήση μεμβρανών με βάση το GO με σκοπό το διαχωρισμό ανεπιθύμητων ουσιών από το νερό. Πιο αναλυτικά, σε αυτές τις μεμβράνες από στοιβαγμένα φύλλα GO το νερό ρέει ανάμεσα από τα φύλλα, μέσω στενών υδρόφοβων

καναλιών που έχουν δημιουργηθεί από τις μη-οξειδωμένες περιοχές του GO, ενώ παράλληλα απορρίπτονται τα άλατα και τα οργανικά μόρια. Η απόρριψη αυτή οφείλεται στο μέγεθος των πόρων σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων, στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων και του GO (Σχήμα 2.14).⁵¹



Σχήμα 2.14: Επεξεργασία νερού από μεμβράνες από στοιβαγμένα φύλλα GO.⁵¹

Οι σπόγγι GO έχουν, επίσης, χρησιμοποιηθεί για την απορρόφηση οργανικών ρύπων και τοξικών χημικών ουσιών από το υγρό περιβάλλον αλλά και για την ανίχνευση ανεπιθύμητων αερίων. Πρόκειται για τρισδιάστατα υλικά τα οποία παράγονται με ποικίλες τεχνικές ξήρανσης και όπως μαρτυρά η ονομασία τους, έχουν σπογγοειδή δομή (Εικόνα 2.1). Οι σπόγγι GO έχουν αξιοσημείωτες ιδιότητες, όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ηλεκτροχημική σταθερότητα, υψηλή ευκαμψία και ελαστικότητα κ.α.⁵²



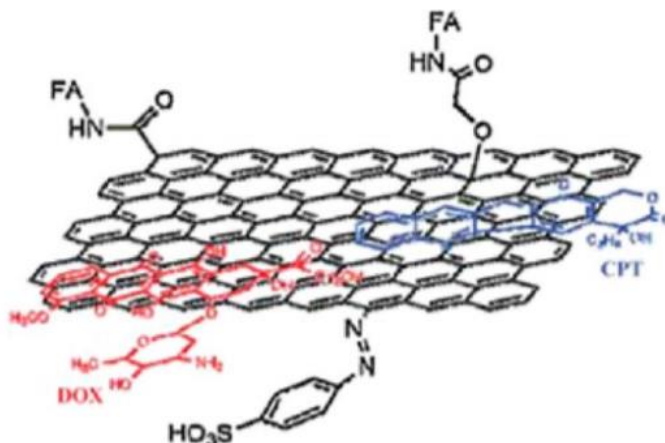
Εικόνα 2.1: Σπόγγος GO παραγόμενος με λυοφιλίωσης.⁵²

Τέλος, χάρη στις εξαιρετικές ηλεκτροχημικές του ιδιότητες, το GO έχει συμβάλει στην κατασκευή αισθητήρων με σκοπό τον εντοπισμό ατμοσφαιρικών ρύπων (π.χ. CO₂, NO₂, SO₂ και NH₃), βαρέων μετάλλων αλλά και βιολογικών μορίων, όπως νουκλεϊκά οξέα και μικροβιακές τοξίνες.⁵¹

2. Φαρμακευτικές εφαρμογές

Γενικά, το GO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας διαφόρων ουσιών (π.χ. φαρμάκων). Για παράδειγμα, έχει καταγραφεί η μεταφορά γονιδίων στο πλασμιδιακό DNA (plasmid DNA, pDNA) μέσω του GO, του οποίου η επιφάνεια είχε τροποποιηθεί. Αξιοσημείωτο είναι,

ακόμη, το γεγονός πως πρόσφατα μεταφέρθηκε αντικαρκινικό φάρμακο στο pDNA μέσω τροποποιημένου GO με χιτοζάνη. Επίσης, μέσω του GO μεταφέρονται μικρά φαρμακευτικά μόρια, των οποίων η διαλυτότητα, άρα και η απελευθέρωσή τους από την επιφάνεια του GO εξαρτάται από το pH (Σχήμα 2.15). Τέλος, το GO έχει τροποποιηθεί με πολυ-αιθυλενογλυκόλη για την αποτελεσματική μεταφορά υδρόφοβων φαρμάκων. Η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε καρκινικά κύτταρα.⁵³



Σχήμα 2.15: Σύμπλεγμα φολικού οξέος (FA) και GO συνδεδεμένο με δύο αντικαρκινικά φάρμακα (doxorubicin-DOX και carptothecin-CPT), των οποίων η απελευθέρωση εξαρτάται από το pH.⁵³

2.2.4 Μέθοδοι Σύνθεσης Οξειδίου του Γραφενίου

1. Μέθοδος Brodie

Ο Brodie παρουσίασε για πρώτη φορά τη σύνθεση του GO το 1859, όταν ανέμειξε γραφίτη με χλωρικό κάλιο (KClO₃) σε αναλογία 1 προς 3. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αμιζόντος νιτρικού οξέος (HNO₃) στους 60 °C για 4 ημέρες. Στην μέθοδο Brodie, προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα σε οξυγόνο του και να επιτευχθεί πλήρης οξείδωση, απαιτούνται διαδοχικές οξειδωτικές κατεργασίες. Το γεγονός αυτό αποτελεί και το μεγαλύτερο μειονέκτημά της.^{54,55}

2. Μέθοδος Staudenmaier

Το 1898, ο Staudenmaier βελτίωσε τη μέθοδο Brodie αντικαθιστώντας περίπου τα 2/3 του αμιζόντος νιτρικού οξέος (HNO₃) με συμπυκνωμένο θειικό οξύ (H₂SO₄) και προσθέτοντας σταδιακά το χλωρικό κάλιο (KClO₃). Αν και η μέθοδος Staudenmaier διαρκεί 4 ημέρες, όπως και η μέθοδος Brodie, πρόκειται για μια πιο απλή διαδικασία καθώς η οξείδωση του γραφίτη ολοκληρώνεται σε ένα στάδιο.

3. Μέθοδος Hummers

Η σημαντικότερη και πιο ευρέως εφαρμοσμένη μέθοδος σύνθεσης του GO είναι η μέθοδος Hummers, η οποία αναπτύχθηκε το 1958 από τους χημικούς Hummers και Offeman. Σε αυτή την περίπτωση η παραγωγή GO επιτυγχάνεται μέσω της οξείδωσης του γραφίτη σε πυκνό διάλυμα H₂SO₄, το οποίο περιείχε υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄) και νιτρικό νάτριο (NaNO₃). Η αναλογία γραφίτη:KMnO₄:NaNO₃ είναι 1:3:0,5.

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει βασικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις προηγούμενες. Αρχικά, πρόκειται για μία ταχύτερη μέθοδο. Το KMnO₄ αντικαθιστά το KClO₃, γεγονός που

κάνει τη μέθοδο ασφαλέστερη, καθώς αποφεύγεται η ανάπτυξη εκρηκτικού ClO₂. Παράλληλα, ελαττώνεται ο σχηματισμός ομίχλης οξέων, λόγω της αντικατάστασης του HNO₃ με NaNO₃. Παρόλα αυτά η μέθοδος Hummers παρουσιάζει δύο βασικά μειονεκτήματα. Το πρώτο είναι η παραγωγή τοξικών αερίων όπως NO₂ και N₂O₄ και το δεύτερο είναι η δυσκολία απομάκρυνσης των ιόντων Na⁺ και NO³⁻ από τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία σύνθεσης και καθαρισμού του GO.⁵⁴

2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Οξειδίου του Γραφενίου

2.3.1 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X (X-ray Diffraction Analysis, XRD)

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Röntgen, ο οποίος διαπίστωσε πειραματικά ότι πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος 10⁻⁵-100 Å. Με τη μέθοδο XRD είναι δυνατή η εξέταση της συμμετρίας των κρυστάλλων και η ερμηνεία της δομής τους. Πρώτος ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, κατά την περίθλασή τους σε έναν κρύσταλλο. Αναλυτικότερα, όταν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ, ένα μέρος τους σκεδάζεται από το επίπεδο, ενώ το υπόλοιπο μέρος εισέρχεται στο επόμενο επίπεδο κ.ο.κ. Προκειμένου να υπάρξει εποικοδομητική συμβολή των ακτίνων, δηλαδή περίθλαση, πρέπει οι περιθλώμενες ακτίνες να ακολουθούν τον νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \text{ (Εξ. 2.14)}$$

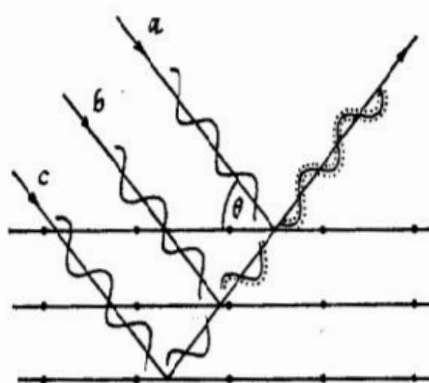
όπου:

n: ένας ακέραιος αριθμός

λ: μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X

d: η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου

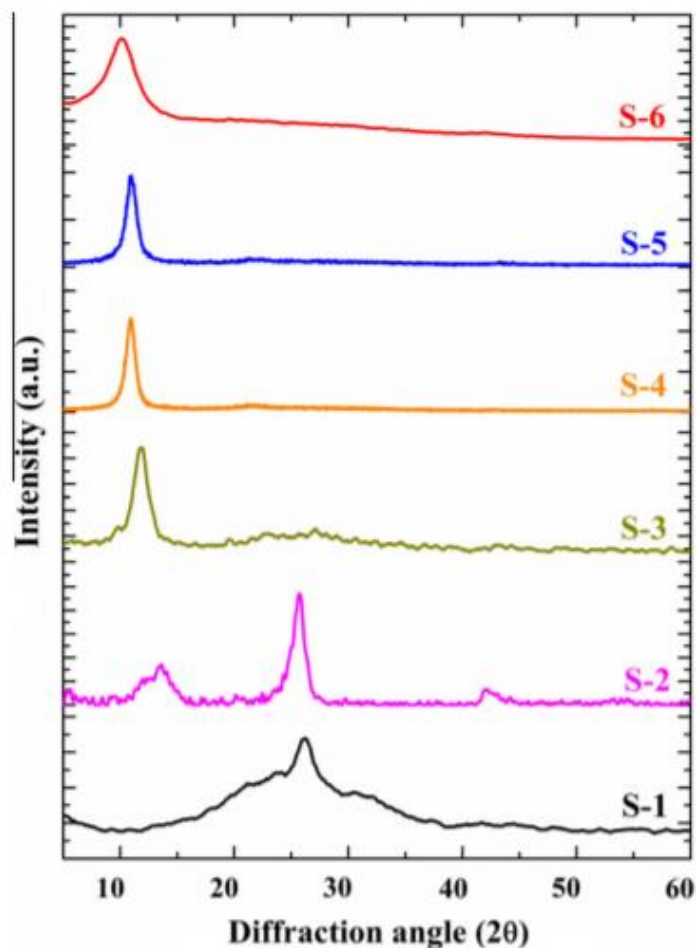
θ: η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης των ακτίνων X



Σχήμα 2.16: Περίθλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα ενός κρυστάλλου.⁵⁶

Όταν επιδιώκεται η μελέτη ενός συγκεκριμένου κρυστάλλου, η μεταβλητή d είναι σταθερή, επομένως είτε με μεταβολή του λ υπό σταθερή γωνία θ, είτε με μεταβολή της γωνίας θ υπό σταθερό λ, μπορεί να επιτευχθεί η σύμφωνη σκέδαση.^{56,57}

Μέσω της μεθόδου XRD περιγράφεται η κρυσταλλική δομή, η καθαρότητα αλλά και ο βαθμός οξείδωσης του GO. Σε ένα τυπικό φάσμα XRD του GO παρατηρείται μία χαρακτηριστική κορυφή για $2\theta = 10,01^\circ$. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του γραφενίου, η οποία εμφανίζεται σε $2\theta = 26,36^\circ$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ύπαρξη οξυγονούχων ομάδων στη επιφάνεια του γραφενικού πλέγματος. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσης του GO, η τιμή 2θ μειώνεται ενώ το εύρος της συγκεκριμένης κορυφής αυξάνεται.^{58,59}



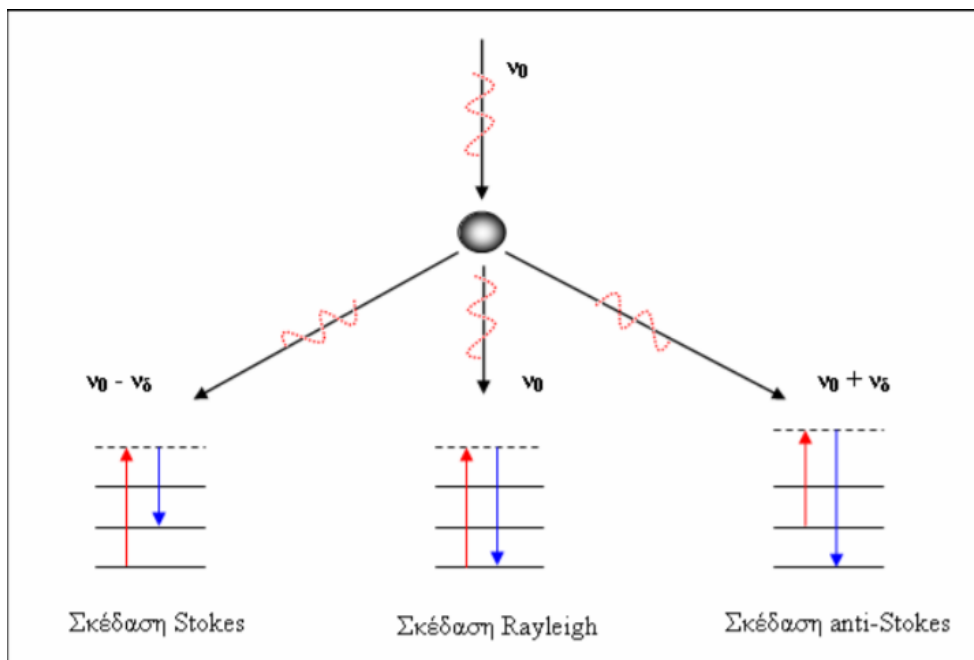
Σχήμα 2.17: Φάσματα XRD του GO με διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης.⁵⁹

2.3.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman ανακαλύφθηκε στις αρχές του 1900 από τον Ινδό φυσικό C. Raman. Πρόκειται για μια μη καταστρεπτική μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών με πληθώρα δυνατοτήτων, ενώ χρησιμοποιείται ευρύτατα σε βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω της ελάχιστης ανάγκης προετοιμασίας του δείγματος, της ικανοποιητικής ανάλυσης μικρών ποσοτήτων, της παροχής πληθώρας δομικών πληροφοριών καθώς και της μη αλλοίωσης του δείγματος.

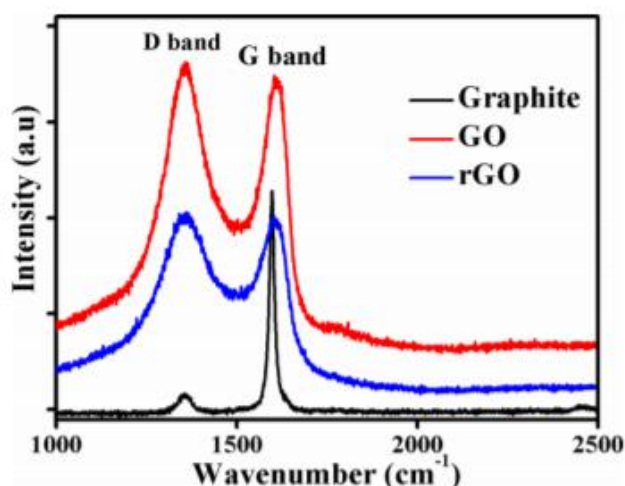
Πιο αναλυτικά, η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην αλληλεπίδραση της οπτικής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του υλικού. Όταν οπτική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν_0 προσπίπτει σε ένα στερεό μέσο, τότε ένα ποσοστό της έντασης της ακτινοβολίας αυτής θα ανακλαστεί, ένα ποσοστό θα απορροφηθεί στο εσωτερικό του

στερεού, ένα ποσοστό θα διαπεράσει το μέσο και ένα πολύ μικρό ποσοστό των προσπίπτοντων φωτονίων θα σκεδαστεί. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων θα σκεδαστεί με συχνότητα ίση με αυτή των προσπίπτοντων φωτονίων (σκέδαση Rayleigh). Το υπόλοιπο ποσοστό πραγματοποιεί σκέδαση Raman, με συχνότητα είτε χαμηλότερη της προσπίπτουσας ($\nu_0 - \nu_s$, σκέδαση Stokes) είτε υψηλότερη της προσπίπτουσας ($\nu_0 + \nu_s$, σκέδαση anti-Stokes).^{60,61}



Σχήμα 2.18: Σχηματική αναπαράσταση της σκέδασης Rayleigh και Raman.⁶¹

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται ως μέθοδος χαρακτηρισμού του οξειδίου του γραφενίου, λόγω της ικανότητάς της να εντοπίζει και να ποσοτικοποιεί τα ελαττώματα στο ανθρακικό πλέγμα του GO. Σε ένα τυπικό φάσμα Raman του GO εμφανίζονται δύο βασικές χαρακτηριστικές κορυφές, η G και η D, οι οποίες εντοπίζονται στα 1607 cm^{-1} και 1364 cm^{-1} , αντίστοιχα. Η πρώτη οφείλεται στην έκταση των δεσμών C-C στα γραφιτικά επίπεδα και είναι κοινή για όλα τα sp^2 ανθρακικά υλικά, ενώ η δεύτερη είναι αποτέλεσμα των ατελειών της γραφιτικής δομής. Συγκρίνοντας τα φάσματα Raman του γραφίτη, του οξειδίου του γραφενίου και του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα 2.19) παρατηρείται η μετατόπιση της G κορυφής, λόγω του σχηματισμού sp^3 υβριδισμού. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D προς G (I_D/I_G) αποτελεί σημαντική ένδειξη για την ύπαρξη ατελειών στο γραφιτικό πλέγμα. Μια επιπλέον χαρακτηριστική κορυφή στο φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου είναι η 2D η οποία συνάρτηση του αριθμού των στρωμάτων του.^{58,60,62}



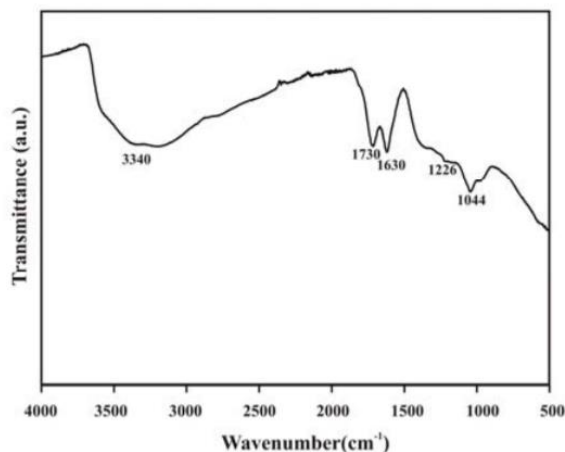
Σχήμα 2.19: Φάσμα Raman γραφίτη, οξειδίου του γραφενίου, και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου.⁵⁸

2.3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

Η φασματομετρία υπέρυθρου θεωρείται από το 1903 μια βασική μέθοδος ταυτοποίησης κυρίως οργανικών ενώσεων. Μέχρι και σήμερα χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση ουσιών και προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη δομή τους (π.χ. τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, τη διάταξή τους στο χώρο κλπ.).

Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος διακρίνεται στο εγγύς υπέρυθρο (0,78-2,5 μm), στο μέσο υπέρυθρο (2,5-50 μm) και στο άπω υπέρυθρο (50-1000 μm). Η αρχή στην οποία βασίζεται η φασματομετρία υπέρυθρου είναι η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, και επομένως η διέγερσή τους σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Μόρια των οποίων οι περιστροφές και δονήσεις χαρακτηρίζονται από μια διαρκή διπολική ροπή καθιστούν μια ένωση ενεργά υπέρυθη. Τέτοια μόρια είναι εκείνα που αποτελούνται από δύο διαφορετικά άτομα (π.χ. μόρια CO) ή μόρια ενώσεων με ομοιοπολικό δεσμό (π.χ. C-C, C=C), όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη δονητική και περιστροφική διαδικασία. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται σε συγκεκριμένες συχνότητες, ενώ απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου. Έτσι, μόρια όπως H₂, Cl₂, τα οποία δεν έχουν διπολική ροπή, είναι αδρανή στην υπέρυθη περιοχή.⁶³

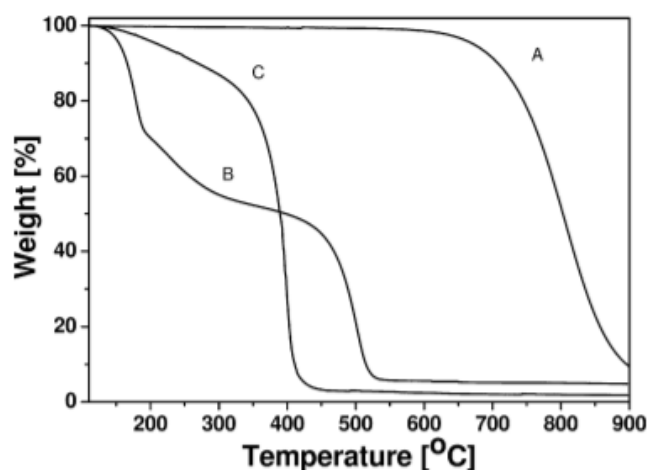
Η φασματοσκοπία FT-IR χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του GO με σκοπό τη μελέτη των διάφορων λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στη επιφάνειά του. Σε ένα τυπικό φάσμα FT-IR του GO (Σχήμα 2.20) παρατηρούνται οι εξής κύριες κορυφές: i) μια κορυφή στην περιοχή από 3600 έως 2400 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί στους δεσμούς O-H, ii) μία κορυφή στα 1730 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί στους δεσμούς C=O των καρβοξυλικών και καρβονυλικών λειτουργικών ομάδων του GO και iii) μία κορυφή στα 1630 cm⁻¹ λόγω των δεσμών C=C των γραφιτικών περιοχών.^{59,62,64}



Σχήμα 2.20: Τυπικό φάσμα FT-IR του GO.⁶⁴

2.3.4 Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση στηρίζεται στην καταγραφή της μεταβολής της μάζας μίας ουσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η μεταβολή του βάρους των στερεών οφείλεται σε φυσικά ή χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα, όπως η εξάτμιση, η θερμική διάσπαση ή ακόμα και οξείδωση (παρουσία αέρα). Η τεχνική TGA, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοζυγό, προσφέρει ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες για το προς μελέτη δείγμα, όπως η συγκέντρωση των συστατικών του ή η θερμική συμπεριφορά του. Στο Σχήμα 2.21 παρουσιάζεται ένα τυπικό θερμογράφημα γραφίτη, οξειδίου του γραφενίου και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου.⁶⁵



Σχήμα 2.21: Θερμογράφημα (Α) γραφίτη, (Β) GO και (Γ) rGO.⁶⁶

2.3.5 Φασματοσκοπία Μοριακής Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis)

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) αποτελεί μία από τις πιο χρήσιμες τεχνικές χαρακτηρισμού, καθώς παρέχει τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού ουσιών. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας T , ή της απορρόφησης A διαλύματος το οποίο περιέχει μόρια ουσίας και απορροφάει ακτινοβολία στην υπεριώδη ή στην ορατή περιοχή. Η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ελαττώνεται

προοδευτικά καθώς διέρχεται μέσα από το διάλυμα λόγω της απορροφήσεώς της από τα μόρια της ουσίας. Η συγκέντρωση της ουσίας που απορροφάει ακτινοβολία στο διάλυμα, συνδέεται γραμμικά με την διαπερατότητα ή την απορρόφηση και ακολουθεί το νόμο των Beer-Lambert γνωστό ως Νόμο του Beer:

$$A = \log \left(\frac{P_0}{P} \right) = -\log T = abc_{g/lt} = \epsilon bc_{mol/lt} \quad (\text{Εξ. 2.15})$$

όπου:

P_0 : η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,

P : η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα

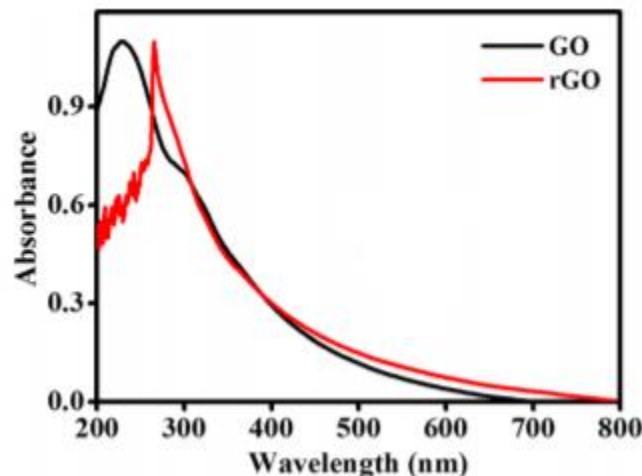
T : η διαπερατότητα

b : το μήκος της οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα

a : η απορροφητικότητα

ϵ : η μοριακή απορροφητικότητα και

c : η συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά ακτινοβολία.⁶⁰



Σχήμα 2.22: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis GO και r-GO.⁵⁸

2.3.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

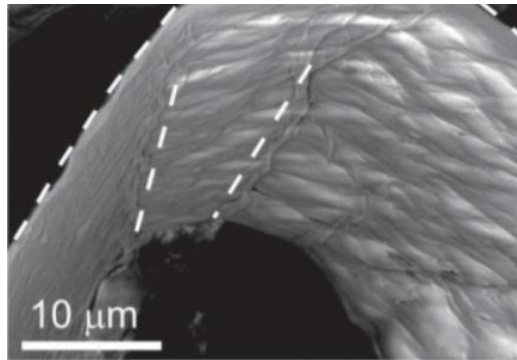
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης στηρίζεται στην αλληλεπίδραση μίας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και μικρού μήκους κύματος (0,1 nm) με το υπό ανάλυση δείγμα. Από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα προκύπτουν τα εξής σήματα:

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Χαρακτηριστικές ακτίνες X
- Τα εκπεμπόμενα από το δείγμα ηλεκτρόνια.

Από τα παραπάνω σήματα τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι μεγαλύτερης σημασίας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (<50 eV) και προέρχονται από ανελαστικές κρούσεις με τα άτομα του δείγματος, ενώ

τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι πρωτογενή ηλεκτρόνια που σκεδάζονται ελαστικά από τα άτομα της επιφάνειας του δείγματος με υψηλές ενέργειες (50 keV).

Επίσης, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προσφέρουν πληροφορίες σχετικές με την τοπογραφία και τη χημεία του δείγματος, ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για την κατανομή των στοιχείων που αποτελούν την εξεταζόμενη επιφάνεια, καθώς η ένταση της ακτινοβολίας αυτής εξαρτάται από το ατομικό βάρος του στοιχείου από το οποίο προέρχεται. Τελικά, τα ηλεκτρόνια που παράγονται συλλέγονται από κατάλληλους ανιχνευτές και απαριθμητές.^{67,68}

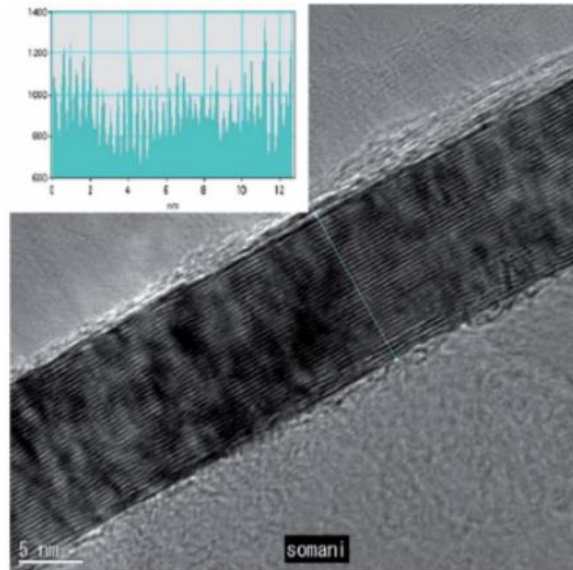


Εικόνα 2.2: Εικόνα SEM μιας λωρίδας οξειδίου του γραφενίου.⁶⁹

2.3.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης έχει επιλεγθεί ως βασική μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών, καθώς μπορεί να αποκαλύψει με υψηλή ακρίβεια λεπτομέρειες της εσωτερικής δομής, σε ατομικό επίπεδο. Για την ανάλυση κάθε δείγματος απαιτείται μικρό πάχος αυτού (μικρότερο από 1 μm), έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί το πλήθος των ηλεκτρονίων που θα το διαπεράσουν.

Στην τεχνική αυτή μια δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται από το δείγμα που μελετάται και η προβολή της αντιστοιχεί στο είδωλο του δείγματος. Αναλυτικότερα, μια δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από ένα πολύ λεπτό δείγμα αλληλοεπιδρώντας με το υλικό του. Η εικόνα που δημιουργείται προέρχεται από την ακτινοβολία ηλεκτρονίων που εκπέμπεται από το δείγμα, ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης αυτής, η οποία ενισχύεται και εστιάζεται από φακούς σε μία φθορίζουσα οθόνη απεικόνισης και σε ένα φωτογραφικό φιλμ. Συνεπώς στην οθόνη οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται εμφανίζονται σκοτεινές, ενώ ανιχνεύονται ηλεκτρόνια που παραμένουν στη δέσμη.^{68,70}



Εικόνα 2.3: Εικόνα TEM υψηλής μεγέθυνσης μιας επίπεδης μεμβράνης γραφενίου με λίγα στρώματα. Το ένθετο δείχνει το σχέδιο έντασης κατά μήκος της γραμμής που σημειώνεται.⁷¹

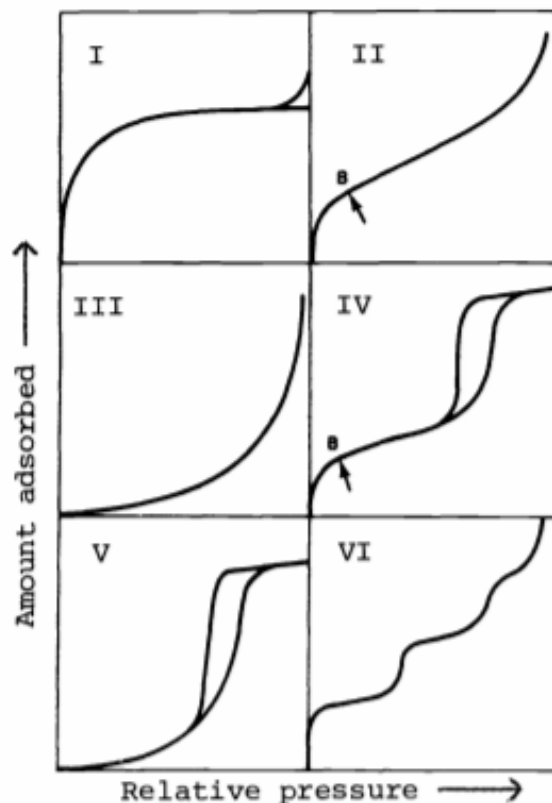
2.3.8 Ποροσιμετρία Αζώτου

Γενικά, ρόφηση (adsorption) είναι ο εμπλουτισμός μιας ουσίας σε μία διεπιφάνεια. Στην περίπτωση ενός συστήματος στερεού/αερίου, η διεπιφάνεια αυτή βρίσκεται μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσης. Το στερεό αποτελεί το υπόστρωμα της ρόφησης, ενώ το αέριο την ροφούσα ουσία. Η ρόφηση μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. Στην φυσική ρόφηση αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ αερίου και του στερεού, ενώ στη χημική σχηματίζονται χημικοί δεσμοί. Το αντίθετο φαινόμενο της ρόφησης ονομάζεται εκρόφηση (desorption), όπου μειώνεται η ποσότητα του συστατικού που προσροφάται.

Η διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης αερίων έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της μορφολογίας πόρων σε πληθώρα στερεών υλικών. Οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης (Σχήμα 2.23), οι οποίες παρέχουν τις επιθυμητές πληροφορίες, διακρίνονται στους εξής τύπους:

- **Τύπος I:** Η ισόθερμη Τύπου I είναι κοίλη ως προς τον άξονα P/P^0 . Αντιστοιχεί σε μικροπορώδη στερεά ($< 2 \text{ nm}$) με σχετικά μικρές εξωτερικές επιφάνειες, όπου η προσρόφηση καθορίζεται από τον προσβάσιμο όγκο των μικροπόρων και όχι από την εσωτερική επιφάνεια.
- **Τύπος II:** Η ισόθερμη Τύπου II λαμβάνεται από μη πορώδη ή μακροπορώδη-υλικά ($>50 \text{ nm}$) και αντιπροσωπεύει απεριόριστη προσρόφηση πολλαπλών στρωμάτων μονοστιβάδας. Το σημείο B (που σημειώνεται στο Σχήμα 2.23), το οποίο αποτελεί την αρχή του σχεδόν γραμμικού μεσαίου τμήματός της, συχνά λαμβάνεται για να υποδείξει το στάδιο στο οποίο έχει ολοκληρωθεί η κάλυψη μονοστιβάδας και για την έναρξη της προσρόφησης πολλαπλών στρώσεων.
- **Τύπος III:** Η ισόθερμη Τύπου III είναι κυρτή στον άξονα P/P^0 σε όλο το εύρος του. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου συναντώνται σπανιότερα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η αλληλεπίδραση μεταξύ του αερίου και του στερεού είναι ασθενής.

- **Τύπος IV:** Χαρακτηριστικό της ισόθερμης Τύπου IV είναι ο βρόχος υστέρησης, ο οποίος συνδέεται με την τριχοειδή συμπύκνωση που λαμβάνει χώρα στους πόρους των μεσοπορώδων υλικών (από 2 nm έως 50 nm).
- **Τύπος V:** Στην περιοχή χαμηλών τιμών P/P^0 , το σχήμα της ισόθερμης Τύπου V είναι παρόμοιο με αυτό της ισόθερμης Τύπου III. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε σχετικά αδύναμες αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και ροφημένης ουσίας. Στην περιοχή υψηλότερων τιμών P/P^0 ακολουθεί η πλήρωση των πόρων.
- **Τύπος VI:** Η ισόθερμη Τύπου VI αντιπροσωπεύει σταδιακή πολυστρωματική προσρόφηση επί ομοιόμορφης μη πορώδους επιφάνειας. Το ύψος βήματος αντιπροσωπεύει την χωρητικότητα μονοστιβάδας για κάθε προσροφημένη στρώση.⁷²



Σχήμα 2.23: Τύποι ισόθερων καμπυλών φυσικής ρόφησης.⁷²

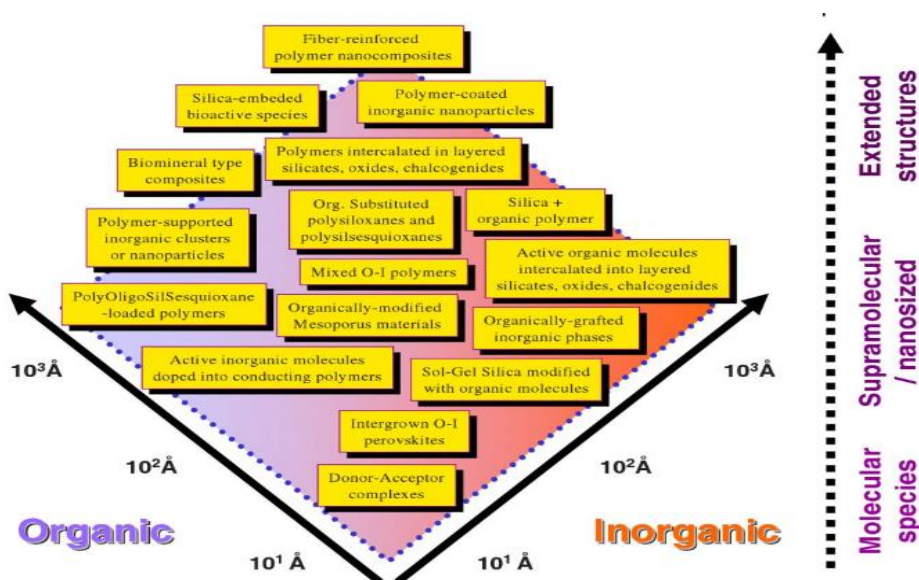
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

3.1 Εισαγωγή στα Υβριδικά Υλικά

Η αναζήτηση νέων υλικών με ενισχυμένες ιδιότητες αλλά και η βελτίωση των ιδιοτήτων των υπαρχόντων υλικών έχει υπάρξει βασικός στόχος των επιστημόνων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου δημιουργήθηκαν μίγματα υλικών, τα οποία συνδυάζουν τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών τους.⁷³

Γενικά, ως υβριδικό υλικό ορίζεται, κατά IUPAC, το υλικό που αποτελεί μίγμα ανόργανων ή οργανικών συστατικών ή και των δύο.⁷³ Αξίζει να σημειωθεί ότι τα υβριδικά υλικά δεν αποτελούν προϊόν της σύγχρονης εποχής. Για παράδειγμα, το μπλε χρώμα στις αρχαίες ζωγραφιές των Μάγια αποτελεί ένα υβριδικό υλικό οργανικών και ανόργανων συστατικών. Πιο συγκεκριμένα, περιέχει μόρια της μπλε χρωστικής indigo, τα οποία είναι εγκλωβισμένα σε κανάλια μίας φυσικής αργίλου με το όνομα palygorskite. Λόγω της ανθεκτικότητάς του, το συγκεκριμένο υβριδικό υλικό προσέελκυσε το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Στη φύση συναντώνται και άλλα υβριδικά υλικά.

Ανάλογα με τους δεσμούς και τις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά του υβριδικού υλικού, προκύπτουν δύο κύριες κατηγορίες υβριδικών υλικών. Η πρώτη κατηγορία αφορά όλα τα συστήματα στα οποία μεταξύ των επιμέρους συστατικών λαμβάνουν χώρα ασθενείς δεσμοί (π.χ. van der Waals, δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικές δυνάμεις ή π-π αλληλεπιδράσεις). Αντίστοιχα, η δεύτερη κατηγορία αφορά τα υβριδικά υλικά στα οποία τα επιμέρους συστατικά συνδέονται μέσω ισχυρών δεσμών (π.χ. ομοιοπολικοί δεσμοί, ιονο-ομοιοπολικοί δεσμοί, δεσμοί Lewis οξέος-βάσης).^{73,74}



Σχήμα 3.1: Ανόργανα και οργανικά υβριδικά υλικά.⁷⁴

Σε ό,τι αφορά τα υβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: i. στα ανόργανα και ii. στα οργανικά υβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου, οι οποίες αναλύονται εκτενώς παρακάτω.

3.2 Ανόργανα Υβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου

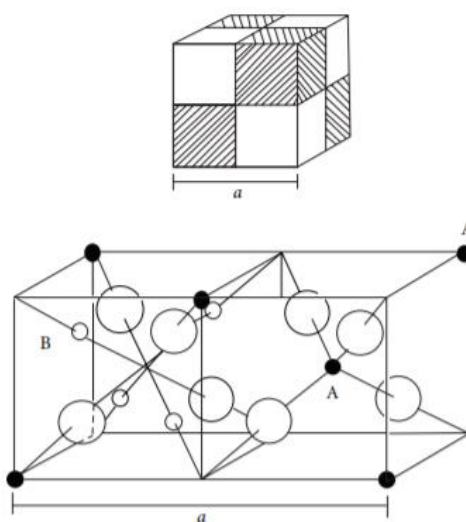
3.2.1 Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Οξειδίων Μετάλλων

Ο συνδυασμός του GO με οξείδια μετάλλων έχει μελετηθεί ευρέως προκειμένου να ενισχυθούν περαιτέρω οι ιδιότητες του GO. Πέρα από την βελτίωση των ιδιοτήτων του, τα οξείδια μετάλλων λειτουργούν και ως σταθεροποιητές, εμποδίζοντας την συσσωμάτωση των φύλλων του. Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχει δείξει ότι τα νανοϋβριδικά υλικά

GO/οξειδίων μετάλλων μπορούν να εκτελούν πολλαπλούς ρόλους όπως φωτοκαταλύτες ή προσροφητικά υλικά, καθιστώντας τα χρήσιμα σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.^{75,76}

Οι φερρίτες είναι μια μεγάλη κατηγορία οξειδίων μετάλλων με αξιοσημείωτες μαγνητικές ιδιότητες. Έχουν έρθει στο προσκήνιο των εφαρμογών τα τελευταία 50 χρόνια, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή μαγνητοποίηση κορεσμού, η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση, οι χαμηλές ηλεκτρικές απώλειες και η πολύ καλή χημική τους σταθερότητα. Υπάρχουν τρία είδη φερριτών με βάση την κρυσταλλική τους δομή:

- **Κυβικοί φερρίτες:** Οι φερρίτες αυτού του είδους έχουν γενικό τύπο MFe_2O_4 , όπου το M αναπαριστά ένα δισθενές κατιόν (π.χ. Cu^{2+}). Διαθέτουν την κρυσταλλική δομή του φυσικού σπινελίου $MgAl_2O_4$, η οποία είναι εξαιρετικά σταθερή. Στη σύστασή τους έχουν λόγο κατιόντων/ανιόντων ίσο με $\frac{3}{4}$. Επίσης, τα οξυγόνα που διαθέτουν είναι κυβικά τοποθετημένα με φορά προς το κέντρο. Στην οικογένεια των κυβικών φερριτών ανήκει ο μαγνητίτης με τύπο $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, ο οποίος αποτελεί το παλαιότερο γνωστό μαγνητικό στερεό.



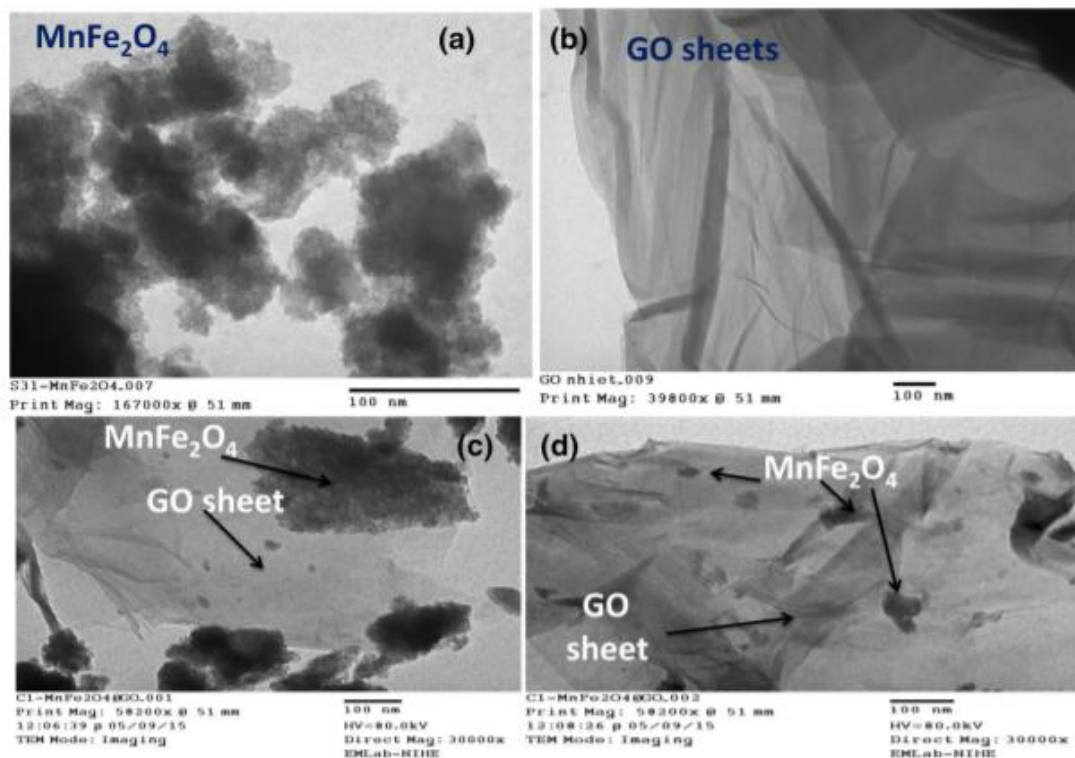
Σχήμα 3.2: Δομή κυβικού φερρίτη.⁷⁷

- **Γρανάτες:** Οι φερρομαγνητικοί γρανάτες είναι της μορφής $R_3Fe_5O_{12}$, όπου το R αναπαριστά ένα κατιόν σπάνιων γαιών. Η κρυσταλλική δομή τους έχει κυβική συμμετρία και είναι σχετικά πολύπλοκη, ενώ σε αντίθεση με τους κυβικούς φερρίτες η κατανομή των οξυγόνων περιγράφεται ως συνδυασμός πολυέδρων.
- **Εξαγωνικοί φερρίτες:** Πρόκειται για συνθετικούς φερρίτες, οι οποίοι έχουν γενικό τύπο $AB_{12}O_4$, όπου A, B ένα δισθενές και τρισθενές μέταλλο, αντίστοιχα (συνήθως Fe^{3+}). Η κρυσταλλική τους δομή χαρακτηρίζεται από εξαγωνική και ρομβοεδρική συμμετρία.⁷⁷

Από τις παραπάνω κατηγορίες φερριτών, η πιο σημαντική είναι αυτή των κυβικών φερριτών λόγω της χημικής και μαγνητικής σταθερότητάς τους αλλά και της ισχυρής απόκρισης σε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.^{78,79}

Ο συνδυασμός των μαγνητικών ιδιοτήτων των κυβικών φερριτών και των ιδιοτήτων του GO οδηγούν στο σχηματισμό νανοϋβριδικών υλικών με πληθώρα εφαρμογών. Ένα παράδειγμα υβριδικού υλικού GO-φερρίτη αποτελεί το GO- $MnFe_2O_4$ (φερρίτης με βάση

το μαγγάνιο) (Εικόνα 3.1), το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη προσρόφηση οργανικών ρύπων από το νερό.



Εικόνα 3.1: Εικόνες TEM (a) MnFe₂O₄, (b) GO και (c), (d) GO-MnFe₂O₄.⁸⁰

Μία δεύτερη κατηγορία οξειδίων μετάλλων είναι τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (Transition Metal Oxides, TMOS). Πρόκειται για τα οξείδια των 24 μεταλλικών στοιχείων που ανήκουν στον τομέα d του περιοδικού πίνακα. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στα νανοϋβριδικά υλικά όπως και σε πολλές εφαρμογές είναι το ελεγχόμενο τους σχήμα, το μέγεθος, η κρυσταλλικότητα και λειτουργικότητά τους, ενώ παράλληλα είναι φιλικά προς το περιβάλλον, ανθεκτικά στη διάβρωση και έχουν χαμηλό κόστος. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα των TMOS είναι η χαμηλή τους αγωγιμότητα. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου πραγματοποιείται η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών GO-TMOs. Τα συγκεκριμένα υλικά μπορούν να βρουν εφαρμογή σε υλικά ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, σε αισθητήρες, σε φωτοκαταλύτες καθώς και στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων κ.α. Μεταξύ όλων των νανοϋβριδικών υλικών αυτής της κατηγορίας μεγάλο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει το GO-TiO₂ (διοξείδιο του τιτανίου), GO-Mn₃O₄ (οξείδιο του μαγγανίου), GO-Fe₂O₃ (οξείδιο του σιδήρου) και το GO-ZnO (οξείδιο του ψευδαργύρου), λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους.^{81,82}

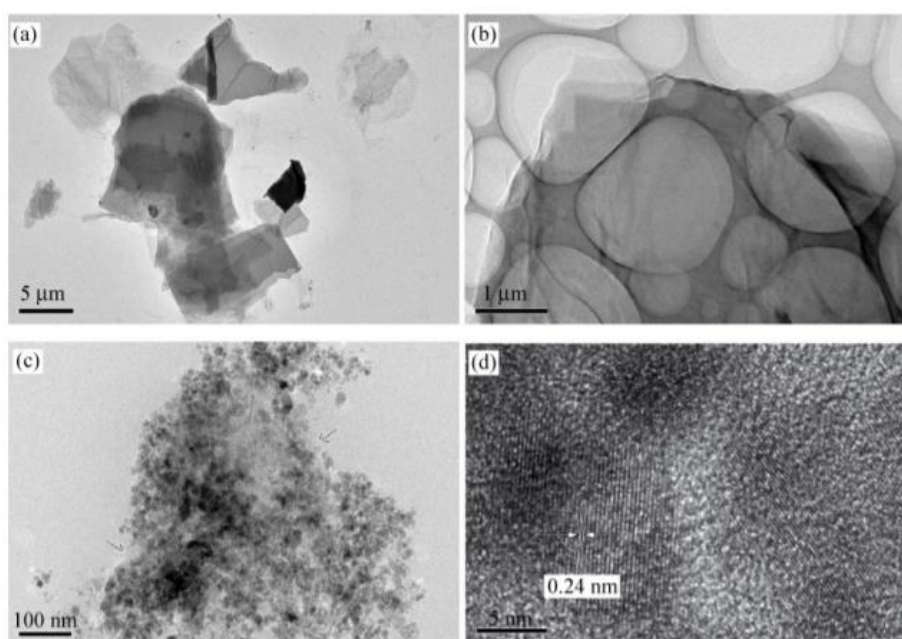
3.2.2 Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Νανোসωματιδίων Μετάλλων

Γενικά, η νανοεπιστήμη ορίζεται ως η μελέτη φαινομένων σε κλίμακα 1-100 nm. Σε αυτή την κλίμακα ανήκουν και τα μεταλλικά νανোসωματίδια, τα οποία τυπικά έχουν διαστάσεις της τάξης 1-20 nm. Ο ρόλος τους είναι σημαντικός σε πληθώρα εφαρμογών, όπως στην κατάλυση, την φωτονική και την οπτοηλεκτρονική. Οι εγγενείς ιδιότητές τους καθορίζονται κυρίως από το μέγεθος, το σχήμα, την σύνθεση, την κρυσταλλικότητα και τη δομή τους.

Επομένως, ο έλεγχος των παραπάνω παραμέτρων οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων τους.^{83,84}

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια διακρίνονται για τις εξαιρετικές οπτικές τους ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στο φαινόμενο του τοπικού επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR). Κατά το φαινόμενο αυτό, όταν προσπίπτει ορατή ακτινοβολία σε μεταλλικά νανοσωματίδια, είναι δυνατό να προκληθεί συντονισμένη διέγερση των ελεύθερων ηλεκτρονίων της επιφάνειάς τους και απορρόφηση συγκεκριμένου φάσματος της ακτινοβολίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το μέγεθος των νανοσωματιδίων μπορεί να είναι μικρότερο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.⁸⁵

Τα νανοϋβριδικά υλικά GO και μεταλλικών νανοσωματιδίων έχουν προκαλέσει εκτεταμένο καθώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς, όπως στην αποθήκευση ενέργειας, στην κατάλυση, στην αποθήκευση υδρογόνου, σε χημικούς αισθητήρες, κλπ. Το GO αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα καθώς διαθέτει πληθώρα οξυγονούχων ομάδων, με αποτέλεσμα να συνδέεται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τα μεταλλικά ιόντα.⁸⁶



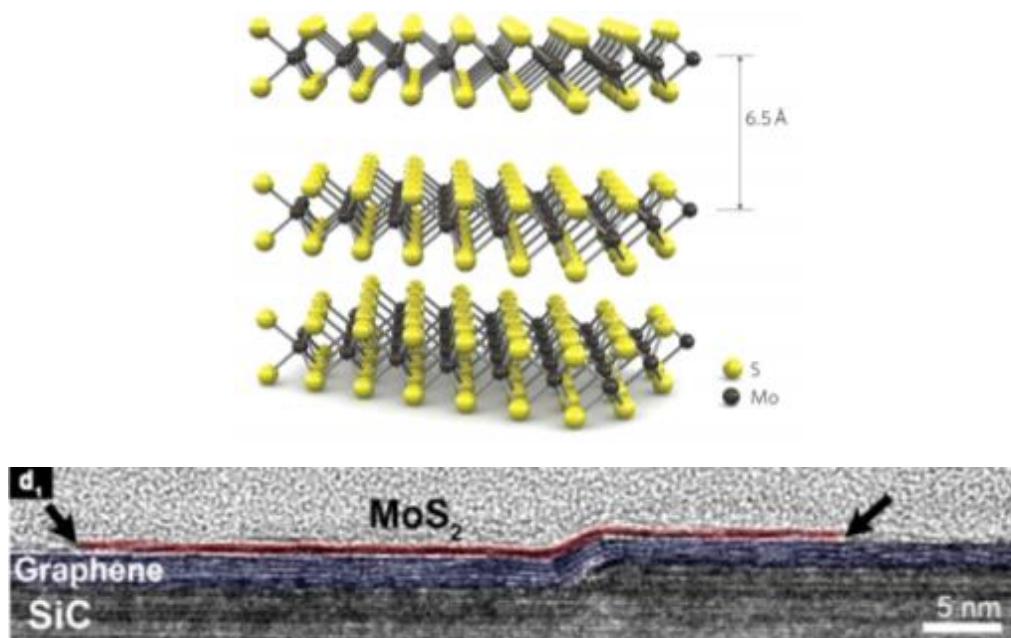
Εικόνα 3.2 Εικόνες TEM (a) γραφίτη, (b) GO, (c), (d) Ag-CCG.⁸⁶

3.2.3 Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Διχαλκογενιδίων Μετάλλων Μετάπτωσης

Τα διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) είναι 2-D υλικά αποτελούμενα από ένα ή περισσότερα στρώματα, τα οποία συνδέονται μη-ομοιοπολικά μεταξύ τους. Ο γενικός τους τύπος είναι MX_2 όπου M: ένα μέταλλο μετάπτωσης και X: το διχαλκογενίδιο. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερες οπτικές, ηλεκτρικές, φωτοβολταϊκές και καταλυτικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται άμεσα από τη σύνθεσή τους και αναλόγως αυτής μπορούν να είναι ημιαγωγοί, αγωγοί και υπεραγωγοί. Τα TMDs έχουν αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για τη χρήση τους σε

φωτοβολταϊκές συσκευές, μπαταρίες ιόντων λιθίου, καταλύτες, τρανζίστορ, φωτοανιχνευτές και συσκευές μνήμης.

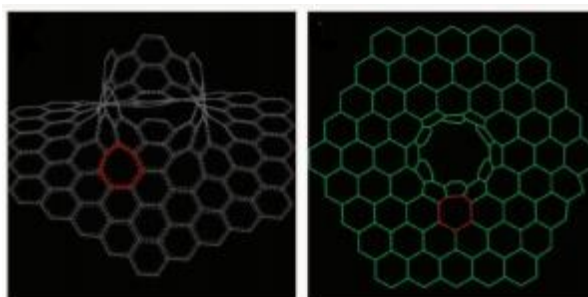
Ο συνδυασμός του γραφενίου ή του οξειδίου του γραφενίου με διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης προσφέρει στα τελευταία βελτιωμένες ηλεκτρικές και φωτονικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, το υβριδικό υλικό MoS₂/γραφένιο παρουσίασε 1000 φορές μεγαλύτερη αγωγιμότητα φωτός από το μονοστρωματικό MoS₂.⁸⁷



Σχήμα 3.3: Κρυσταλλική δομή του MoS₂ και HR-TEM διατομής MoS₂/γραφένιο.⁸⁷

3.2.4 Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Νανοδομών Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο ή το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες. Έτσι, ένα υβριδικό υλικό νανοσωλήνων άνθρακα (1-D) και γραφενίου (2-D), όχι μόνο θα παρουσιάσει βελτιωμένες ιδιότητες από τα επιμέρους συστατικά, αλλά θα τις επεκτείνει σε τρεις διαστάσεις και θα είναι χρήσιμο για την αποθήκευση ενέργειας και τις νανοηλεκτρονικές τεχνολογίες (π.χ. ενεργοποιητές, ηλιακά κύτταρα, συσκευές εκπομπής, τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και μπαταρίες).^{88,89}



Σχήμα 3.4: Μοντέλα υβριδικού υλικού CNT-γραφενίου.⁸⁸

Οι βελτιωμένες ιδιότητες οφείλονται κυρίως στο γεγονός πως το υβριδικό υλικό γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα προσφέρει λύση στα μειονεκτήματα των επιμέρους συστατικών. Από

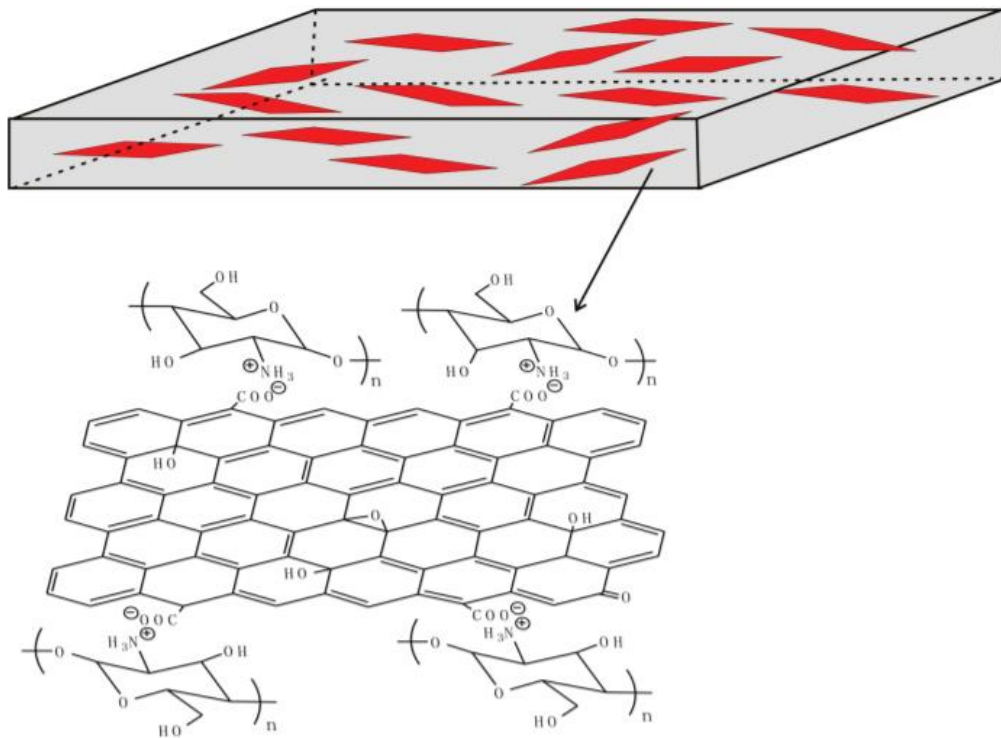
τη μια πλευρά, τα κυλινδρικά CNTs τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα στα υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται οι αναμενόμενες ηλεκτρικές ή μηχανικές ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, η τάση των φύλλων γραφενίου για επανένωση είναι ένα σημαντικό εμπόδιο που περιορίζει τις εφαρμογές των μεμονωμένων φύλλων γραφενίου. Έτσι, ο συνδυασμός τους εμποδίζει την επανένωση των φύλλων γραφενίου λόγω της παρεμβολής των νανοσωλήνων άνθρακα μεταξύ των φύλλων του.⁹⁰

3.3 Οργανικά Υβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου

3.3.1 Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Πολυμερών

Πολυμερή ονομάζονται μόρια μεγάλου μεγέθους (μακρομόρια) τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Ανάλογα με την προέλευση και τη χημική σύστασή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε φυσικά (μαλλί, μετάξι) και συνθετικά (polyvinyl choride-PVC, Nylon 6, Nylon 6,6, Teflon, κλπ.).⁹¹

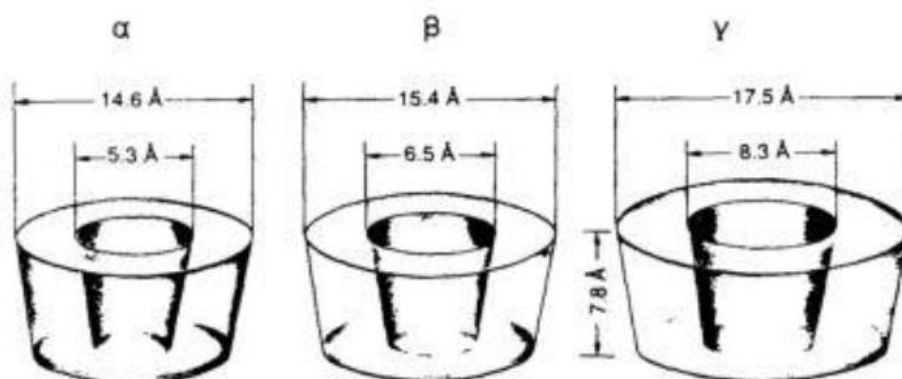
Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ο συνδυασμός του GO με διάφορα πολυμερή. Η πρόσδεση αυτών στο GO πραγματοποιείται με ομοιοπολικό ή μη-ομοιοπολικό τρόπο. Ιδιαίτερα μεγάλο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η χιτοζάνη, ένα φυσικό πολυμερές, το οποίο έχει καλή βιοσυμβατότητα και είναι βιοδιασπώμενο. Η χιτοζάνη προσκολλάται στο GO μέσω αμιδικών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των θετικά φορτισμένων αμινομάδων της χιτοζάνης και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του GO. Τα χαρακτηριστικά του προκύπτοντος υβριδικού υλικού προσφέρουν σε αυτό ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε διάφορους τομείς όπως επεξεργασία νερού, μεμβράνες διαχωρισμού, συσκευασία τροφίμων, μηχανική ιστών και μεταφορά φαρμάκων.^{92,93}



Σχήμα 3.5: Νανοϋβριδικό υλικό χιτοζάνης-GO.⁹³

3.3.2 Νανοϋβριδικά Υλικά Οξειδίου του Γραφενίου – Κυκλοδεξτρινών

Οι κυκλοδεξτρίνες (Cyclodextrins, CDs) είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες και διακρίνονται σε τρεις τύπους: i. τις α-κυκλοδεξτρίνες, ii. τις β-κυκλοδεξτρίνες και iii. τις γ-κυκλοδεξτρίνες, ανάλογα με τον αριθμό των μορίων D-γλυκοπυρανόζης από τα οποία αποτελούνται (6, 7 και 8, αντίστοιχα). Τα μόρια αυτά συνδέονται μεταξύ τους μέσω α-(1,4) γλυκοζιτικών δεσμών. Από τους παραπάνω τύπους, η β-κυκλοδεξτρίνη χρησιμοποιείται ευρέως λόγω χαμηλού κόστους. Η εξωτερική πλευρά των κυκλοδεξτρινών είναι υδρόφιλη, ενώ η εσωτερική τους κοιλότητα υδρόφοβη. Η δομή και οι ιδιότητες των τριών τύπων κυκλοδεξτρινών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6.⁹⁴



Cyclodextrins properties

Property	α-Cyclodextrin	β-Cyclodextrin	γ-Cyclodextrin
Number of glucopyranose units	6	7	8
Molecular weight (g/mol)	972	1135	1297
Solubility in water at 25 °C (% w/v)	14.5	1.85	23.2
Outer diameter (Å)	14.6	15.4	17.5
Cavity diameter (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Height of torus (Å)	7.9	7.9	7.9
Cavity volume (Å ³)	174	262	427

Σχήμα 3.6: Δομή και ιδιότητες των τριών τύπων κυκλοδεξτρινών.⁹⁵

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των κυκλοδεξτρινών είναι η ικανότητά τους να σχηματίζουν σύμπλοκα εγκλεισμού. Η υδρόφοβη εσωτερική τους κοιλότητα επιτρέπει να εισέλθουν οργανικά ή ανόργανα μόρια με κατάλληλο μέγεθος και να σχηματιστούν σύμπλοκα εγκλεισμού. Ως αποτέλεσμα μεταβάλλονται οι χημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες των εισερχόμενων μορίων, γεγονός που οδήγησε στην εκτεταμένη χρήση των CDs σε τομείς όπως η φαρμακευτική και η αναλυτική χημεία.^{94,95}

Από τη σύνδεση οξειδίου του γραφενίου και κυκλοδεξτρινών προκύπτουν υβριδικά υλικά τα οποία παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια καθώς και υδροφιλικότητα υψηλότερη από αυτή των CDs. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα υβριδικά υλικά GO-CDs ιδιαίτερα χρήσιμα για την απομάκρυνση οργανικών χρωστικών και ιόντων βαρέων μετάλλων από το νερό μέσω προσρόφησης.^{96,97}

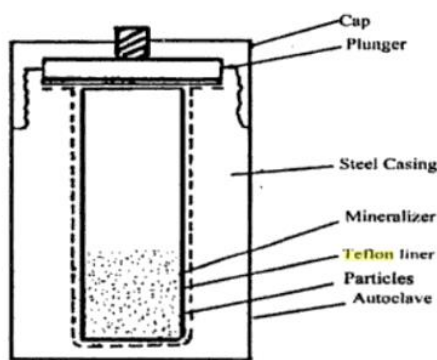
Ακόμη, στη βιβλιογραφία έχει γίνει αναφορά σε μαγνητικά υβριδικά υλικά GO-κυκλοδεξτρινών. Στις εργασίες αυτές, μαγνητικά υλικά, όπως ο μαγνητίτης (Fe₃O₄) φιλοξενούνται στην εσωτερική κοιλότητα των μορίων κυκλοδεξτρίνης, τα οποία εν συνεχεία προσκολλώνται στη επιφάνεια του GO.⁹⁷

3.4 Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου μέσω της Υδροθερμικής/Διαλυτοθερμικής Μεθόδου

Ως υδροθερμική ή διαλυτοθερμική επεξεργασία χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε ομογενής ή ετερογενής αντίδραση παρουσία υδατικού ή μη υδατικού διαλύτη, η οποία διεξάγεται σε κλειστό σύστημα. Οι θερμοκρασίες που επικρατούν στο σύστημα αυτό είναι πολύ υψηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου και η πίεση μεγαλύτερη από 1 atm.⁹⁸

Τα τελευταία χρόνια, η υδροθερμική ή διαλυτοθερμική μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών, καθώς εμφανίζει πληθώρα πλεονεκτημάτων συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνικές. Τα κυριότερα από αυτά είναι ο έλεγχος του μεγέθους, της μορφολογίας και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των παραγόμενων υλικών, ο υψηλός ρυθμός αντίδρασης, η υψηλή καθαρότητα και απουσία επιμολύνσεων (εφόσον διεξάγεται σε κλειστό σύστημα), αλλά και η εξοικονόμηση ενέργειας.^{98,99}

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται κατά την υδροθερμική σύνθεση υλικών είναι ένα αυτόκλειστο δοχείο (autoclave), το οποίο πρέπει να ικανοποιεί συγκεκριμένες απαιτήσεις σε ό,τι αφορά τα χαρακτηριστικά του. Πιο συγκεκριμένα, πρέπει να παρουσιάζει αδράνεια σε οξέα, βάσεις και οξειδωτικούς παράγοντες, να συναρμολογείται και να αποσυναρμολογείται εύκολα, αλλά και να είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι προκειμένου να εξασφαλιστεί η υψηλή καθαρότητα του παραγόμενου υλικού είναι επιθυμητή η αποφυγή της άμεσης επαφής των τοιχωμάτων του αυτόκλειστου δοχείου με τα αντιδρώντα συστατικά. Για τον λόγο αυτό τοποθετείται ξεχωριστό δοχείο (π.χ. Teflon) μέσα στο αυτόκλειστο, εντός του οποίου εισάγονται τα συστατικά της αντίδρασης (Σχήμα 3.7).¹⁰⁰



Σχήμα 3.7: Σχηματικό διάγραμμα αυτόκλειστου δοχείου, εντός του οποίου περιέχεται δοχείο Teflon.¹⁰⁰

Γενικά, η υδροθερμική ή διαλυτοθερμική μέθοδος επηρεάζεται από διάφορους χημικούς και θερμοδυναμικούς παράγοντες. Οι κυριότεροι είναι η φύση του διαλύτη, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος της αντίδρασης. Σε ό,τι αφορά τη φύση του διαλύτη, πρέπει να είναι τέτοια ώστε να παρέχει το κατάλληλο περιβάλλον για την επίτευξη της αντίδρασης. Όπως είναι αναμενόμενο, η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται κυρίως από την διαλυτότητα των αντιδρώντων σε αυτόν. Επίσης, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, η πίεση αλλά και ο χρόνος της αντίδρασης επηρεάζουν κυρίως τη μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου.⁹⁸⁻¹⁰⁰

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

4.1 Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας είναι η σύνθεση μαγνητικών νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφείου μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, καθώς και η επίδραση της ποσότητας των πρόδρομων ενώσεων στα τελικά χαρακτηριστικά τους. Για την ευκολία του αναγνώστη η παρούσα πειραματική διαδικασία διακρίνεται σε δύο κύρια μέρη:

- i. στην επεξεργασία του GO με επιφανειοδραστικές ουσίες και
- ii. στην σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$,

τα οποία αναλύονται εκτενώς ακολούθως.

4.2 Επεξεργασία του GO με επιφανειοδραστικές ουσίες

4.2.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία της επιφάνειας του GO παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία της επιφάνειας του GO.

Όνομασία	Μοριακός τύπος
Βρωμιούχο κέτυλο-τριμέθυλο αμμώνιο (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$
Πολυ(4-στυρολοσουλφονικό νάτριο) [Poly(sodium-4-styrenesulfonate), PSS]	$(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})_n$

4.2.2 Πειραματική Διαδικασία

Το αρχικό μέρος της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνει την επεξεργασία του GO με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS. Πιο συγκεκριμένα, 50 mg GO προστίθενται σε 66,6 mL υδατικού διαλύματος CTAB 1 % w/v. Το μίγμα έπειτα ομογενοποιείται κάνοντας χρήση λουτρού υπερήχων (Εικόνα 4.1) για χρονικό διάστημα 30 min. Ακολούθως πραγματοποιείται φυγοκέντρηση του ανωτέρω μίγματος στις 4000 rpm για 10 min, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης και έκπλυση του ιζήματος με απιονισμένο νερό μέσω φυγοκέντρησης. Η συσκευή φυγοκέντρησης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.2. Το τελικό ίζημα διαλύεται σε 66,6 mL υδατικού διαλύματος PSS 1% w/v μέσω ανάδευσης και χρήσης λουτρού υπερήχων για 30 min. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 12 h. Μετά το πέρας των

12 h, το διάλυμα φυγοκεντρείται δύο συνεχείς φορές στις 4000 rpm για 10 min κάθε φορά, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια ποσότητα PSS.



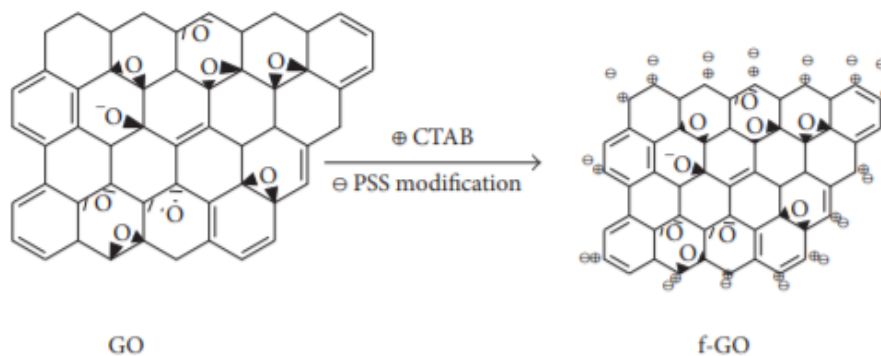
Εικόνα 4.1: Λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 4.2: Συσκευή φυγοκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

4.2.3 Μηχανισμός Επεξεργασίας του GO με Επιφανειοδραστικές Ουσίες

Η επεξεργασία του GO με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS πραγματοποιήθηκε προκειμένου να εμποδιστεί η συσσωμάτωση των φύλλων του GO. Η κατιονική επιφανειοδραστική ουσία CTAB μπορεί εύκολα να προσροφηθεί στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του GO. Πιο αναλυτικά, οι αρνητικά φορτισμένες οξυγονούχες ομάδες του GO αλληλεπιδρούν με το θετικά φορτισμένο αμμωνιακό ιόν N^+ της επιφανειοδραστικής ουσίας CTAB σχηματίζοντας ιονικούς δεσμούς. Με αυτόν τον τρόπο το CTAB εμποδίζει την συσσωμάτωση των φύλλων του GO και φορτίζει θετικά την επιφάνεια του τελευταίου.^{101,102} Εν συνεχεία, το ανιονικό PSS προσροφάται στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια του GO φορτίζοντάς την αρνητικά, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. Το επεξεργασμένο GO που προκύπτει ονομάζεται ενεργοποιημένο GO (functionalized GO, f-GO).¹⁰³



Σχήμα 4.1: Σχηματικό διάγραμμα επεξεργασίας του GO με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS.¹⁰³

4.3 Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO

4.3.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO.

Όνομασία	Μοριακός τύπος
Αιθυλενογλυκόλη (Ethylene Glycol, EG)	C ₂ H ₆ O ₂
Εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος	FeCl ₃ ·6H ₂ O
Τετραένυδρο διχλωριούχο μαγγάνιο	MnCl ₂ ·4H ₂ O
Πολυ-αιθυλενογλυκόλη (poly-Ethylene Glycol, PEG)	H-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH
Οξικό νάτριο (Sodium Acetate, NaAc)	CH ₃ COONa

4.3.2 Πειραματική Διαδικασία

Το δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνει τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με διαφορετικές ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και MnCl₂·4H₂O. Αρχικά, το ενεργοποιημένο GO (f-GO), το οποίο λαμβάνεται ύστερα από την επεξεργασία του GO με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS διαλύεται σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης μέσω υπερήχων για χρονικό διάστημα 30 min. Τυπικά, στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 0,3333 g FeCl₃·6H₂O και 0,1220 g MnCl₂·4H₂O κάνοντας χρήση του λουτρού υπερήχων για 30 min. Μετά το πέρας των 30 min, προστίθενται 3,6 g CH₃COONa και 1.0 g PEG, ενώ το μίγμα παραμένει υπό έντονη μαγνητική ανάδευση για περίπου μισή ώρα. Τέλος, το μίγμα τοποθετείται σε δοχείο από Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα (Εικόνα 4.3). Η θερμοκρασία και ο χρόνος της διαλυτοθερμικής μεθόδου ήταν 200 °C και 12 h, αντίστοιχα. Το τελικό προϊόν της αντίδρασης (Εικόνα 4.4) εκπλένεται διαδοχικά με

απιονισμένο νερό και ακετόνη μέσω διαδοχικών φυγοκεντρήσεων των 15 min στις 4000 rpm και ακολουθεί η ξήρανσή του σε θερμοκρασία 60°C για 12 h περίπου.



Εικόνα 4.3: Αυτόκλειστο δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών $MnFe_2O_4-GO$.



Εικόνα 4.4: Εικόνα του μαγνητικού νανοϋβριδικού υλικού $MnFe_2O_4-GO$ που συντέθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται αναλυτικά τα νανοϋβριδικά υλικά $MnFe_2O_4-GO$ που συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Πίνακας 4.3: Σύνοψη νανοϋβριδικών υλικών $MnFe_2O_4-GO$, τα οποία συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Δείγμα	Ποσότητες Αντιδρώντων					
	GO	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	EG	NaAc	PEG
$MnFe_2O_4-GO$ (1)	50 mg	0,3333 g	0,1220 g	40 mL	3,6 g	1,0 g
$MnFe_2O_4-GO$ (2)	50 mg	0,2499 g	0,0915 g	40 mL	3,6 g	1,0 g
$MnFe_2O_4-GO$ (3)	50 mg	0,1667 g	0,0610 g	40 mL	3,6 g	1,0 g

MnFe₂O₄-GO (4)	50 mg	0,0833 g	0,0305 g	40 mL	3,6 g	1,0 g
---	-------	----------	----------	-------	-------	-------

4.3.3 Μηχανισμός Σύνθεσης των Νανοϋβριδικών Υλικών MnFe₂O₄-GO

Ο τρόπος σχηματισμού των νανოსωματιδίων MnFe₂O₄ στη επιφάνεια του f-GO είναι ο εξής: οι σουλφονικές ομάδες του PSS που βρίσκονται στην επιφάνεια του f-GO, οι οποίες έχουν αρνητικό φορτίο, αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τα πρόδρομα μεταλλικά ιόντα Fe³⁺ και Mn²⁺. Στη συνέχεια, τα ιόντα αυτά κατά τη διαλυτοθερμική κατεργασία σχηματίζουν πάνω στην επιφάνεια του f-GO τα νανოსωματίδια MnFe₂O₄ μέσω συγκαθίζησης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, γενικά, κατά τη διαδικασία σύνθεσης νανοϋλικών μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, τα τελευταία έχουν τη τάση να συσσωματώνονται δημιουργώντας μία άμορφη τελική δομή. Προς επίλυση αυτού του εμποδίου χρησιμοποιούνται οι ουσίες NaAc και PEG. Το NaAc χρησιμοποιείται ως ηλεκτροστατικός σταθεροποιητής προλαμβάνοντας τα φαινόμενα συσσωμάτωσης των νανοςωματιδίων, αλλά και ως παράγοντας καθίζησης.^{104,105} Από την άλλη πλευρά η πολυαιθυλενογλυκόλη έχει την ικανότητα να απορροφάται εύκολα από τους κρυστάλλους των νανοςωματιδίων MnFe₂O₄, αποτρέποντας τη συσσωμάτωσή τους. Παράλληλα, ελέγχει το μέγεθος, τη δομή και τη μορφολογία των MnFe₂O₄, ενώ λειτουργεί και ως σταθεροποιητής.^{106,107}

4.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοϋβριδικών Υλικών MnFe₂O₄-GO

4.4.1 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X

Η μέθοδος χαρακτηρισμού XRD χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής του GO και των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance (Εικόνα 4.5), το οποίο είναι εξοπλισμένο με ακτινοβολία Cu K_α, μήκους κύματος λ = 0,15418 nm για εύρος τιμών 2θ από 9° έως 80°.



Εικόνα 4.5: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance.

4.4.2 Φασματοσκοπία Raman

Στην παρούσα εργασία αξιοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman προκειμένου να μελετηθεί η δομή του οξειδίου του γραφενίου και των νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO που συντέθηκαν. Για τη λήψη των φασμάτων Raman των υλικών αυτών χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope με πηγή λέιζερ He/Ne

μήκους κύματος 632,8 nm (Εικόνα 4.6). Κατά την πειραματική διαδικασία η ένταση του λέιζερ ορίστηκε στο 1% και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος κυματαρίθμων από 180 cm^{-1} έως 4.000 cm^{-1} .



Εικόνα 4.6: Φασματόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope.

4.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

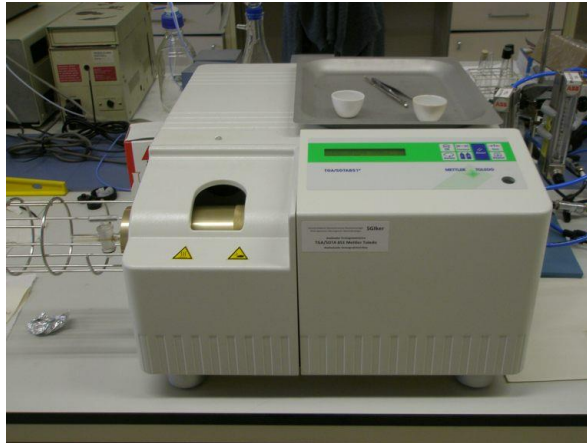
Η μέθοδος χαρακτηρισμού FT-IR χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να ταυτοποιηθεί η παρουσία της φερριτικής δομής στην επιφάνεια του GO. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων FT-IR μικρή ποσότητα κάθε δείγματος αναμίχθηκε με 0,3 g σκόνης βρωμιούχου καλίου (KBr) και ακολούθως το μίγμα πιέστηκε σε ειδική πρέσα στα 10.000 psi προκειμένου να σχηματιστεί το προς μέτρηση δίσκιο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200 (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.7: Φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200.

4.4.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση

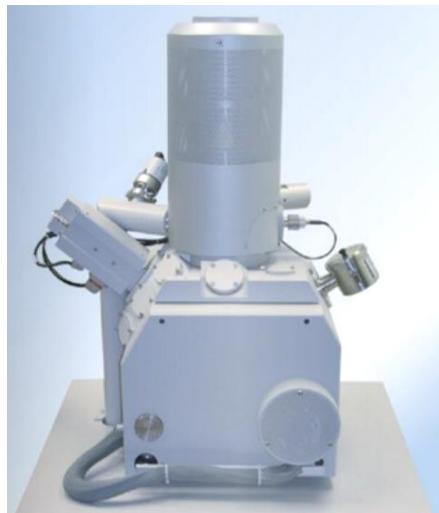
Η τεχνική TGA αξιοποιήθηκε για την μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των νανοϋβριδικών υλικών $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ που συντέθηκαν αλλά και για την ταυτοποίηση της παρουσίας φερριτικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του GO. Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός TGA/SDTA 851^o (Εικόνα 4.8) υπό ατμόσφαιρα αέρα, σε εύρος θερμοκρασιών 0-800 °C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων ήταν 10°C/min.



Εικόνα 4.8: Θερμοζυγός TGA/SDTA 851^ο.

4.4.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της μορφολογίας των νανοϋβριδικών υλικών $MnFe_2O_4$ -GO που συντέθηκαν. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Nova NanoSEM 630 FE-SEM (FEI, USA), το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.9.



Εικόνα 4.9: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Nova NanoSEM 630 FE SEM (FEI, USA).

4.4.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

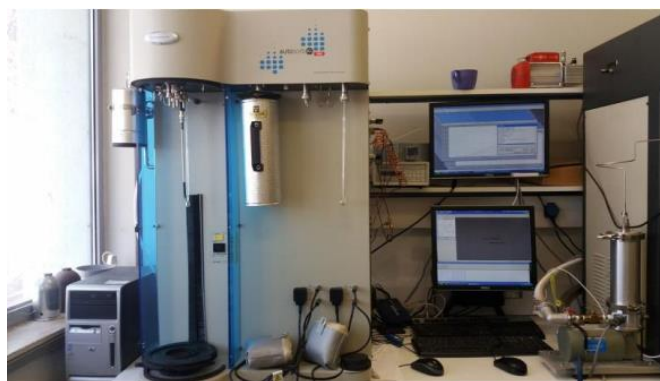
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της μορφολογίας των νανοϋβριδικών υλικών $MnFe_2O_4$ -GO. Η τεχνική TEM πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης Tecnai G2 20 XTWIN (FEI, USA), με πηγή 200 kV, εξοπλισμένο με πηγή εκπομπής ακτινών X για την διεξαγωγή ανάλυσης EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) με σκοπό τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων (Εικόνα 4.10).



Εικόνα 4.10: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης Tecnai G2 20 XTWIN (FEI, USA).

4.4.7 Ποροσιμετρία Αζώτου

Η μέθοδος της ποροσιμετρίας αζώτου χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών $MnFe_2O_4-GO$. Αρχικά, προκειμένου να επιτευχθεί καθαρισμός της επιφάνειας από τυχόν προσροφημένα αέρια, υγρασία ή μόρια διαλύτη, τα δείγματα απαερώθηκαν υπό ροή He/N_2 για 12 h στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, παρουσία υψηλού κενού (10^{-6} mbar). Η ποροσιμετρία αζώτου πραγματοποιήθηκε στη συσκευή ποροσιμετρίας N_2 Autosorb-ASiQ της εταιρείας Quantachrome (Εικόνα 4.11), σε θερμοκρασία 77 K. Επίσης, έγινε χρήση της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET) για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας.



Εικόνα 4.11: Συσκευή ποροσιμετρίας N_2 Autosorb-ASiQ της εταιρείας Quantachrome.

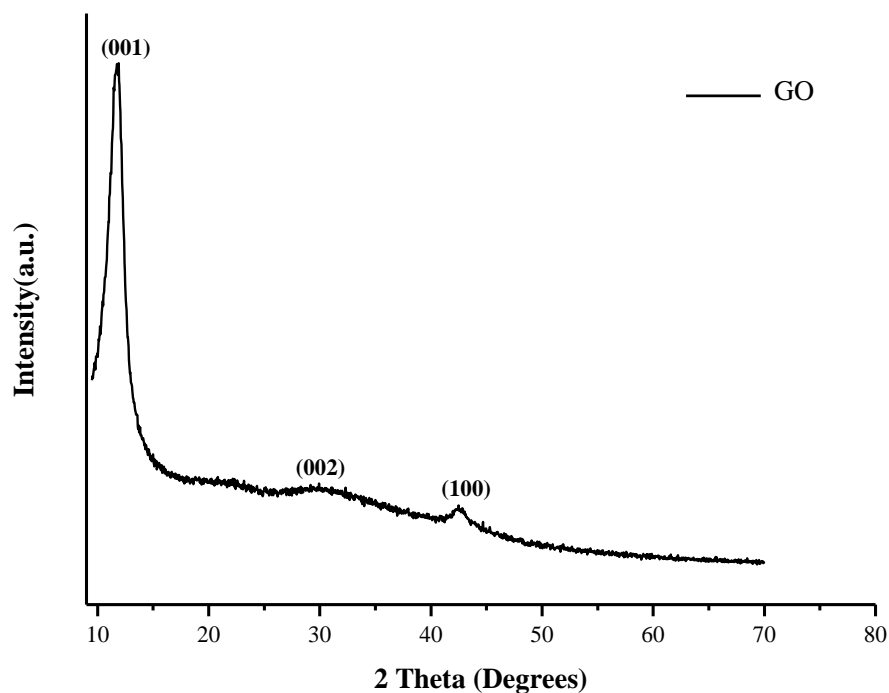
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Μετρήσεις XRD

5.1.1 Μέτρηση XRD για το GO

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται το φάσμα XRD του GO, όπου και παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης αυτού σε τιμές 2θ ίσες με $11,91^\circ$ και $42,56^\circ$. Η πρώτη κορυφή περίθλασης αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (001) του GO και η δεύτερη στο (100). Επιπλέον, παρατηρείται μια ευρεία και ασθενής κορυφή για $2\theta = 29,18^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) του γραφενίου και οφείλεται στην μερική αναγωγή του GO σε φύλλα γραφενίου.

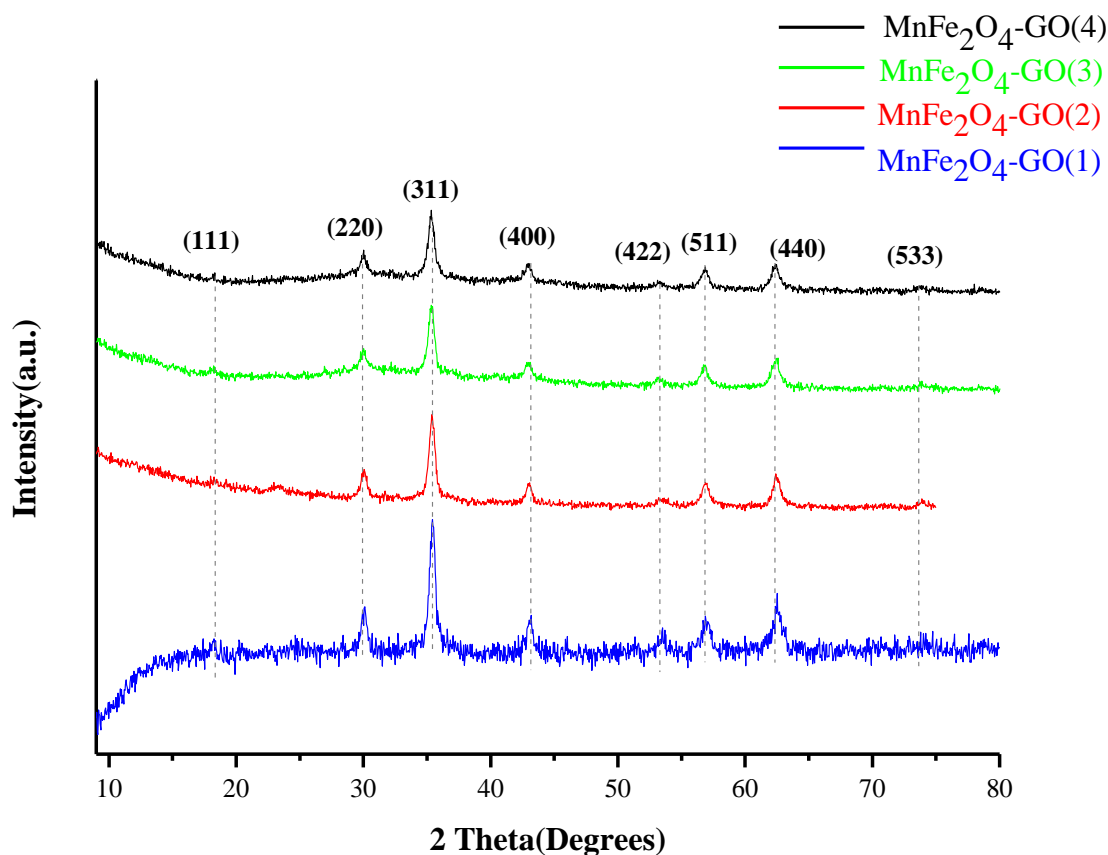
Εφαρμόζοντας την εξίσωση Bragg (Εξ. 2.14) υπολογίζεται η απόσταση d_{001} μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου. Για $n = 1$, $\lambda = 0,15418$ nm και $\theta = 5,955^\circ$ προκύπτει $d_{001} = 0,743$ nm. Η αντίστοιχη απόσταση για τον γραφίτη είναι ίση με $0,334$ nm. Η διαφορά αυτή οφείλεται στον εντοπισμό οξυγονούχων ομάδων μεταξύ των επιπέδων του GO.¹⁰⁸



Σχήμα 5.1: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του οξειδίου του γραφενίου.

5.1.2 Μέτρηση XRD για τα νανοϋβριδικά υλικά $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$

Στο συγκριτικό φάσμα XRD των νανοϋβριδικών υλικών $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2 εμφανίζονται 8 κύριες κορυφές περίθλασης. Οι κορυφές αυτές παρατηρούνται σε τιμές 2θ : $18,32^\circ$, $29,91^\circ$, $35,33^\circ$, $42,85^\circ$, $53,27^\circ$, $56,83^\circ$, $62,33^\circ$ και $73,63^\circ$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κορυφές αυτές αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) και (533) του φερρίτη MnFe_2O_4 .¹⁰⁹ Η παρουσία των κορυφών αυτών επιβεβαιώνει ότι τα νανοσωματίδια MnFe_2O_4 έχουν επιτυχώς σχηματιστεί στην επιφάνεια του GO για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 5.2: Συγκριτικό φάσμα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO.

Συγκριτικά με το φάσμα XRD του GO (Σχήμα 5.1) παρατηρείται ότι στα φάσματα XRD των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO απουσιάζει η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης (001) του GO. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην περαιτέρω αποφλοίωση του GO λόγω της κρυσταλλικής ανάπτυξης των νανοδομημάτων MnFe₂O₄ μεταξύ των επιπέδων του.¹⁰⁹

Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των φερριτικών δομών MnFe₂O₄ που σχηματίζονται στην επιφάνεια του GO υπολογίζεται από την εξίσωση Debye–Scherrer:

$$d_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{Εξ. 5.1})$$

όπου: d_{hkl} είναι η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών MnFe₂O₄ και B το πλάτος στο μισό του μέγιστου μίας κορυφής περίθλασης.¹⁰⁹ Στο Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών για όλα τα δείγματα MnFe₂O₄-GO που συντέθηκαν. Για τον υπολογισμό της μέσης διαμέτρου χρησιμοποιήθηκε η κύρια κορυφή περίθλασης που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (311).

Πίνακας 5.1: Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών MnFe₂O₄ (d_{311}) των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO.

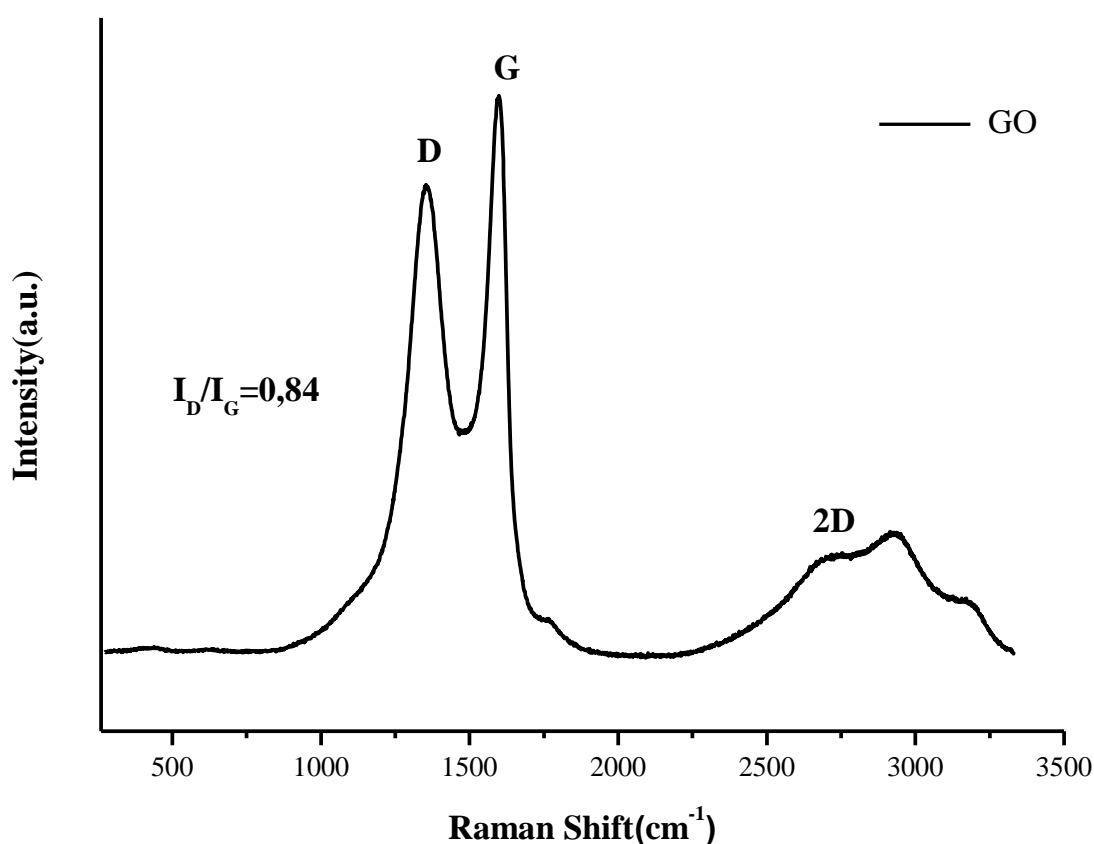
Δείγμα	d_{311} (nm)
MnFe ₂ O ₄ -GO (1)	16,4
MnFe ₂ O ₄ -GO (2)	15,7
MnFe ₂ O ₄ -GO (3)	15,2
MnFe ₂ O ₄ -GO (4)	16,1

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 5.1, οι ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ φαίνεται ότι επιδρούν στο μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων MnFe_2O_4 στην επιφάνεια του GO. Καθώς μειώνονται οι συγκεκριμένες ποσότητες παρατηρείται μία τάση μείωσης του μεγέθους των σχηματιζόμενων φερριτικών δομών.

5.2 Μετρήσεις RAMAN

5.2.1 Μέτρηση Raman για το GO

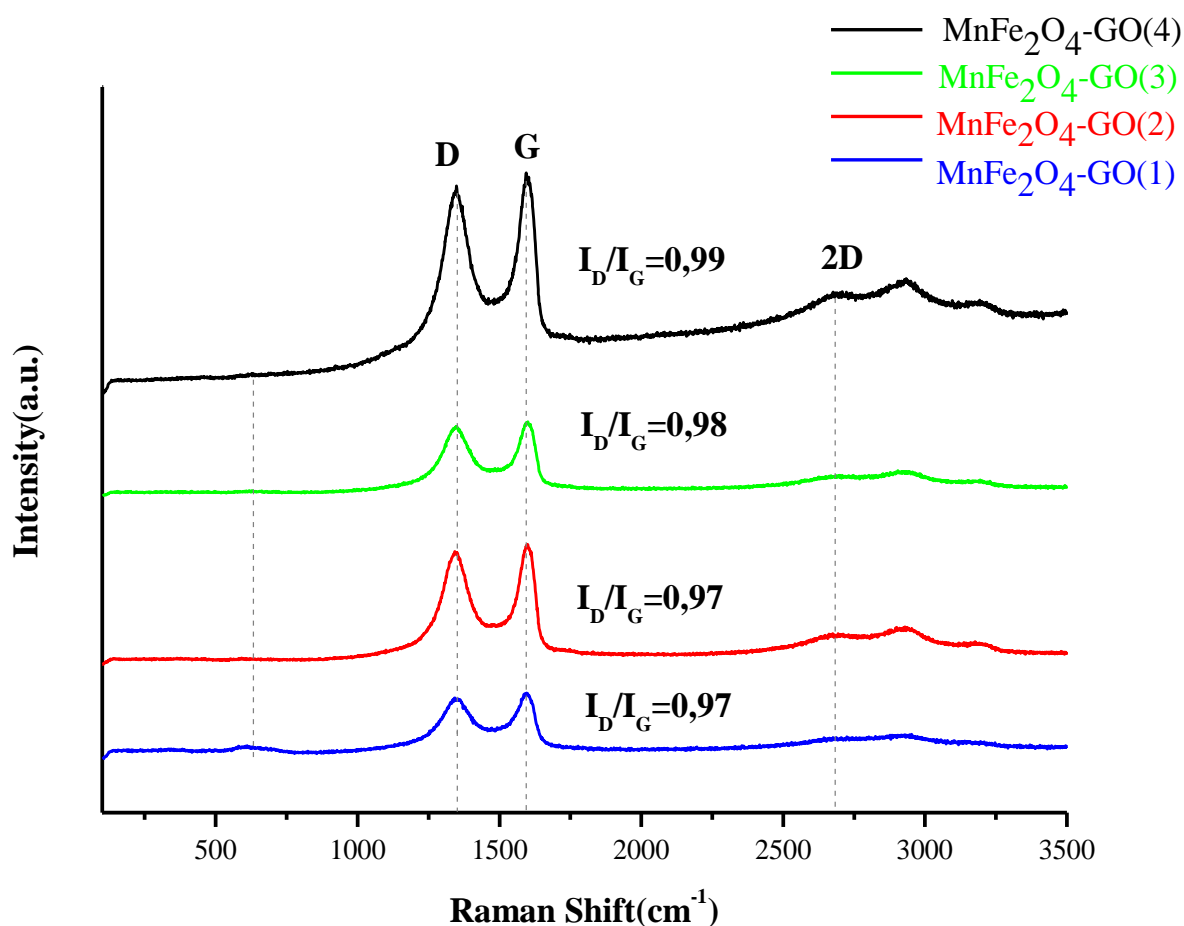
Το φάσμα Raman του GO παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3, όπου και παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές D, G και 2D αυτού. Πιο αναλυτικά, οι κορυφές D και G του GO παρουσιάζονται σε τιμές κυματαρίθμων 1357 cm^{-1} και 1601 cm^{-1} , αντίστοιχα. Όπως είναι γνωστό, η κορυφή G συναντάται σε όλα τα υλικά που περιέχουν sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα και πηγάζει από την έκταση των δεσμών C–C των γραφιτικών επιπέδων. Παράλληλα, η κορυφή D παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις ατέλειες της γραφιτικής δομής. Στο συγκεκριμένο φάσμα Raman η κορυφή D είναι οξεία, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη χαμηλού ποσοστού ατελειών. Επιπλέον, υπολογίζεται ότι ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G (I_D/I_G), ο οποίος είναι ανάλογος του ποσοστού των ατελειών στο γραφενικό πλέγμα, είναι ίσος με 0,84. Τέλος, η κορυφή 2D εντοπίζεται στα 2860 cm^{-1} και έχει μεγάλο εύρος. Η θέση και η μορφολογία της υποδεικνύουν πως το GO αποτελείται από μικρό αριθμό στρωμάτων.



Σχήμα 5.3: Φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου.

5.2.2 Μέτρηση Raman για τα νανοϋβριδικά υλικά MnFe₂O₄-GO

Στο Σχήμα 5.4 παρατίθενται τα φάσματα Raman των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO, όπου και παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές D, G και 2D σε τιμές κυματαρίθμων 1351 cm⁻¹, 1594 cm⁻¹ και 2690 cm⁻¹, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται ότι οι λόγοι I_D/I_G των δειγμάτων εμφανίζουν αμελητέα διαφορά μεταξύ τους. Ωστόσο, στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα MnFe₂O₄-GO (1) παρουσιάζει μια κορυφή στα 622 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί στα νανოსωματίδια του φερρίτη.¹¹⁰ Η ένταση της κορυφής αυτής μειώνεται σταδιακά στα επόμενα δείγματα, πιθανόν λόγω της χρήσης μικρότερων ποσοτήτων των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και MnCl₂·4H₂O κατά τη διαδικασία σύνθεσής τους.



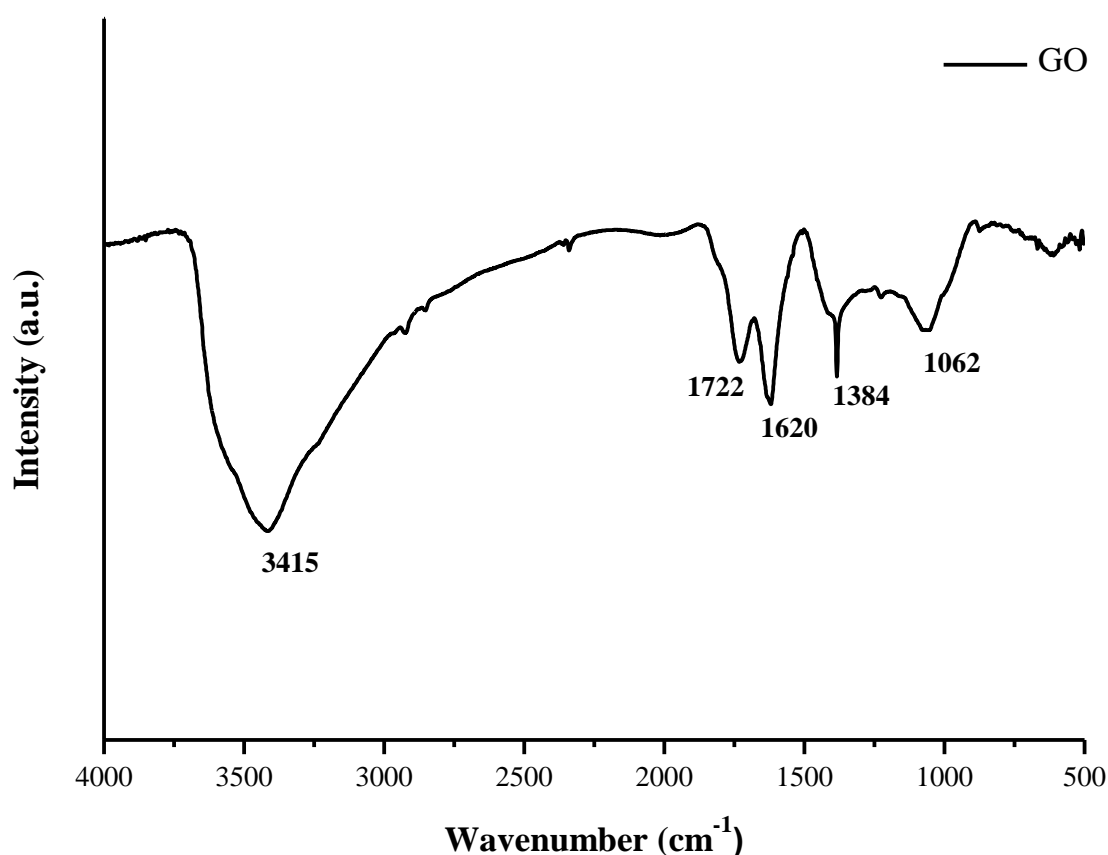
Σχήμα 5.4: Συγκριτικό Φάσμα Raman των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO.

Σε σύγκριση με το φάσμα Raman του GO (Σχήμα 5.3), παρατηρείται η μετατόπιση των κορυφών D, G και 2D προς χαμηλότερες τιμές κυματαρίθμων (blue shift). Αυτό οφείλεται στην παρουσία των MnFe₂O₄ στην επιφάνεια των φύλλων του GO και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών. Παράλληλα, η κορυφή 2D των νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος σε σχέση με την αντίστοιχη του GO. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη λιγότερων φύλλων GO, που πιθανόν οφείλεται στην ανάπτυξη νανοςωματιδίων MnFe₂O₄ μεταξύ των επιπέδων του. Τέλος, ο λόγος I_D/I_G στα νανοϋβριδικά υλικά MnFe₂O₄-GO παρουσιάζει μια μικρή αύξηση σε σύγκριση με τον αντίστοιχο του GO. Επομένως, θεωρείται ελάχιστη η αλλοίωση του γραφιτικού πλέγματος κατά τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών.

5.3 Μετρήσεις FT-IR

5.3.1 Μέτρηση FT-IR για το GO

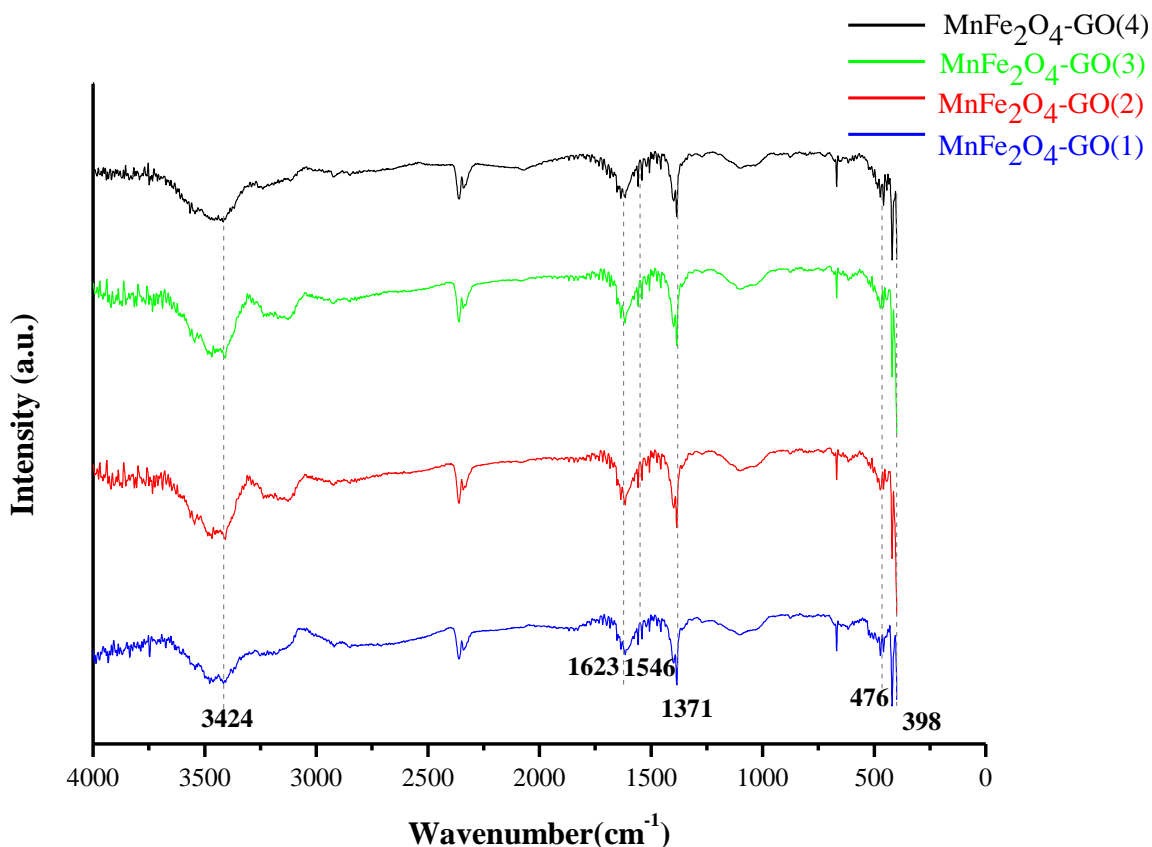
Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR του GO. Όπως παρατηρείται, η εμφάνιση μίας ευρείας κορυφής στα 3415 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O–H των υδροξυλ-ομάδων. Επιπλέον, οι κορυφές που παρατηρούνται σε τιμές κυματαρίθμων 1722 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} και 1384 cm^{-1} αντιστοιχούν στους δεσμούς C=O των καρβοξυλ- και καρβονυλ- ομάδων της επιφάνειας του GO, στη δόνηση τάσης των δεσμών C=C των γραφιτικών περιοχών του και στους δεσμούς C–O–C, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή στα 1062 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C–OH.¹⁰⁹



Σχήμα 5.5: Φάσμα FT-IR του οξειδίου του γραφενίου.

5.3.2 Μέτρηση FT-IR για τα νανοϋβριδικά υλικά MnFe₂O₄-GO

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO. Αρχικά, σε όλα τα δείγματα παρουσιάζεται μια ευρεία κορυφή στα 3424 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης των δεσμών O–H των υδροξυλομάδων. Επίσης, οι κορυφές που εμφανίζονται σε τιμές κυματαρίθμων 1623 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} και 1371 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C = C, C = O και C–O–C, αντίστοιχα.^{109,111} Η παρουσία του φερριτή στην επιφάνεια του GO επιβεβαιώνεται από την παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του MnFe₂O₄ σε τιμές κυματαρίθμων 476 cm^{-1} και 398 cm^{-1} . Αυτές οι κορυφές χαρακτηρίζουν τη δόνηση τάσης των δεσμών Fe²⁺-O και Mn²⁺-O που σχηματίζονται στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις της κυβικής σπινελικής δομής του φερριτή, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.6: Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων MnFe₂O₄-GO.

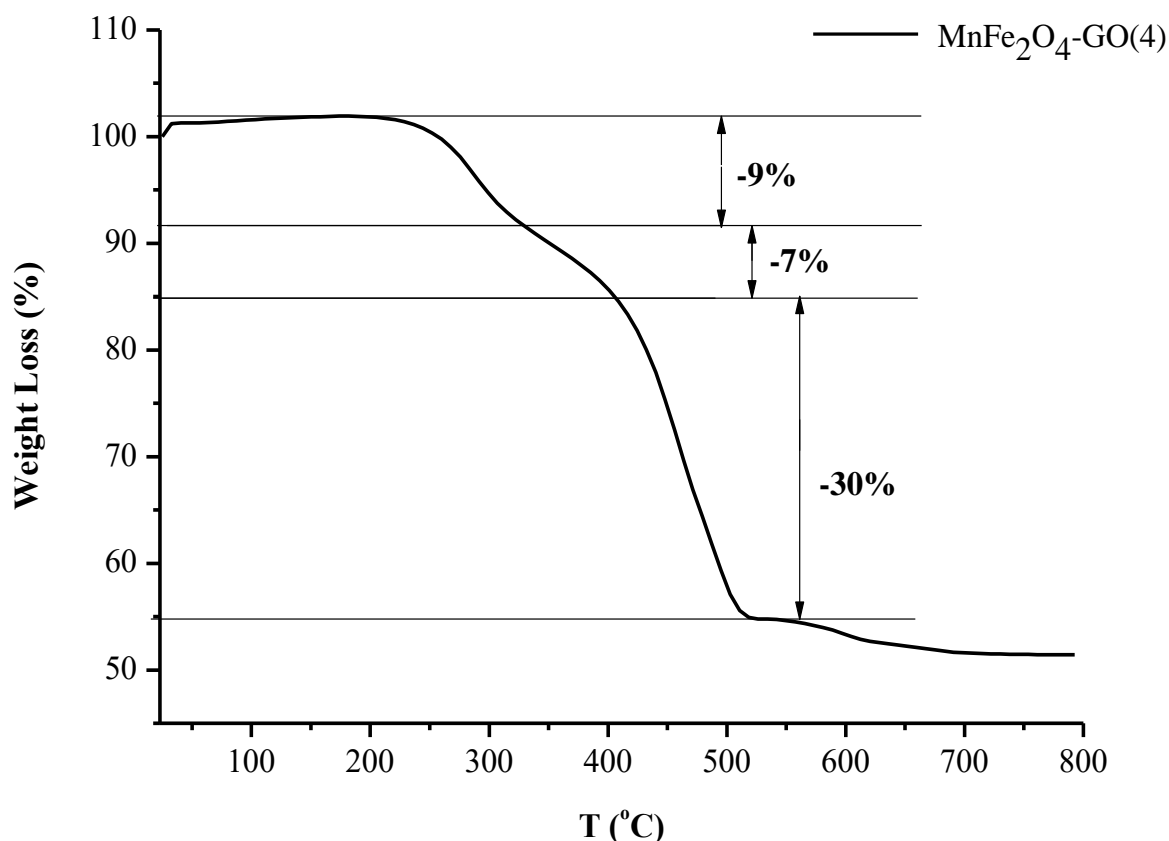
Συγκρίνοντας τα φάσματα FT-IR του GO και των νανοϋβριδικών υλικών του παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Μία από αυτές τις διαφορές είναι η εμφάνιση των δύο νέων κορυφών σε χαμηλές τιμές κυματαρίθμων (476 cm⁻¹ και 398 cm⁻¹), οι οποίες οφείλονται στους δεσμούς μετάλλων-οξυγόνου λόγω του σχηματισμού του MnFe₂O₄.^{109,111} Επιπρόσθετα, μπορεί να παρατηρηθεί η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των ομάδων -COOH από τα 1722 cm⁻¹ στα 1546 cm⁻¹. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στον σχηματισμό των ομάδων COO⁻ στην επιφάνεια του GO κατά τον σχηματισμό του MnFe₂O₄.^{109,111}

5.4 Μετρήσεις TGA

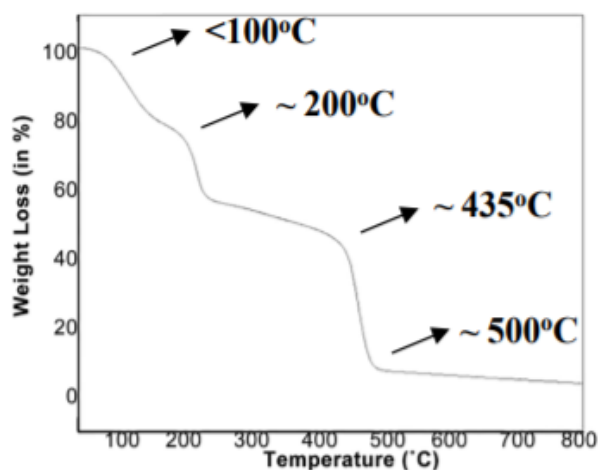
5.4.1 Μέτρηση TGA για τα νανοϋβριδικά υλικά MnFe₂O₄-GO

Στο Σχήμα 5.7 παρατίθεται το θερμογράφημα του νανοϋβριδικού υλικού MnFe₂O₄-GO (4), όπου και μπορεί να παρατηρηθεί ότι μέχρι τους 800 °C όπου διεξήχθη η μέτρηση (υπό ατμόσφαιρα αέρα) καταγράφεται συνολική απώλεια μάζας ίση με 46 %. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας που καταγράφεται μέχρι τους 329 °C είναι περίπου ίση με 9 % και οφείλεται στην απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού και εγκλωβισμένων μορίων διαλύτη. Στη συνέχεια, εντοπίζεται απώλεια μάζας ίση με 7% σε εύρος θερμοκρασιών από 329 °C έως 407 °C. Η απώλεια αυτή αποδίδεται στην απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειας του GO. Τέλος, παρατηρείται μία απώλεια μάζας 30 % σε θερμοκρασίες από 407 °C έως 517 °C, η οποία οφείλεται στην αποδόμηση του σκελετού του

GO. Το τελικό ποσοστό βάρους του νανοϋβριδικού υλικού $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ (4) που παραμένει, το οποίο είναι ίσο με 54 %, αποδίδεται στα νανοσωματίδια MnFe_2O_4 .¹¹²



Σχήμα 5.7: Θερμογράφημα του δείγματος $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ (4).



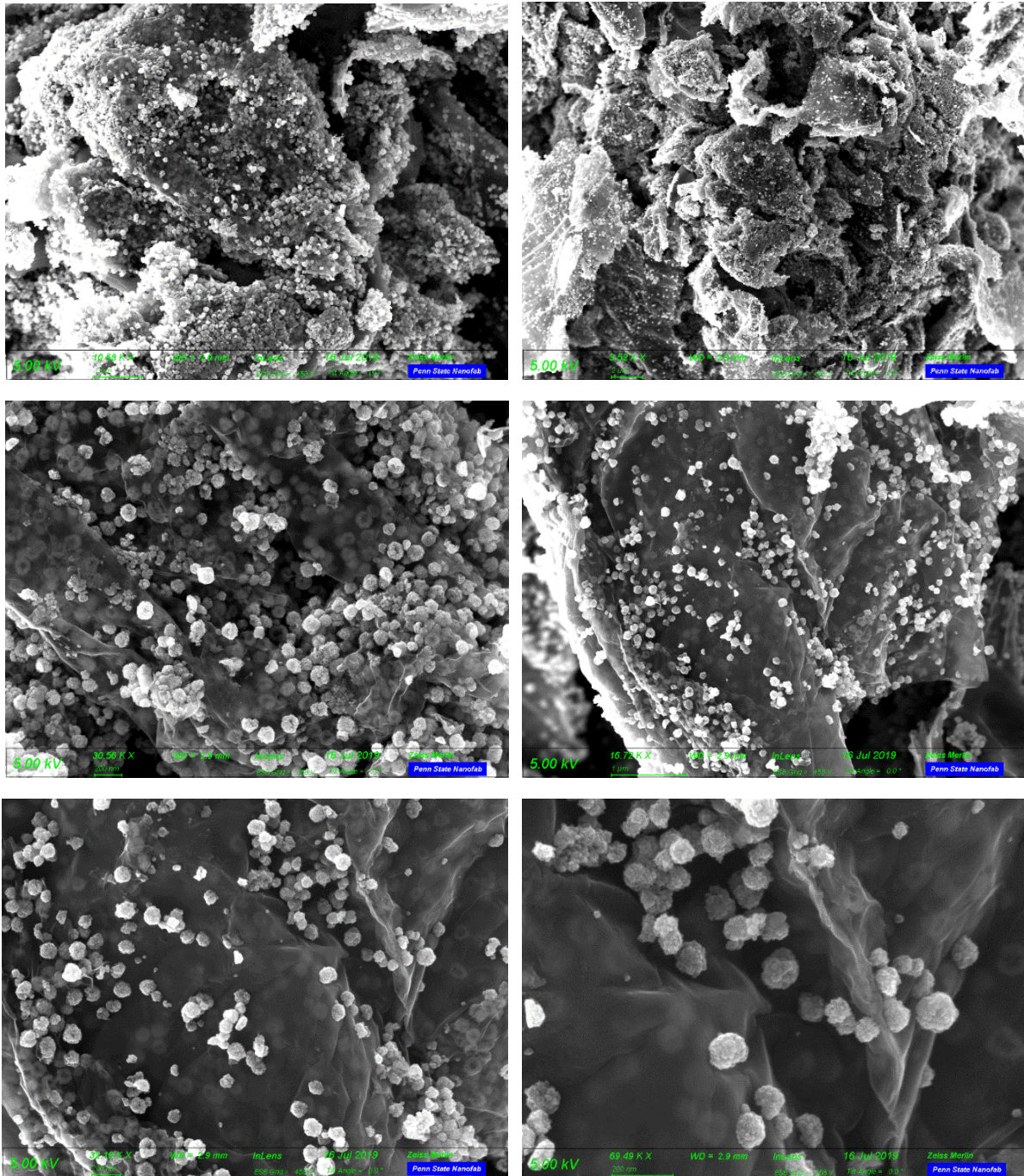
Σχήμα 5.8: Θερμογράφημα του GO.¹¹³

Συγκρίνοντας το θερμογράφημα του νανοϋβριδικού υλικού $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ (4) με ένα τυπικό θερμογράφημα GO (Σχήμα 5.8), παρατηρούνται μεγαλύτερες απώλειες βάρους στο τελευταίο για χαμηλές θερμοκρασίες. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.8 η απομάκρυνση των προσροφημένων μορίων νερού του GO λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία έως 100 °C, ενώ η απομάκρυνση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων πραγματοποιείται σε θερμοκρασία από 100 °C έως 435 °C και αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους περίπου 40 %. Τέλος, η

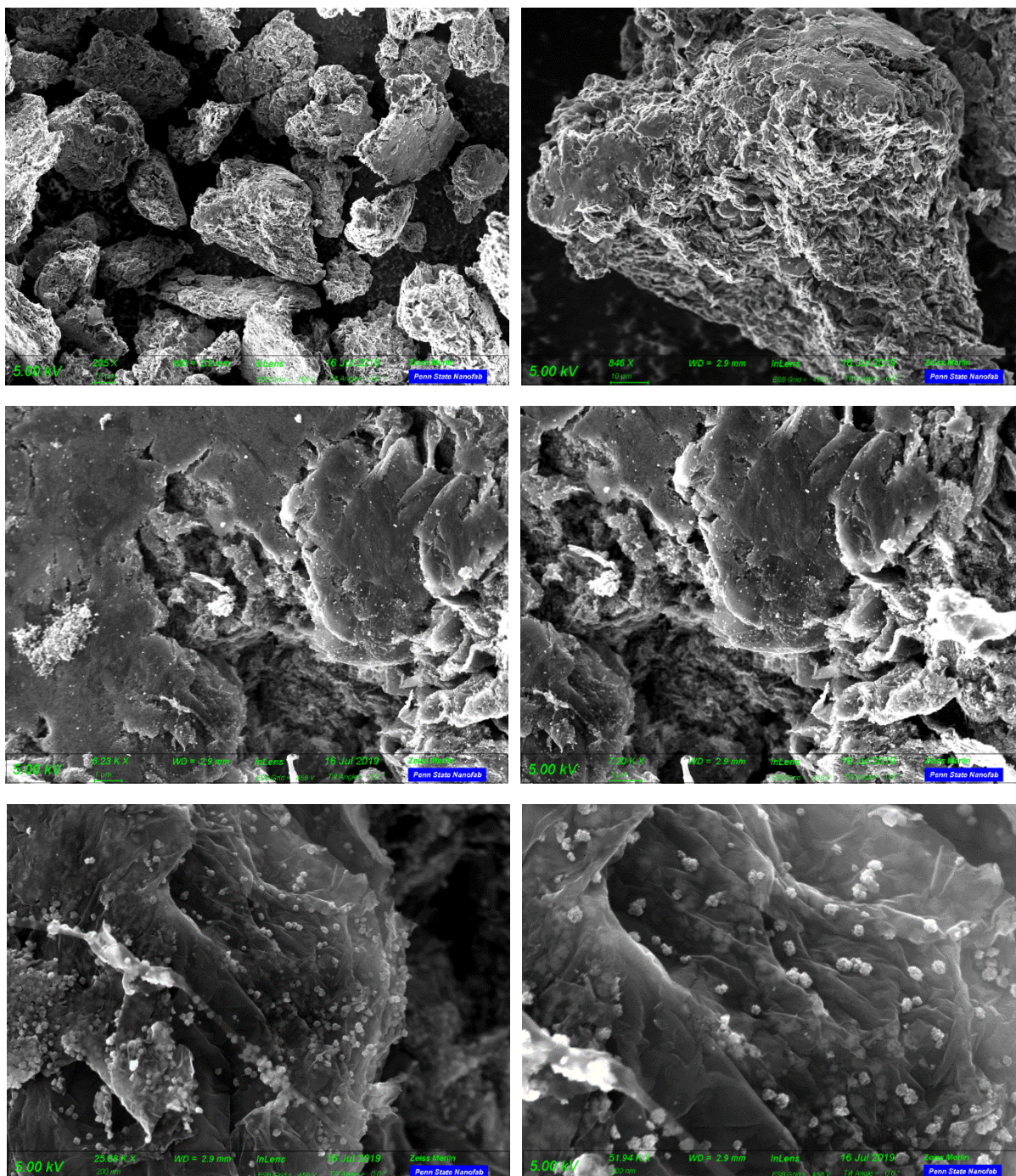
αποδόμηση του σκελετού του GO πραγματοποιείται σε θερμοκρασία εύρους 435-500 °C με απώλεια βάρους περίπου 35 %.¹¹³ Συνεπώς, η προσθήκη νανοσωματιδίων MnFe₂O₄ στην επιφάνεια του GO βελτιώνει τη θερμική συμπεριφορά του.

5.5 Μετρήσεις SEM

Ακολούθως, παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO (2) και MnFe₂O₄-GO(4).



Εικόνα 5.1: Εικόνες SEM του νανοϋβριδικού υλικού MnFe₂O₄-GO (2) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



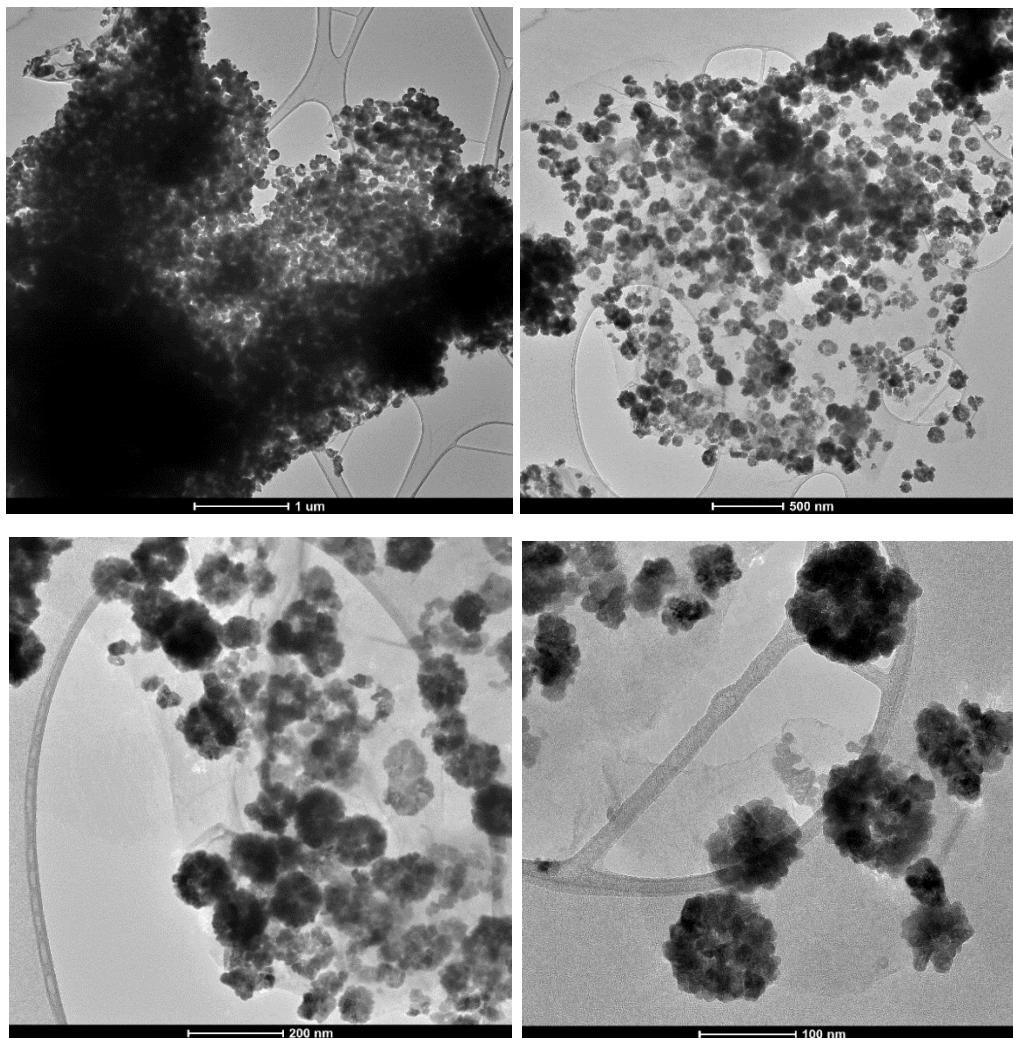
Εικόνα 5.2: Εικόνες SEM του νανοϋβριδικού υλικού $MnFe_2O_4-GO$ (4) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

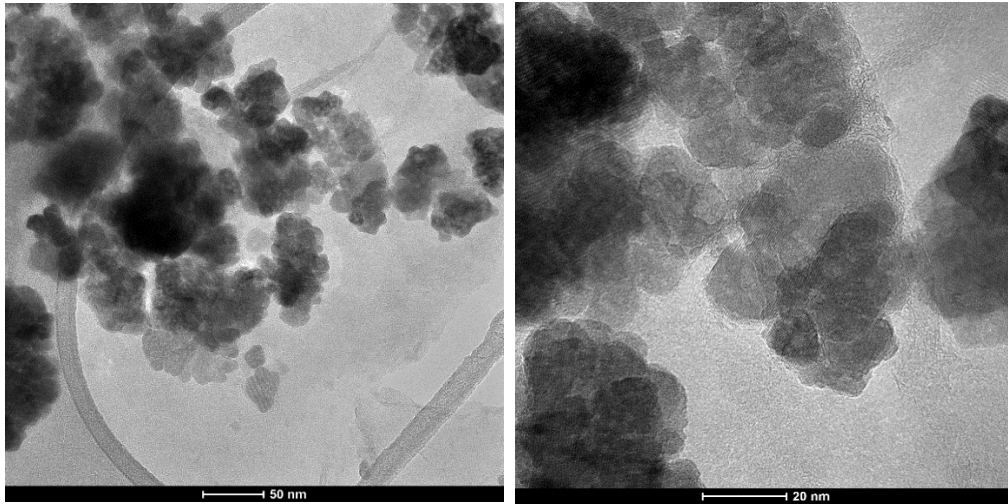
Από τις παραπάνω εικόνες SEM επιβεβαιώνεται ο επιτυχής σχηματισμός των νανოსωματιδίων $MnFe_2O_4$ στην επιφάνεια του GO αλλά και μεταξύ των φύλλων του. Γενικά, παρατηρείται μία ομοιόμορφη κατανομή των φερριτικών δομών πάνω στα φύλλα του GO. Ακόμη, διαπιστώνεται ότι και στα δύο δείγματα το σχήμα των νανოსωματιδίων είναι σφαιρικό, ενώ το μέγεθός τους κυμαίνεται από 20 έως 100 nm. Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM των δειγμάτων $MnFe_2O_4-GO$ (2) και $MnFe_2O_4-GO$ (4), η διαφορά που παρατηρείται έγκειται στο ποσοστό των νανοςωματιδίων φερριτίτη που έχουν σχηματιστεί. Όπως ήταν αναμενόμενο, το $MnFe_2O_4-GO$ (2) εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό νανοςωματιδίων σε σχέση με το $MnFe_2O_4-GO$ (4), καθώς οι ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

και $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή του ήταν τριπλάσιες σε σύγκριση με το τελευταίο.

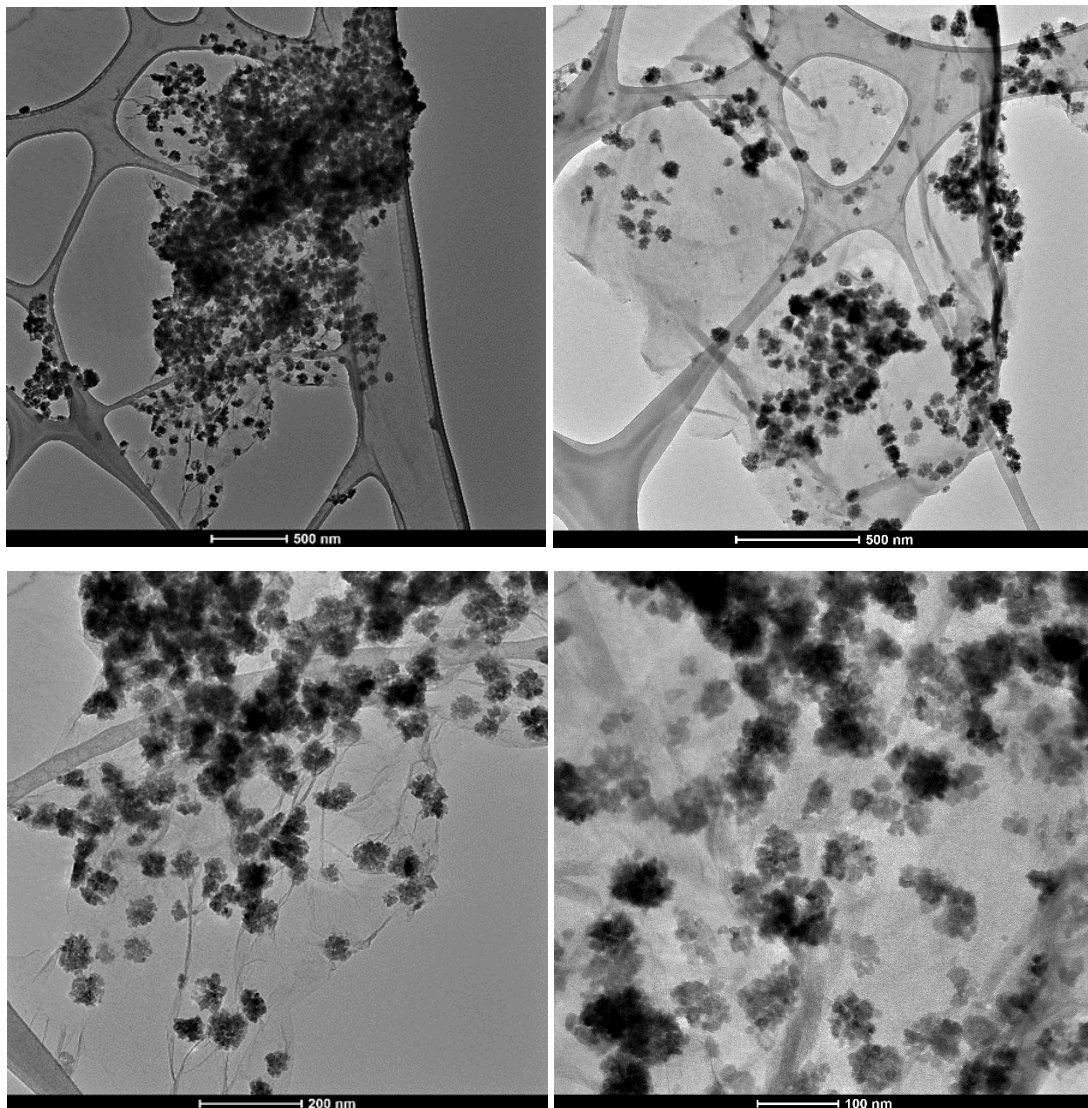
5.6 Μετρήσεις TEM

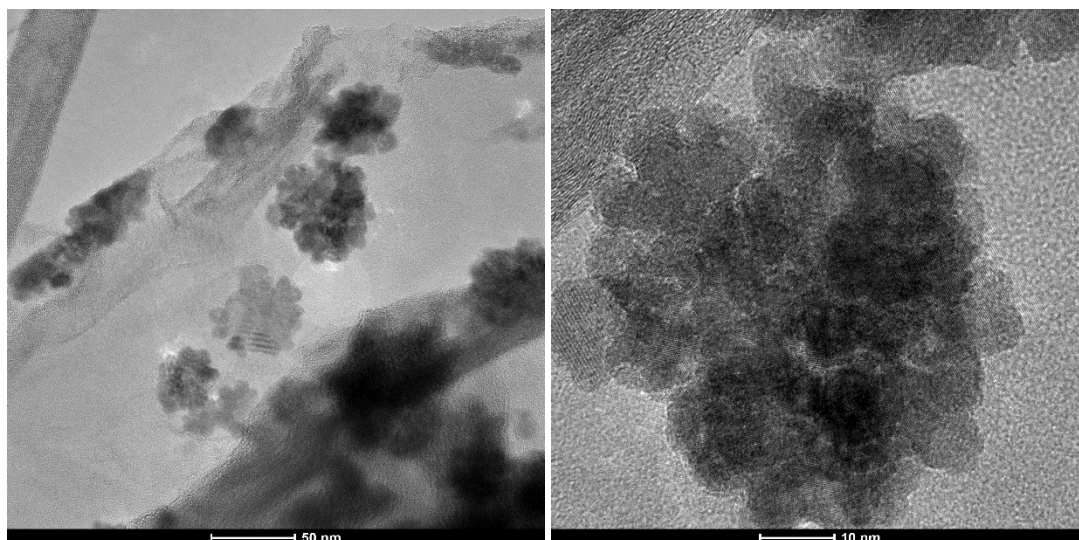
Ακολούθως, παρουσιάζονται οι εικόνες TEM των νανοϋβριδικών υλικών $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ (2) και $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ (4) καθώς και οι αναλύσεις TEM-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) αυτών με σκοπό τη ποσοτική στοιχειακή τους ανάλυση.



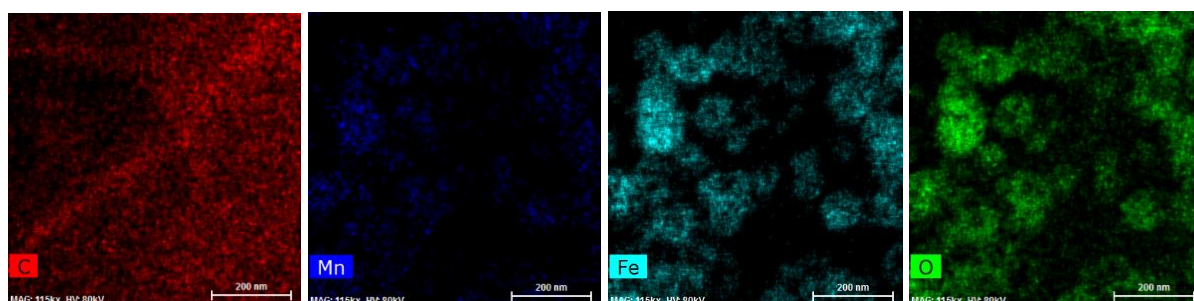
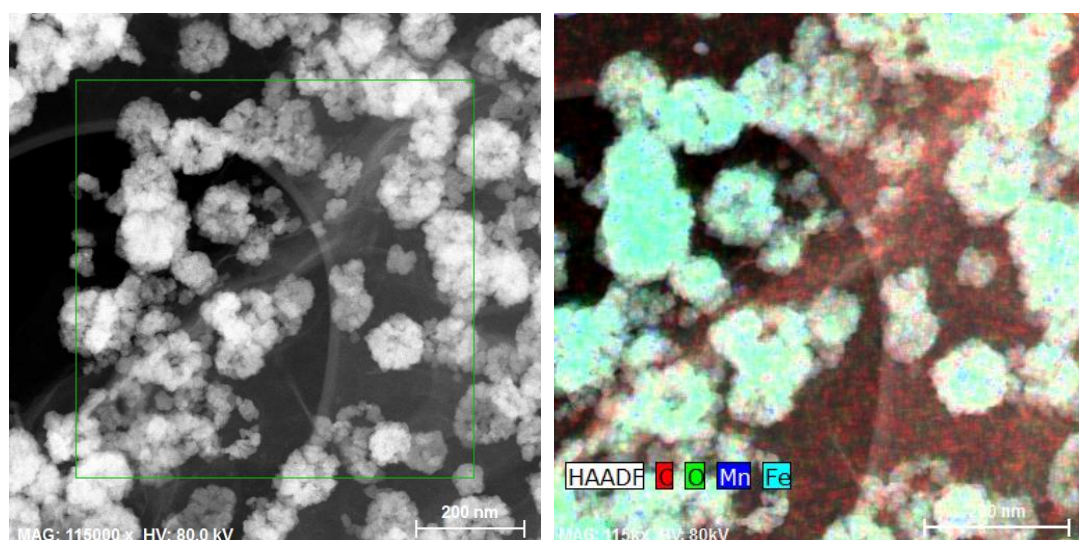


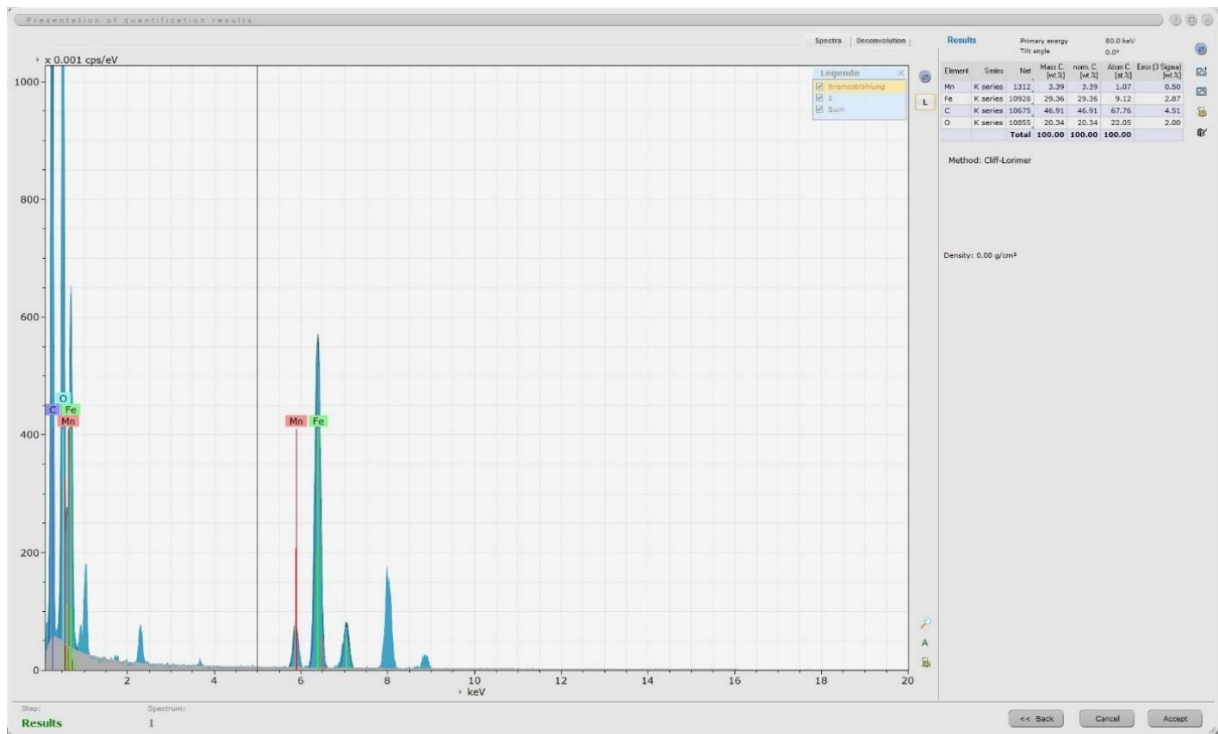
Εικόνα 5.3: Εικόνες TEM του νανοϋβριδικού υλικού MnFe₂O₄-GO (2) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



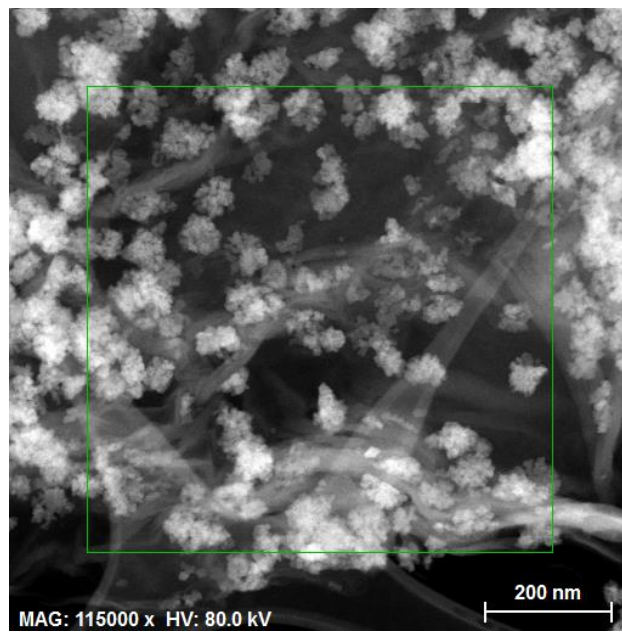


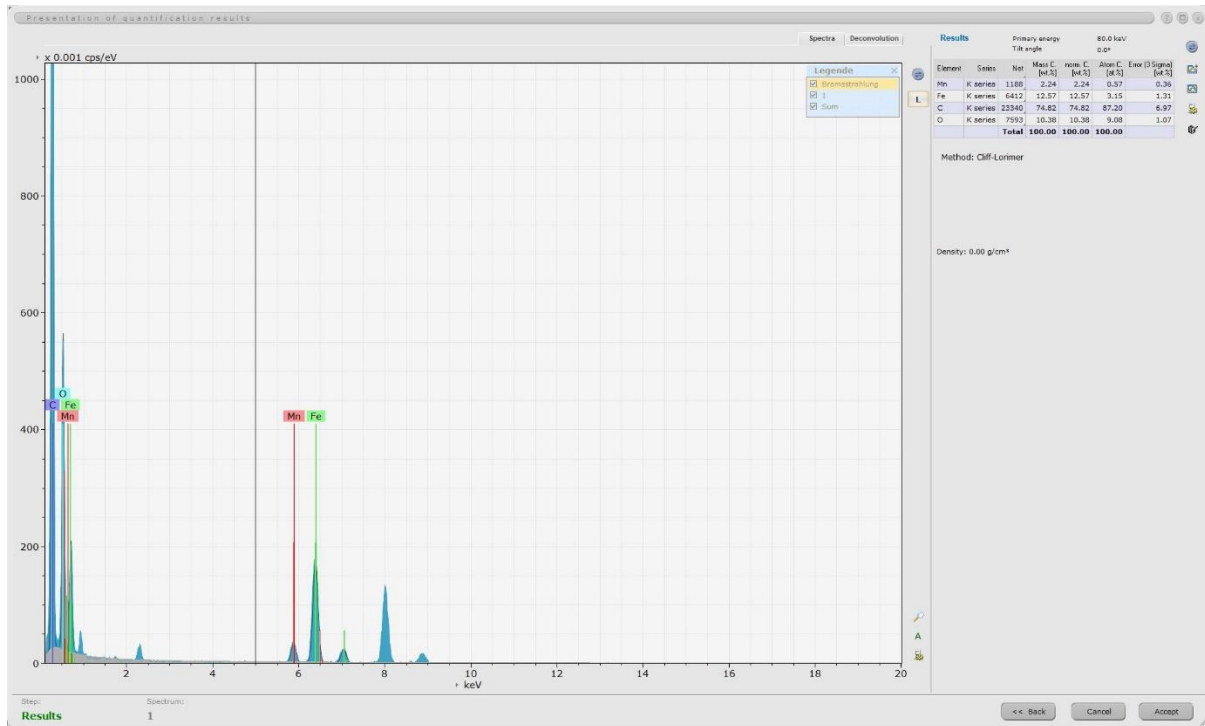
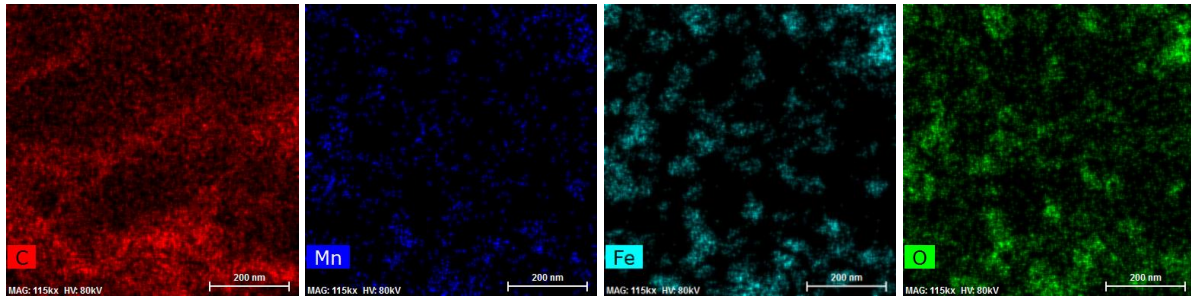
Εικόνα 5.4: Εικόνες TEM του νανοϋβριδικού υλικού $MnFe_2O_4$ -GO (4) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.





Εικόνα 5.5: Ανάλυση TEM-EDS του δείγματος MnFe₂O₄-GO (2).





Εικόνα 5.6: Ανάλυση TEM-EDS του δείγματος $MnFe_2O_4$ -GO (4).

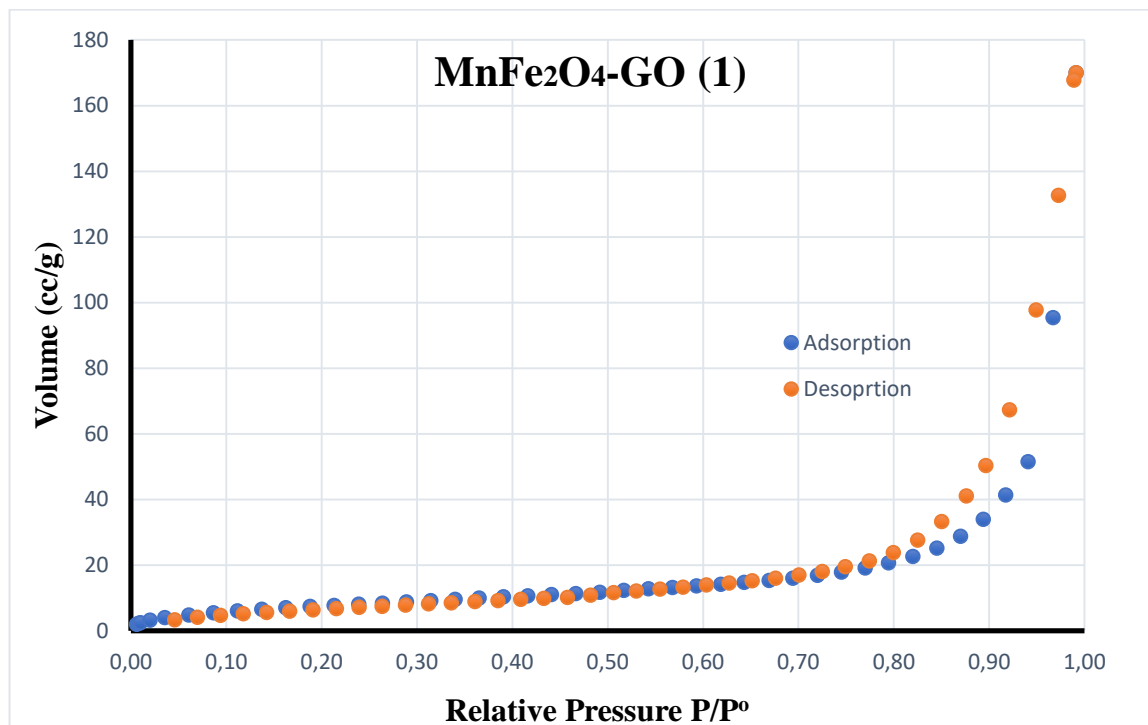
Από τις εικόνες TEM των δειγμάτων $MnFe_2O_4$ -GO (2) και $MnFe_2O_4$ -GO (4), διαπιστώνεται ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων $MnFe_2O_4$ στην επιφάνεια του GO. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται σφαιρικού μεγέθους νανοσωματίδια καθώς και συσσωματώματα αυτών.

Η παρουσία των νανοσωματιδίων $MnFe_2O_4$ στην επιφάνεια του GO επιβεβαιώνεται, επίσης, από τις αναλύσεις TEM-EDS όπου και παρατηρούνται τα στοιχεία Mn και Fe στα υπό ανάλυση δείγματα. Επίσης, στη στοιχειακή χαρτογράφηση των δύο δειγμάτων παρατηρούνται υψηλά ποσοστά C λόγω των φύλλων GO, καθώς και υψηλά ποσοστά O τόσο λόγω των φύλλων GO, όσο και λόγω των φερριτών. Συγκρίνοντας τα ποσοστά Mn και Fe των δύο δειγμάτων, το $MnFe_2O_4$ -GO (2) εμφανίζει υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με το $MnFe_2O_4$ -GO (4), λόγω της χρήσης μεγαλύτερων ποσοτήτων $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ κατά τη σύνθεσή του.

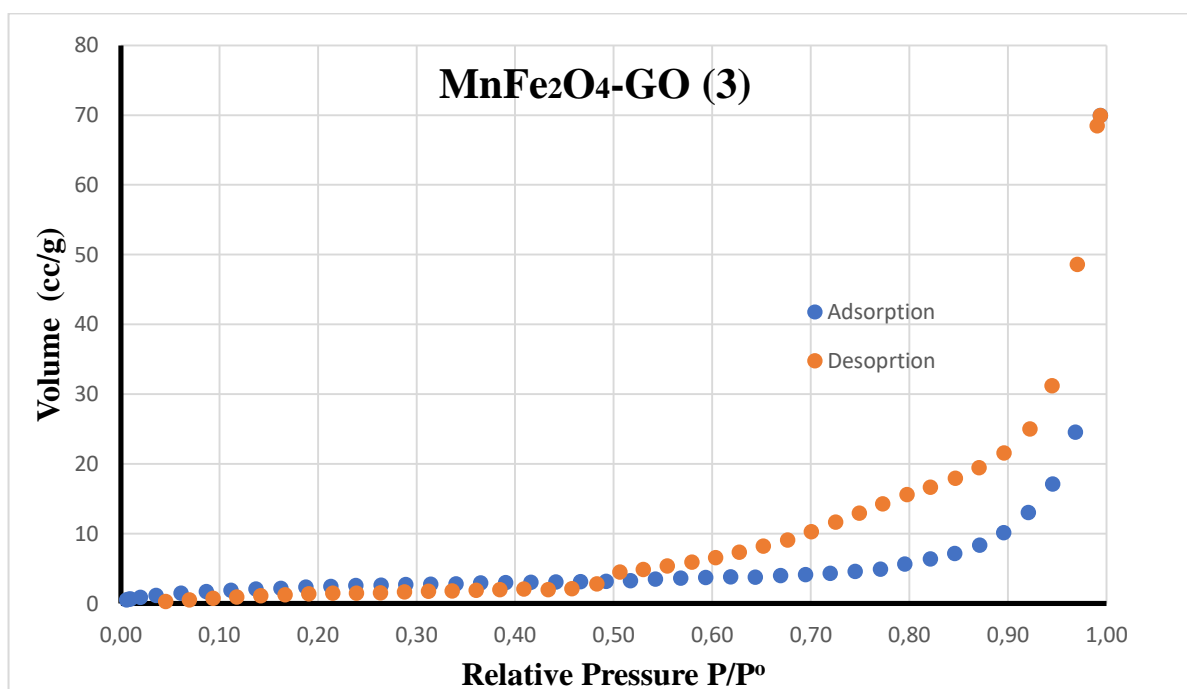
5.7 Μετρήσεις Ποροσιμετρίας Αζώτου

Ακολούθως παρατίθενται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα $MnFe_2O_4$ -GO (1) και $MnFe_2O_4$ -GO (3), αντίστοιχα.

Όπως παρατηρείται, στο Σχήμα 5.9 και το Σχήμα 5.10, φαίνεται ότι τα δύο δείγματα ανήκουν στην κατηγορία ισόθερμων Τύπου V, οι οποίες ενδεικνύουν ύπαρξη και μεσοπόρων, ενώ η πλήρωση των πόρων λαμβάνει χώρα σε υψηλές τιμές P/P^0 .



Σχήμα 5.9: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος MnFe₂O₄-GO (1).



Σχήμα 5.10: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος MnFe₂O₄-GO (3).

Τέλος, με τη χρήση της της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET) υπολογίστηκαν οι τιμές της ειδικής επιφάνειας κάθε δείγματος. Για το δείγμα MnFe₂O₄-GO (1) η ειδική

επιφάνεια είναι ίση με 28,829 m²/g, ενώ για το δείγμα MnFe₂O₄-GO (3) ίση με 9,566 m²/g. Το δείγμα το οποίο περιέχει την μεγαλύτερη ποσότητα φερριτών παρουσιάζει υψηλότερη ειδική επιφάνεια. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα νανοσωματίδια MnFe₂O₄, τα οποία είναι πορώδη υλικά, αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων του GO με αποτέλεσμα να δημιουργούν κενά στον χώρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

6.1 Συμπεράσματα

- Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO. Πιο συγκεκριμένα, έλαβε χώρα η σύνθεση δειγμάτων MnFe₂O₄-GO μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και MnCl₂·4H₂O. Με τον τρόπο αυτό μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας αυτών στα τελικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοϋβριδικών υλικών. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: XRD, FT-IR, microRaman, TGA, SEM, TEM και ποροσιμετρία αζώτου.
- Μέσω της μεθόδου XRD επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων φερρίτη στην επιφάνεια του GO. Πιο αναλυτικά, παρατηρήθηκε η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών περίθλασης MnFe₂O₄, οι οποίες έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Ακόμη, η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του επιπέδου (001) του GO απουσιάζει από τα φάσματα XRD όλων των νανοϋβριδικών υλικών MnFe₂O₄-GO. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων MnFe₂O₄ μεταξύ των επιπέδων του GO και την κατ' επέκταση περαιτέρω αποφλοίωση του τελευταίου. Επιπλέον, μέσω της εξίσωσης Debye-Scherrer υπολογίστηκε η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών όλων των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων MnFe₂O₄ επηρεάζεται από την ποσότητα των πρόδρομων ενώσεων FeCl₃·6H₂O και MnCl₂·4H₂O. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μία τάση μείωσης του μεγέθους των

νανοκρυσταλλιτών με τη μείωση της ποσότητας των πρόδρομων ενώσεων. Ωστόσο, η κρυσταλλική δομή των φερριτών δεν επηρεάστηκε.

- Μέσω της μεθόδου FT-IR πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των φερριτικών δομών στην επιφάνεια του GO. Συγκρίνοντας τα φάσματα FT-IR του GO και των νανοϋβριδικών υλικών παρατηρήθηκαν αρκετές μεταβολές. Η σημαντικότερη είναι η παρουσία δύο νέων κορυφών σε τιμές 476 cm^{-1} και 398 cm^{-1} , οι οποίες αντιστοιχούν στους δεσμούς μετάλλων-οξυγόνου λόγω του σχηματισμού του MnFe_2O_4 . Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι όλες οι συνθέσεις που έλαβαν χώρα μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου ήταν επιτυχείς.
- Σε όλα τα φάσματα Raman των νανοϋβριδικών υλικών MnFe_2O_4 -GO παρατηρήθηκε η μετατόπιση της κορυφής 2D προς χαμηλότερες τιμές κυματαρίθμων σε σχέση με την αντίστοιχη του GO. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη λιγότερων φύλλων GO. Συνεπώς, η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία ένδειξη σχηματισμού φερριτικών δομών μεταξύ των φύλλων του. Παρατηρήθηκε, επιπλέον, μια κορυφή στην τιμή 622 cm^{-1} στο δείγμα με τη μεγαλύτερη ποσότητα φερρίτη, η οποία αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια MnFe_2O_4 επιβεβαιώνοντας τον σχηματισμό τους. Η ένταση της κορυφής αυτής μειώνεται με την μείωση των πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών.
- Από την θερμική ανάλυση TGA εξάγεται το συμπέρασμα πως το νανοϋβριδικό υλικό MnFe_2O_4 -GO (4) εμφανίζει αυξημένη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με το GO, καθώς η διάσπαση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Μια επιπλέον απόδειξη της ύπαρξης νανοσωματιδίων MnFe_2O_4 στην επιφάνεια του GO αποτελούν και οι εικόνες SEM και TEM. Όπως παρατηρήθηκε, τα νανοσωματίδια MnFe_2O_4 έχουν σφαιρικό σχήμα και σχηματίζουν συσσωματώματα. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων κυμαίνεται στο εύρος 20-100 nm.
- Οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης αζώτου των νανοϋβριδικών υλικών MnFe_2O_4 -GO (1) και MnFe_2O_4 -GO (3) ανήκουν στην κατηγορία των ισόθερμων Τύπου V. Επίσης, μέσω της μεθόδου BET υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια των παραπάνω δειγμάτων. Διαπιστώθηκε ότι το νανοϋβριδικό υλικό MnFe_2O_4 -GO (1) παρουσιάζει υψηλότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με το MnFe_2O_4 -GO (3) λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας φερριτών που περιέχει, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών χώρων.

6.2 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Ακολούθως παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντική εργασία, οι οποίες θα μπορούσαν να στηριχθούν στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

- Μελέτη της επίδρασης διαφόρων συνθηκών της διαλυτοθερμικής μεθόδου στα χαρακτηριστικά των παραγόμενων νανοϋβριδικών υλικών MnFe_2O_4 -GO. Οι συνθήκες αυτές μπορεί να είναι η αρχική ποσότητα του GO, οι ποσότητες των ενώσεων PEG και NaAc, η ποσότητα του διαλύτη (αιθυλενογλυκόλη) ή η χρήση διαφορετικού διαλύτη, ο χρόνος της αντίδρασης, η θερμοκρασία κ.α.
- Περαιτέρω τροποποίηση των τελικών νανοϋβριδικών υλικών με άλλες ενώσεις (π.χ. κυκλοδεξτρίνες) και μελέτη των ιδιοτήτων των σχηματιζόμενων υλικών, με σκοπό την αξιοποίησή τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές (π.χ. προσρόφηση οργανικών ρύπων από το νερό).

- Μελέτη της ικανότητας των παραγόμενων νανοϋβριδικών υλικών $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ να προσροφούν οργανικές χρωστικές ή βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα.
- Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών GO και άλλων φερριτικών δομών (π.χ. CoFe_2O_4) και σύγκριση των ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα νανοϋβριδικά υλικά $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$.
- Μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ στις ιδιότητές τους.
- Μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ με επιπλέον μεθόδους χαρακτηρισμού μεταξύ των οποίων η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), η δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic light scattering, DLS), κ.α.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. McMurry, J. Δομή και δεσμοί. in *Οργανική Χημεία I* 1–45 (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2010).
2. Λιοδάκης, Σ. Κβαντομηχανική αντίληψη για τον ομοιοπολικό δεσμό-Θεωρία δεσμού σθένους. in *Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία I* 338–350 (Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου Α.Ε., 2003).
3. Κονσολάκης, Μ. Υβριδισμός. in *Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές* 169–198 (Aenaos publ., 2008).
4. Burchell, T. D. Structure and Bonding in Carbon Materials. in *Carbon Materials for Advanced Technologies* 1–3 (Elsevier, 1999).
5. Παγώνα, Γ. Διατριβή: Νανοδομημένα υλικά με βάση τον άνθρακα. (Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009).
6. Καστάνης, Δ. Παρασκευή και χαρακτηρισμός ενισχυτικών νανοδομών και πολυμερών συνθέτων υλικών βασισμένων στους νανοσωλήνες άνθρακα. (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008).
7. Diamanti, E. Διατριβή: Νέα νανοπορώδη υλικά με βάση το γραφένιο: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων. (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2014).

8. Chung, D. D. L. Review Graphite. *J. Mater. Sci.* **37**, 1475–1489 (2002).
9. Koshino, M. Interlayer screening effect in graphene multilayers with ABA and ABC stacking. *Phys. Rev. B* **81**, 125304 (2010).
10. Pierson, H. O. Structure and Properties of Diamond. in *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications* 244–250 (William Andrew, 2012).
11. Pan, L. S. & Kania, D. R. Passive Diamond Electronic Devices. in *Diamond: Electronic Properties and Applications* 371–373 (Springer Science & Business Media, 2013).
12. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, (1999).
13. Tiwari, S. K. *et al.* Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **41**, 257–317 (2016).
14. Ulloa, E. Fullerenes and their Applications in Science and Technology. (2013).
15. Baughman, et al., R. H. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* **297**, (2002).
16. Jorio, A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Potential Applications of Carbon Nanotubes. in *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* 13–46 (Springer Science & Business Media, 2007).
17. Frank, E., Stuedle, L. M., Ingildeev, D., Spörl, J. M. & Buchmeiser, M. R. Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 5262–5298 (2014).
18. Huang, X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* **2**, 2369–2403 (2009).
19. De Jong, K. P. & Geus, J. W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Utrecht Univ.* **42**, 381–510 (2000).
20. Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Mater. Today* **10**, 20–27 (2007).
21. Wang, J. & Ellsworth, W. (54) GRAPHENE AND GRAPHENEOXIDE. 10

22. Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
23. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. THE RISE OF GRAPHENE. 14
24. Χριστόπουλος, Λ. Αριθμητική Πρόβλεψη Θερμομηχανικής Συμπεριφοράς Γραφενίου. (Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Ελλάδος, 2016).
25. Awan, S. A. *et al.* Transport Conductivity of Graphene at RF and Microwave Frequencies. *2D Mater.* **3**, 015010 (2016).
26. Μίαρης, Α. Μελέτη ιδιοτήτων εκπομπής πεδίου τρισδιάστατων καθόδων Οξειδίου του Γραφενίου. (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014).
27. ΙΩΑΝΝΟΥ, Κ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΔΟΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΥΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΩΝ. (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2016).
28. van der Zande, A. THE STRUCTURE AND MECHANICS OF ATOMICALLY-THIN GRAPHENE MEMBRANES. (Cornell University, 2011).
29. Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **90**, 75–127 (2017).
30. Ovid'ko, I. A. Mechanical Properties of Graphene. *Mech. Prop.* **34**, 1–11 (2013).
31. Vikas, B. Impermeability of graphene and its applications. *Dep. Chem. Eng. Kans. State Univ.* **62**, 1–10 (2013).
32. Li, W. *et al.* Ultrafast All-Optical Graphene Modulator. *Nano Lett.* **14**, 955–959 (2014).
33. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
34. Hao, F., Fang, D. & Xu, Z. Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 041901 (2011).
35. Boukhvalov, D. W. & Katsnelson, M. I. Chemical functionalization of graphene. *ArXiv08095257 Cond-Mat* (2008).

36. de Andres, P. L. & Vergés, J. A. First-principles calculation of the effect of stress on the chemical activity of graphene. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 171915 (2008).
37. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* **53**, 38–49 (2013).
38. Μυστηρίδου, Ε. Υβριδικά υλικά γραφενίου με λειτουργικά πολυμερή. (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2017).
39. Παπαγεωργίου, Γ. Πολυμερή νανοσύνθετα υλικά βασισμένα στο γραφένιο. (Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης).
40. ΜΑΝΩΛΟΥΚΟΥ, Α.-Μ. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ. (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2017).
41. Jung, I., Dikin, D. A., Piner, R. D. & Ruoff, R. S. Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at “Low” Temperatures. *Nano Lett.* **8**, 4283–4287 (2008).
42. Medhekar, N. V., Ramasubramaniam, A., Ruoff, R. S. & Shenoy, V. B. Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties. *ACS Nano* **4**, 2300–2306 (2010).
43. Suk, J. W., Piner, R. D., An, J. & Ruoff, R. S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**, 6557–6564 (2010).
44. Jung, J. H., Cheon, D. S., Liu, F., Lee, K. B. & Seo, T. S. A Graphene Oxide Based Immuno-biosensor for Pathogen Detection. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 5708–5711 (2010).
45. Song, J., Wang, X. & Chang, C.-T. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Hindawi Publ. Corp.* **2014**, 6 pages (2014).
46. Renteria, J. D. *et al.* Anisotropy of Thermal Conductivity of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films Annealed at High Temperature. **28** (2015).
47. Mu, X., Wu, X., Zhang, T., Go, D. B. & Luo, T. Thermal Transport in Graphene Oxide – From Ballistic Extreme to Amorphous Limit. *Sci. Rep.* **4**, 3909 (2015).

48. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, (2009).
49. Pei, S. & Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Elsevier* 3210–3228 (2011).
50. Καραμπάτσος, Δ. Α. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετου υλικού από οξείδιο του γραφενίου και μαγνητίτη. (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014).
51. Perreault, F., Fonseca de Faria, A. & Elimelech, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 5861–5896 (2015).
52. Chabot, V. *et al.* A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1564 (2014).
53. Chung, C. *et al.* Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2211–2224 (2013).
54. Chen, J., Yao, B., Li, C. & Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Elsevier* **64**, 225–229 (2013).
55. Γαλατά, Ε. Ανάπτυξη και μελέτη σύνθετων μεμβρανών νανοδομών άνθρακα για διαχωρισμούς αερίων. (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2015).
56. ΝΤΑΣΙΩΤΗΣ, Δ. Χαρακτηρισμός προηγμένων υλικών με χρήση ακτίνων - Χ (Advanced materials X-ray characterization). (Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, 2019).
57. Kosanovic, T. Ηλεκτρολυτική παρασκευή και χαρακτηρισμός σεληνιδίων του ψευδαργύρου και του καδμίου. (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015).
58. Perumbilavil, S., Sankar, P., Priya Rose, T. & Philip, R. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 051104 (2015).
59. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* **53**, 38–49 (2013).
60. ΓΚΕΡΜΠΟΥΡΑ, Σ. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ. (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2018).

61. ΚΑΛΟΝΑΚΗΣ, Κ. Γ. ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΣΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN. (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2017).
62. Dimiev, A. M. & Eigler, S. Raman Spectroscopy. in *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications* 100–109 (John Wiley & Sons, 2016).
63. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ. Υπέρυθρη Φασματομετρία (Infrared Spectromerty. IR). in *Φασματομετρικές Μέθοδοι Γ' Έκδοση* 321–338 (Εκδόσεις Συμμετρία, 2012).
64. Rattana, T. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Elsevier* **32**, 759 – 764 (2011).
65. Λιοδάκης, Σ. Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης. in *Αναλυτική Χημεία* 346–349 (Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2001).
66. Wojtoniszak, M. *et al.* Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **89**, 79–85 (2012).
67. Zianni, A.-M. Η επεξεργασία του χαλκού και του σιδήρου και τα μεταλλικά αντικείμενα της Υστέρας Εποχής του Χαλκού και του Σιδήρου στην Νότιον Ελλάδα. (Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2012).
68. Stathokostoroulos, D. Ανάπτυξη επικαλύψεων με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών στερεάς κλίνης για θερμοηλεκτρικές και αντιδιαβρωτικές εφαρμογές. (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2019).
69. Dikin, D. A. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **448**, 457–460 (2007).
70. Ανδρικήκη, Σ. Φασματοσκοπικός έλεγχος αποδέσμευσης (νανο)υλικών ενσωματωμένων σε βιοπολυμερή. (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013).
71. Lee, H. C. *et al.* Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Adv.* **7**, 15644–15693 (2017).

72. Sing, K. S. W. *et al.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (eds. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. & Weitkamp, J.) *hetcat0065* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0065
73. Kickelbick, G. Hybrid Materials – Past, Present and Future. *Hybrid Mater.* **1**, (2014).
74. Gómez-Romero, P. & Sanchez, C. Hybrid Materials. Types and Classifications. in *Functional Hybrid Materials 4–7* (John Wiley & Sons, 2006).
75. Khan, M. *et al.* Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *J. Mater. Chem. A* **3**, 18753–18808 (2015).
76. Upadhyay, R. K., Soin, N. & Roy, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *RSC Adv* **4**, 3823–3851 (2014).
77. Valenzuela, R. Novel Applications of Ferrites. *Hindawi Publ. Corp.* **2012**, 9 pages (2011).
78. JĘDRZEJEWSKA, A., SIBERA, D., PEŁECH, R. & NARKIEWICZ, U. NANOCOMPOSITES GRAPHENE/CoFe₂O₄ AND GRAPHENE/NiFe₂O₄ – PREPARATION AND CHARACTERIZATION. *Arch Met. Mater* **64**, 103–112 (2019).
79. Peng, E. *et al.* Synthesis of Manganese Ferrite/Graphene Oxide Nanocomposites for Biomedical Applications. *Small* **8**, 3620–3630 (2012).
80. Huong, P. T. L. *et al.* Application of Graphene Oxide-MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids as Magnetically Separable Adsorbent for Highly Efficient Removal of Arsenic from Water. *J. Electron. Mater.* **45**, 2372–2380 (2016).
81. Jana, A., Scheer, E. & Polarz, S. Synthesis of graphene–transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 688–714 (2017).
82. Anasori, B., Beidaghi, M. & Gogotsi, Y. Graphene – transition metal oxide hybrid materials. *Mater. Today* **17**, 253–254 (2014).
83. Χρόνης, Α. Γ. Υπολογιστική μελέτη μεταλλικών νανοσωματιδίων. (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2018).

84. Sun, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **298**, 2176–2179 (2002).
85. Giannousi, K.-K. Νανοσωματίδια χαλκού κατάλληλα για βιολογικές εφαρμογές. (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκη, 2016).
86. Shen, J. *et al.* Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano Res.* **3**, 339–349 (2010).
87. Lv, R. *et al.* Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets. *Acc. Chem. Res.* **48**, 56–64 (2015).
88. Zhu, Y. *et al.* A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material. *Nat. Commun.* **3**, 1225 (2012).
89. Yu, D. & Dai, L. Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 467–470 (2010).
90. Allaadini, G., Mahmoudi, E., Aminayi, P., Tasirin, S. M. & Mohammad, A. W. Optical investigation of reduced graphene oxide and reduced graphene oxide/CNTs grown via simple CVD method. *Synth. Met.* **220**, 72–77 (2016).
91. ΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ, Β. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΑΣ ΓΕΝΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΜΗΤΡΑΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΩΝ. (Πανεπιστήμιο Πατρών, 2017).
92. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* **52**, 5–25 (2011).
93. Yang, X., Tu, Y., Li, L., Shang, S. & Tao, X. Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1707–1713 (2010).
94. Del Valle, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochem.* **39**, 1033–1046 (2004).
95. ΓΕΩΡΓΙΟΥ, Μ. ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΙΚΡΟΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑ (ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ, ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ) ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΕ ΡΟΗ. (Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1995).

96. Zor, E., Bingol, H., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A. & Ersoz, M. An Electrochemical and Computational Study for Discrimination of Dand L-Cystine by Reduced Graphene Oxide/ β -Cyclodextrin. *R. Soc. Chem.* 1–10 doi:10.1039/c0xx00000x
97. Wang, C. *et al.* β -Cyclodextrin Modified Graphene Oxide-Magnetic Nanocomposite for Targeted Delivery and pH-sensitive Release of Stereoisomeric Anti-cancer Drugs. 12
98. Yoshimura, M. & Byrappa, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *J. Mater. Sci.* **43**, 2085–2103 (2008).
99. Yoshimura, M. Hydrothermal Crystal Growth and Materials Processing. in *CIP To 27–29*
100. Byrappa, K. Hydrothermal Apparatus. in *International School on Crystal Growth of Technologically Important Electronic Materials 277–280* (Allied Publishers, 2003).
101. Wu, Y. *et al.* CTAB-assisted synthesis of novel ultrathin MoSe₂ nanosheets perpendicular to graphene for the adsorption and photodegradation of organic dyes under visible light. *Nanoscale* **8**, 440–450 (2016).
102. EDWARDS, B. T. ADSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY GRAPHENE MODIFIED WITH CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE. in *GRAPHENE MECHANICAL PROPERTIES, POTENTIAL APPLICATIONS AND ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE* 44–45 (nova publishers New York, 2014).
103. Zhang, X. *et al.* Preparation of Fe₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Good Dispersibility for Delivery of Paclitaxel. *J. Nanomater.* **2017**, 1–10 (2017).
104. Bastami, T. R., Entezari, M. H., Hu, Q. H., Hartono, S. B. & Qiao, S. Z. Role of polymeric surfactants on the growth of manganese ferrite nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **210**, 157–165 (2012).
105. Uribe Madrid, S. I., Pal, U. & Sánchez-De Jesús, F. Controlling size and magnetic properties of Fe₃O₄ clusters in solvothermal process. *Adv. Nano Res.* **2**, 187–198 (2014).
106. Köseoğlu, Y. *et al.* Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *J. Alloys Compd.* **462**, 209–213 (2008).

107. Lu, A.-H., Salabas, E. L. & Schuth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew Chem Int Ed* 1222 – 1244 (2007). doi:10.1002/anie.200602866
108. Mohamed, M. M., Ibrahim, I. & Salama, T. M. Rational design of manganese ferrite-graphene hybrid photocatalysts: Efficient water splitting and effective elimination of organic pollutants. *Appl. Catal. Gen.* **524**, 182–191 (2016).
109. Yamaguchi, N. U., Bergamasco, R. & Hamoudi, S. Magnetic MnFe₂O₄-Graphene Hybrid Composite for Efficient Removal of Glyphosate from Water. *Chem. Eng. J.* (2016). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051
110. Kumar, S. *et al.* Graphene Oxide–MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17426–17436 (2014).
111. Yang, Y. *et al.* Graphene oxide/manganese ferrite nanohybrids for magnetic resonance imaging, photothermal therapy and drug delivery. *J. Biomater. Appl.* **30**, 810–822 (2016).
112. Tran, V.-T. & Thao, V. Influence of temperature on structure, morphology, and magnetic property of graphene–MnFe₂O₄ nanocomposites synthesized by a combined hydrothermal/co-precipitation method. *Appl. Phys. A* **124**, (2018).
113. Alam, S. N., Sharma, N. & Kumar, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). *Sci. Res. Publ. Inc* **6**, 1–18 (2017).