



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## Διπλωματική εργασία

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με βάση τις κβαντικές  
τελείες άνθρακα και εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες**

**ΧΡΙΣΤΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Κορδάτος, αναπληρωτής καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020



## **Πρόλογος**

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με βάση τις κβαντικές τελείες άνθρακα και εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες**» εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστήμης (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και 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 της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Αν. Καθ. Κ. Κορδάτο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα και την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη χρονική διάρκεια ολοκλήρωσης της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ Χ. Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών του INN, που με εμπιστεύτηκε και με δέχτηκε στην ερευνητική του ομάδα καθώς και για τη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Α. Σέγκο για την πρακτική βοήθειά του και τις γνώσεις που μου μετέδωσε, όπως και τα υπόλοιπα παιδιά της ερευνητικής ομάδας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Τέλος, με την ολοκλήρωση των σπουδών μου, οφείλω να ευχαριστήσω όλους όσους με στηρίξαν πνευματικά και υλικά καθ' όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου σταδιοδρομίας και ιδιαιτέρως την μητέρα μου, Ερατώ και την αδερφή μου, Ειρήνη για την προσπάθειά τους να αποκτήσω παιδεία.



## **Περιεχόμενα**

Πρόλογος.....	iii
Περιεχόμενα.....	v
Ευρετήριο Διαγραμμάτων .....	vii
Ευρετήριο Εικόνων.....	ix
Περίληψη.....	xi
Abstract.....	xiii

### **Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή**

<b>1.1 Άνθρακας.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....</b>	<b>3</b>
1.2.1 Διαμάντι.....	4
1.2.2 Γραφίτης.....	5
1.2.3 Φουλερένια.....	6
1.2.4 Γραφένιο.....	7
<b>1.3 Κβαντικές τελείες.....</b>	<b>8</b>

### **Κεφάλαιο 2: Κβαντικές Τελείες Άνθρακα**

<b>2.1. Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα.....</b>	<b>10</b>
2.1.1. Μέθοδοι Top-Down.....	10
2.1.2. Μέθοδοι Bottom-Up.....	12
<b>2.2. Δομικός χαρακτηρισμός κβαντικών τελειών άνθρακα.....</b>	<b>14</b>
2.2.1. Φασματοσκοπία Υπεριώδους- Ορατού (UV-Vis) .....	15
2.2.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).....	19
2.2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Ανάλυσης (HR-TEM)..	23
2.2.4. Κατηγοριοποίηση κβαντικών τελειών άνθρακα.....	25
<b>2.3. Φωτοφωταύγεια (PL).....</b>	<b>30</b>
2.3.1. Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL).....	31
2.3.2. Ετεροάτομα και η επίδρασή τους στην κβαντική απόδοση.....	31
2.3.3. Εξάρτηση από την ακτινοβολία διέγερσης.....	34
2.3.4. Παραπροϊόντα της σύνθεσης και η επίδρασή του στο φαινόμενο της φωτοφωταύγειας.....	35
<b>2.4. Εφαρμογές.....</b>	<b>37</b>

### **Κεφάλαιο 3: Σύνθεση και χαρακτηρισμός Κβαντικών Τελειών Άνθρακα**

<b>3.1. Πρόδρομες ουσίες.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2. Σύνθεση.....</b>	<b>40</b>

<b>3.3. Δομικός Χαρακτηρισμός.....</b>	<b>42</b>
3.3.1. Φασματοσκοπία UV-Vis.....	42
3.3.2. Φασματοσκοπία FT-IR.....	44
3.3.3. Μικροσκοπία TEM.....	46
<b>3.4. Φασματοσκοπία PL.....</b>	<b>48</b>
<b>Κεφάλαιο 4: Διαχωρισμός και μελέτη οπτικών ιδιοτήτων</b>	
<b>4.1. Διαχωρισμός κβαντικών τελειών άνθρακα.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2. Χαρακτηρισμός.....</b>	<b>53</b>
<b>4.3. Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων.....</b>	<b>55</b>
4.3.1. Εξάρτηση από την διεγείρουσα ακτινοβολία.....	56
4.3.2. Εξάρτηση από το pH.....	59
4.3.3. Σύγκριση και συμπεράσματα.....	63
<b>Κεφάλαιο 5: Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων</b>	
<b>5.1. Αρχή λειτουργίας αισθητήρων αγωγιμότητας.....</b>	<b>65</b>
<b>5.2. Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων με βάση κβαντικές τελείες άνθρακα.....</b>	<b>67</b>
<b>5.3. Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων.....</b>	<b>69</b>
<b>Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και Προοπτικές.....</b>	<b>74</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>77</b>

## **Ευρετήριο Διαγραμμάτων**

Διάγραμμα 2.1: Φάσμα PL των NCQDs.....	36
Διάγραμμα 2.2: Φάσμα PL των IPCA.....	36
Διάγραμμα 3.1: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis μετά από την σύνθεση.....	43
Διάγραμμα 3.2: Φάσμα FT-IR των CQDs.....	45
Διάγραμμα 3.3: Φάσμα FT-IR εστιασμένο 2000-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
Διάγραμμα 3.4: Φάσμα FT-IR με μεγέθυνση κάτω από 800 $\text{cm}^{-1}$ .....	46
Διάγραμμα 3.5: Φάσμα εκπομπής PL.....	49
Διάγραμμα 4.1: Φάσματα απορρόφησης UV -vis πριν και μετά το dialysis.....	54
Διάγραμμα 4.2: Φάσματα FT-IR πριν και μετά το dialysis.....	54
Διάγραμμα 4.3: Συγκριτικά Φάσματα PL πριν και μετά το dialysis για ίδια μήκη κύματος διέγερσης.....	56
Διάγραμμα 4.4: Φάσμα PL μετά το dialysis για μήκος κύματος διέγερσης 230-340 nm.....	57
Διάγραμμα 4.5: Φάσμα PL μετά το dialysis για μήκος κύματος διέγερσης 230-340 nm.....	57
Διάγραμμα 4.6: Συγκριτικά Φάσματα PL πριν και μετά το dialysis για ίδια μήκη κύματος διέγερσης.....	58
Διάγραμμα 4.7: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 270,340,400 και 420 nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH για το υλικό πριν το dialysis.....	60
Διάγραμμα 4.8: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 270,340,400 και 420 nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH μετά το dialysis.....	60
Διάγραμμα 4.9: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 230,250, 340, nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH για το υλικό πριν το dialysis.....	62
Διάγραμμα 4.10: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 270,340,400 και 420 nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH μετά το dialysis.....	62
Διάγραμμα 5.1: Απόκριση αισθητήρα 3 για σχετική υγρασία 10-80%.....	70
Διάγραμμα 5.2: Zoom στην περιοχή μικρών αποκρίσεων (RH 10-22%).....	71
Διάγραμμα 5.3: Η μεταβολή ΔI/I <sub>0</sub> σε διαφορετικές σχετικές υγρασίες του αισθητήρα 3.....	72
Διάγραμμα 5.4: Ο χρόνος απόκρισης του αισθητήρα 3.....	73





## **Ευρετήριο εικόνων**

Εικόνα 1.1: Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα α)διαμάντι β)γραφίτης γ), δ), ε), f) φουλερένια γ)άμορφος άνθρακας η)νανοσωλήνες άνθρακα.....	4
Εικόνα 1.2: Δομή alpha & beta γραφίτη.....	6
Εικόνα 1.3: Τελείες άνθρακα (CDs), Κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs), πολυμερείς τελείες (PDs) και οι δομές τους.....	8
Εικόνα 2.1: Φάσμα Ορατού Φωτός.....	15
Εικόνα 2.2: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης με περιστρεφόμενους καθρέφτες.....	18
Εικόνα 2.3: Λυχνία δευτερίου (UV).....	18
Εικόνα 2.4: Λυχνία Βολφραμίου (VIS).....	18
Εικόνα 2.5: Κυψελίδες χαλαζία.....	18
Εικόνα 2.6: Φωτόμετρο διπλής δέσμης (CARY1E).....	19
Εικόνα 2.7: Εσωτερικό φωτομέτρου- δειγματοφορέας.....	19
Εικόνα 2.8: Τύποι δονήσεων.....	20
Εικόνα 2.9: Σχηματική απεικόνιση μικροσκοπίου TEM.....	24
Εικόνα 2.10: Γενική διάταξη ενός TEM που περιγράφει τη διαδρομή της δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα TEM.....	24
Εικόνα 3.1: Χημική δομή κιτρικού οξέος.....	39
Εικόνα 3.2: Χημικός τύπος Ουρίας.....	39
Εικόνα 3.3: Οικιακός φούρνος μικροκυμάτων και Εξαρτήματα φούρνου μικροκυμάτων.....	40
Εικόνα 3.4: CQDs στο TEM σε κλίμακα 500 nm.....	47
Εικόνα 3.5: CQDs στο TEM σε κλίμακα 10 nm.....	47
Εικόνα 3.6: CQDs στο TEM σε κλίμακα 5 nm.....	47
Εικόνα 4.1: Διάταξη με dialysis bag.....	53
Εικόνα 5.1: Διάταξη διακλαδισμένων ηλεκτροδίων με ψηφίδες.....	68
Εικόνα 5.2: Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται.....	69



## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό νανοσύνθετων υλικών με βάση τις κβαντικές Τελείες Άνθρακα (CQDs) καθώς και την εφαρμογή τους σε χημικούς αισθητήρες. Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας επελέγη λόγω του αυξανόμενου ενδιαφέροντος των ερευνητών για τις κβαντικές τελείες άνθρακα, τις ιδιότητες και την εφαρμογή τους καθώς αποτελούν δομικό στοιχείο αξιοποιήσιμο σε πολλά επιστημονικά πεδία. Μέσα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στο δεύτερο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι μέθοδοι σύνθεσης των CQDs και ο δομικός τους χαρακτηρισμός μέσω της φασματοσκοπίας υπεριώδους – ορατού (UV - Vis), της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής ανάλυσης (HR-TEM). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL) αλλά και γενικότερα στην ιδιότητα της φωταύγειας των CQDs καθώς και τον τρόπο από τον οποίο επηρεάζεται από τη νόθευση με ετεροάτομα, την ακτινοβολία διέγερσης αλλά και τα παραπροϊόντα της σύνθεσης. Στο τρίτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία σύνθεσης και χαρακτηρισμού νανοσύνθετων υλικών με βάση τα CQDs. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκε κιτρικό οξύ και ουρία. Επιπλέον, μελετώνται οι οπτικές ιδιότητές τους καθώς το αποτέλεσμα δεν ήταν καθαρές κβαντικές τελείες άνθρακα αλλά ένα νανοσύνθετο υλικό στο οποίο συνυπήρχαν μαζί με ταινίες γραφενίου και άμορφες πολυμερικές αλυσίδες. Στο επόμενο κεφάλαιο καταγράφονται και αναλύονται οι νέες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν μετά τον διαχωρισμό των παραπροϊόντων που δημιουργήθηκαν από την αρχική σύνθεση. Ακόμα, μελετώνται οι οπτικές ιδιότητες, και ειδικότερα η φωτοφωταύγεια. Παρουσιάζονται, επίσης, συμπεράσματα για τους μηχανισμούς που διέπουν τα CQDs, καθώς και πληροφορίες που σχετίζονται με τις συνθήκες σύνθεσής τους. Στο τελευταίο κεφάλαιο, η έρευνα ολοκληρώνεται με την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων αγωγιμότητας με νανοδομημένα υμένια των CQDs.



## ***Abstract***

The objective of this thesis is the synthesis and the characterization of nanocomposite materials based on Carbon Quantum Dots (CQDs) as well as their application to chemical sensors. The subject was selected because of the growing interest of researchers in Carbon Quantum Dots, their properties and their application as a structural element in many scientific fields. In the second chapter, the literature review presents the methods for CQD synthesis and their structural characterization via UV-Vis Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM). Particular emphasis was given on the Photoluminescence Spectroscopy (PL) and generally on the photoluminescence of CQDs, as well as on how they are affected by heteroatomic doping, the excitation wavelength and by-products of the synthesis. In the third chapter, the experimental procedure for the synthesis and characterization of nanocomposites based on CQDs is presented. Citric acid and urea were used for their synthesis. In addition, their optical properties are studied more thoroughly due to the fact that the nanomaterial that derived from the synthesis was not pure carbon quantum dots but a nanocomposite material containing graphene strips and amorphous polymer chains too. In the next chapter, the new set of measurements made after dialysis is analyzed. The analysis focuses on the optical properties, and in particular on photoluminescence. Conclusions about the mechanisms of CQDs are discussed, as well as information on their synthesis conditions. In the last chapter, the research ends with the development of conductometric sensors with nanostructured CQDs.



# Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

## 1.1 Άνθρακας

Ο άνθρακας είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6. Είναι μέλος της δεύτερης περιόδου και της ομάδας 14 (IV<sub>A</sub>) του περιοδικού πίνακα.<sup>1</sup> Δρα σχεδόν πάντα ως αμέταλλο τετρασθενές στοιχείο, δηλαδή το άτομό του έχει τέσσερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για τη δημιουργία ομοιοπολικών χημικών δεσμών τις περισσότερες φορές. Υπάρχουν τρία φυσικά ισότοπα άνθρακα, από τα οποία ο <sup>12</sup>C και ο <sup>13</sup>C είναι σταθεροί, ενώ ο <sup>14</sup>C είναι ραδιενεργός, με ημιζωή περίπου 5.730 έτη. Ο άνθρακας είναι ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την Αρχαιότητα. Είναι το 19ο σε στοιχειώδη αφθονία χημικό στοιχείο (κατά μάζα) στο φλοιό της Γης. Μόνο το υδρογόνο, το ήλιο, το οξυγόνο, το νέον και το άζωτο είναι πιο άφθονα στον κόσμο από τον άνθρακα. Είναι παρών σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ενώ στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το δεύτερο (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο – περίπου 18,5% – μετά το οξυγόνο.<sup>2</sup>

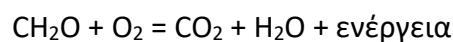
Αυτή η (σχετικά υψηλή) αφθονία του άνθρακα, σε συνδυασμό με τη μοναδική του ικανότητα να σχηματίζει τέτοια τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων, που επιπλέον συχνά μπορούν και να πολυμερίζονται, σε σχετικά συνηθισμένες για την επιφάνειας της Γης συνθήκες, έκαναν αυτό το χημικό στοιχείο τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής. Οι μεγαλύτερες ποσότητες άνθρακα έχουν οργανική προέλευση π.χ. από το κάρβουνο, την τύρφη, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και όλους τους ιστούς των φυτών και των ζώων. Βέβαια ο άνθρακας δεν σχηματίζει μόνο οργανικές ενώσεις.

Η μετατροπή ενός χημικού στοιχείου σε ένα άλλο είναι πολύ σπάνια. Γι' αυτό, η ποσότητα του άνθρακα στη Γη είναι ουσιαστικά σταθερή. Έτσι, διεργασίες που χρησιμοποιούν άνθρακα πρέπει να τον λάβουν από κάπου, και να αποθέσουν το προϊόν της διεργασίας κάπου αλλού. Οι διαδρομές που ακολουθεί ο άνθρακας μέσα στο (γήινο) περιβάλλον σχηματίζουν τον λεγόμενο *κύκλο του άνθρακα* (carbon cycle), μια διεργασία φυσικής ανακύκλωσης του γήινου άνθρακα. Κατά την διάρκεια του κύκλου του άνθρακα, ο άνθρακας ρέει μεταξύ δεξαμενών σε μια ανταλλαγή που περιλαμβάνει αργά και γρήγορα συστατικά. Οποιαδήποτε αλλαγή στον κύκλο η οποία μετατοπίζει άνθρακα από μια δεξαμενή, τοποθετεί περισσότερο άνθρακα στις υπόλοιπες δεξαμενές. Οι αλλαγές που προκαλούν την αύξηση των ανθρακικών αερίων στην ατμόσφαιρα οδηγούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες στη Γη. Στον αργό κύκλο άνθρακα, μέσα από μια σειρά χημικών αντιδράσεων

και τεκτονική δραστηριότητα, η κίνηση του άνθρακα μεταξύ βράχων, εδάφους, ωκεανού και ατμόσφαιρας διαρκεί 100-200 εκατομμύρια έτη. Κατά μέσο όρο,  $10^{13}$  έως  $10^{14}$  γραμμάρια (10-100 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι) άνθρακα μεταφέρονται κάθε χρόνο. Σε σύγκριση, οι ανθρωπογενείς εκπομπές άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι της τάξης των  $10^{15}$  γραμμαρίων, ενώ ο γρήγορος κύκλος άνθρακα μεταφέρει  $10^{16}$  έως  $10^{17}$  γραμμάρια άνθρακα ετησίως. Σε αυτόν, τα φυτά και το φυτοπλαγκτόν είναι τα κύρια συστατικά. Το φυτοπλαγκτόν (μικροσκοπικοί οργανισμοί στον ωκεανό) και τα φυτά λαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα απορροφώντας το μέσα στα κύτταρα τους. Χρησιμοποιώντας ενέργεια από τον ήλιο, τόσο τα φυτά όσο και το πλαγκτόν συνδυάζουν διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και νερό για να σχηματίσουν σάκχαρα ( $\text{CH}_2\text{O}$ -- φορμαλδεΐδη) και οξυγόνο. Η χημική αντίδραση έχει την μορφή:



Υπάρχουν τέσσερις διαδικασίες με τις οποίες μπορεί να μεταφερθεί άνθρακας από ένα φυτό και να επιστραφεί στην ατμόσφαιρα, αλλά όλες περιλαμβάνουν την ίδια χημική αντίδραση. Τα φυτά διαλύουν τα σάκχαρα ώστε να πάρουν την ενέργεια που χρειάζονται για να αναπτυχθούν. Τα ζώα (συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων) τρώνε τα φυτά ή το πλαγκτόν και διασπούν τα σάκχαρα των φυτών για να πάρουν ενέργεια. Τα φυτά και το πλαγκτόν πεθαίνουν και αποσυντίθενται (τρώγονται από τα βακτηρίδια) στο τέλος της καλλιεργητικής περιόδου.<sup>3</sup> Σε κάθε περίπτωση, το οξυγόνο συνδυάζεται με τα σάκχαρα για να απελευθερώσει νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ενέργεια. Η βασική χημική αντίδραση είναι η εξής:



Και στις τέσσερις διαδικασίες, το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση συνήθως καταλήγει στην ατμόσφαιρα. Ο γρήγορος κύκλος άνθρακα είναι τόσο στενά συνδεδεμένος με τη ζωή των φυτών που η καλλιεργητική περίοδος μπορεί να προσδιοριστεί από τη διακύμανση της ποσότητας του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.<sup>4,5</sup>

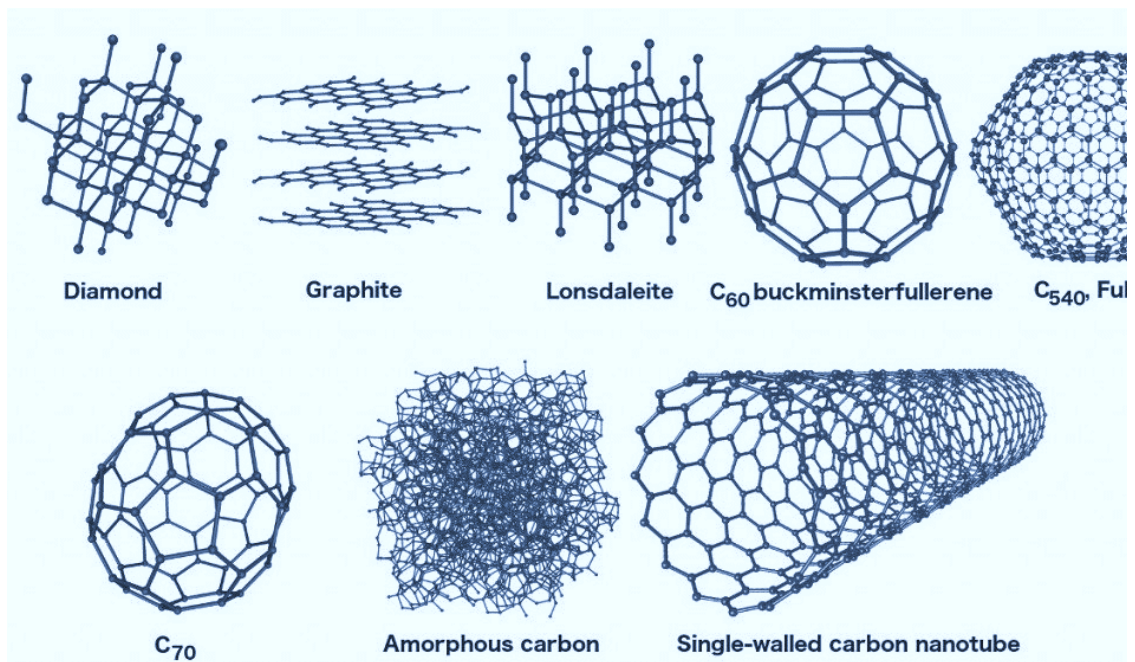


Στις συνήθεις θερμοκρασίες ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ), ο άνθρακας είναι πολύ αδρανής -είναι δύσκολο να οξειδωθεί- και δεν αντιδρά με οξέα ή αλκάλια. Σε υψηλές θερμοκρασίες συνδυάζεται με ατμούς θείου, για σχηματισμό δισουλφιδίου άνθρακα, με πυρίτιο και ορισμένα μέταλλα για σχηματισμό καρβιδίων αλλά και με οξυγόνο για σχηματισμό οξειδίων, εκ των οποίων τα πιο σημαντικά είναι το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Επειδή σε υψηλές θερμοκρασίες ο άνθρακας συνδυάζεται εύκολα με το οξυγόνο που υπάρχει στις ενώσεις με μέταλλα, μεγάλες ποσότητες οπτάνθρακα (μια φθινή μορφή άνθρακα) χρησιμοποιούνται σε μεταλλουργικές διεργασίες για την αναγωγή (απομάκρυνση οξυγόνου από) μεταλλευμάτων οξειδίων μετάλλου, όπως ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος.

Η πιο συνηθισμένη βαθμίδα οξείδωσης του άνθρακα στις ανόργανες ενώσεις είναι +4, ενώ η βαθμίδα +2 βρίσκεται στο μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και στα καρβονυλικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων. Οι μεγαλύτερες πηγές «ανόργανου άνθρακα» στη Γη είναι ο ασβεστόλιθος, οι δολομίτες και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), αλλά υπάρχουν και σημαντικές ποσότητες οργανικής προέλευσης αποθεμάτων κάρβουνου, τύρφης, πετρελαίου, φυσικού αερίου καθώς και μεθανυδρίτες. Ο άνθρακας σχηματίζει το μεγαλύτερο αριθμό χημικών ενώσεων από κάθε άλλο χημικό στοιχείο, εφόσον σχεδόν 10.000.000 καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν περιγραφεί προς το παρόν. Αυτές, όμως, αποτελούν ένα πολύ μικρό μέρος των θεωρητικά πιθανών οργανικών ενώσεων που μπορούν να υπάρξουν, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος.<sup>6</sup>

## 1.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Αλλοτροπικές μορφές (ή αλλομορφές) άνθρακα ονομάζονται οι μοριακές διαμορφώσεις στις οποίες σταθεροποιείται ο στοιχειακός άνθρακας σε διάφορες πολυατομικές δομές. Υπάρχουν αρκετές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι, ο άμορφος άνθρακας αλλά και τα φουλερένια. Οι φυσικές ιδιότητες των διαφόρων αλλομορφών του άνθρακα διαφέρουν πολύ όπως φαίνεται παρακάτω. Όλες οι μέχρι σήμερα γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι στερεές.



Εικόνα 1.2: Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα α) διαμάντι β) γραφίτης γ), δ), ε), ς) φουλερένια ζ) άμορφος άνθρακας η) νανοσωλήνες άνθρακα

### 1.2.1 Διαμάντι

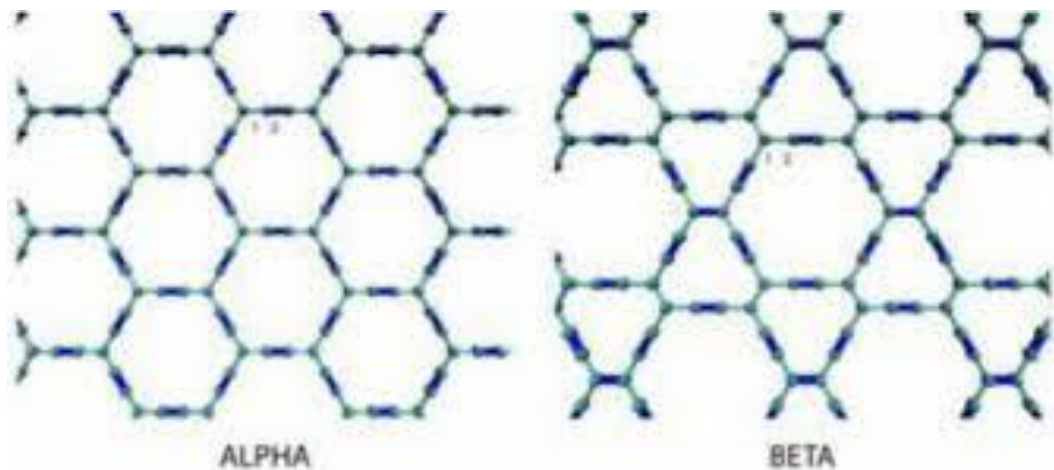
Πιο συγκεκριμένα, το διαμάντι έχει πάρει το όνομά του από την ελληνική λέξη *δαμάζω* + το στερητικό 'α', καθώς στην αρχαιότητα όλες οι σκληρές πέτρες, που ήταν αδύνατον να υποστούν κατεργασία, αποκαλούνταν αδάμαντες. Η δομή του αποτελείται από δύο ενδοσυνδεδεμένα, εδροκεντρωμένα πλέγματα Bravais ενώ υπάρχουν οκτώ (8) άτομα καθένα από τα οποία είναι συνδεδεμένο με άλλα τέσσερα (4) ομοιοπολικά. Μεταξύ των ατόμων άνθρακα αναπτύσσονται σ δεσμοί με  $sp^3$  επικάλυψη των υβριδικών τροχιακών του. Το διαμάντι κρυσταλλώνεται σε κυβικό σύστημα. Ο βαθμός σκληρότητάς του στην κλίμακα Mohs είναι 10. Η σκληρότητα του κάθε διαμαντιού είναι δυνατό να διαφέρει και σε αυτό παίζουν ρόλο τόσο οι προσμίξεις όσο και η κατεύθυνση του κρυστάλλου. Έτσι, η επεξεργασία των διαφόρων επιφανειών του καθίσταται ευκολότερη. Αν και είναι το σκληρότερο ορυκτό που υπάρχει, το διαμάντι είναι εύθραυστο, όπως όλα τα σκληρά υλικά. Είναι αδιάλυτο σε διάφορα οξέα, προσβάλλεται όμως από μίγμα θειϊκού οξέος και διχρωμικού καλίου. Σε υψηλή θερμοκρασία αναφλέγεται και, ως καθαρός άνθρακας, καίγεται εντελώς προς διοξείδιο του άνθρακα, δίχως υπολείμματα στάχτης.<sup>7</sup>

Το διαμάντι είναι πολύ διαφανές και το πιο σκληρό φυσικό υλικό που είναι γνωστό με πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι χρωματισμοί του ποικίλουν. Αυτά που

χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κοσμημάτων είναι διαφανή και άχρωμα. Αν ένα διαμάντι βομβαρδιστεί με ακτινοβολία, ο χρωματισμός του μπορεί να αλλάξει. Συχνά οι κρύσταλλοι του διαμαντιού περιέχουν και άλλα ορυκτά, όπως γραφίτη, χλωρίτη, ζιρκόνιο. Επίσης, παρουσιάζει κάποια οπτική ανισορροπία εξαιτίας της ύπαρξης των άλλων προσμίξεων. Βέβαια, το ακατέργαστο διαμάντι δεν εμφανίζει ούτε λάμψη ούτε κανένα από τα γνωστά του χαρακτηριστικά, τα οποία αποκτά με την επεξεργασία. Η απουσία προσμίξεων, όπως οι παραπάνω, δίνει μεγαλύτερη αξία στο διαμάντι.<sup>8</sup>

### 1.2.2 Γραφίτης

Στο γραφίτη οι δεσμοί είναι  $sp^2$  τροχιακά υβρίδια και τα άτομα σχηματίζονται σε επίπεδα. Είναι αδιαφανής, αρκετά μαλακός έτσι ώστε να σχηματίζει μια γραμμή πάνω σε χαρτί και ένας πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Ακόμα, είναι χημικά ανθεκτικός, έχει την πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή και χρειάζεται σχετικά υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσει ακόμη και με (καθαρό) οξυγόνο.<sup>9</sup> Τα μεμονωμένα στρώματα ονομάζονται γραφένιο. Σε κάθε στρώση, τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα σε ένα πλέγμα «κρηθήρας» και η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι 0,335 nm.<sup>10</sup> Τα άτομα στο επίπεδο συνδέονται ομοιοπολικά, μόνο σε τρία από τα τέσσερα πιθανά σημεία σύνδεσης. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο να μεταναστεύσει στο επίπεδο, κάνοντας το γραφίτη ηλεκτρικά αγωγίμο. Η συγκόλληση μεταξύ των στρωμάτων γίνεται μέσω των αδύναμων δεσμών van der Waals, πράγμα που επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό των στρωμάτων γραφίτη ή την ολίσθηση μεταξύ των στρωμάτων.<sup>11</sup> Οι δύο γνωστές μορφές γραφίτη, άλφα (εξαγωνική) και βήτα (ρομβοεδρική), έχουν πολύ παρόμοιες φυσικές ιδιότητες, εκτός από το ότι τα στρώματα γραφίτη στοιβάζονται ελαφρώς διαφορετικά. Ο alpha γραφίτης μπορεί να είναι είτε επίπεδος είτε λυγισμένος. Η μορφή alpha μπορεί να μετατραπεί στη μορφή beta μέσω μηχανικής επεξεργασίας και η μορφή beta επανέρχεται στη μορφή alpha όταν θερμαίνεται πάνω από 1300 °C.<sup>12,13</sup>



Εικόνα 1.2: Δομή alpha & beta γραφίτη

### 1.2.3 Φουλερένια

Τα *φουλερένια* ανακαλύφθηκαν το 1985 και η ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1996. Είναι μόρια διαφόρων μεγεθών, τα οποία αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και το σχήμα τους μπορεί να είναι κυκλικό, ελλειψοειδές ή σωληνοειδές. Είναι διαλυτά σε διάφορους κοινούς οργανικούς διαλύτες, κάτι που καθιστά εφικτή τη μελέτη της χημικής τους δραστηριότητας. Η σφαιρικότητα των φουλερενίων προκύπτει από την ύπαρξη πενταμελών δακτυλίων στη δομή τους (στο γραφίτη, το γραφένιο και τους νανοσωλήνες άνθρακα υπάρχουν μόνο εξαμελείς δακτύλιοι). Η ουσιαστικά τυχαία ανακάλυψη των φουλερενίων, προσέφερε τη δυνατότητα επέκτασης της «χημικής αρχιτεκτονικής» από τη δισδιάστατη χημεία του βενζολίου, στον σχεδόν χωρίς περιορισμούς τρισδιάστατο χώρο. Τα φουλερένια διαθέτουν ένα π συζυγιακό σύστημα που αποτελείται από εξαμελείς αρωματικούς δακτυλίους. Η απόκλιση της δομής των φουλερενίων από την επιπεδότητα διαφοροποιεί τις φυσικοχημικές ιδιότητες και τη χημική συμπεριφορά τους σε σχέση με τις «συμβατικές» αρωματικές ενώσεις. Οι μαγνητικές ιδιότητες και τα ηλεκτρονικά ρεύματα των εξαμελών και πενταμελών δακτυλίων τους παραπέμπουν σε ένα συζυγιακό αρωματικό σύστημα. Ωστόσο, τα φουλερένια δεν χαρακτηρίζονται από «υπεραρωματικότητα», δηλαδή τα π ηλεκτρόνια των εξαμελών δακτυλίων δεν απεντοπίζονται σε ολόκληρο τον φουλερενικό κλωβό. Τα φουλερένια και τα παράγωγα τους έχουν πολύ ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, είναι πολύ αποτελεσματικοί φωτοαισθητήρες.<sup>14,15</sup>

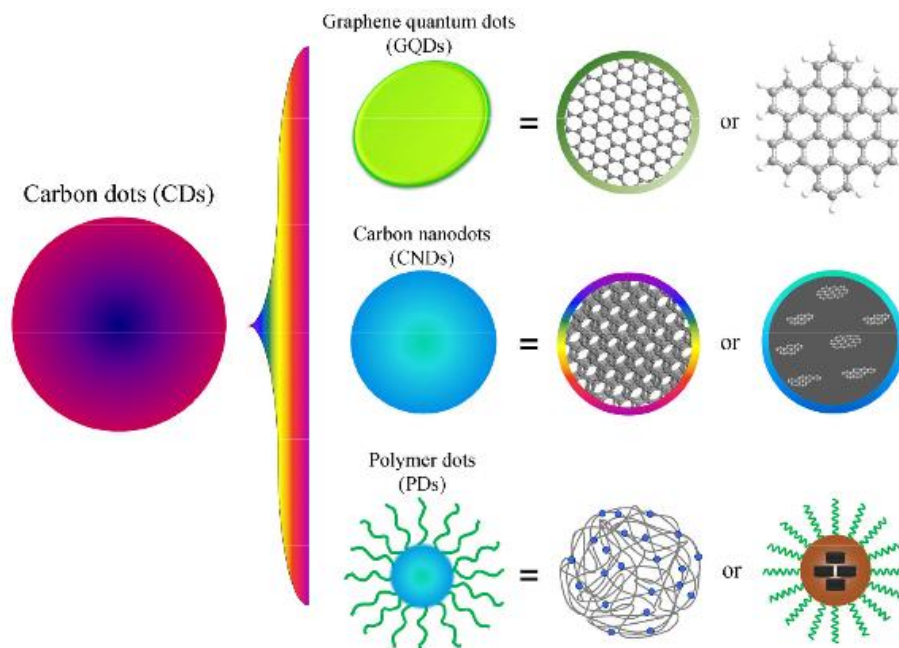
#### 1.2.4 Γραφένιο

Το γραφένιο, το οποίο αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, είναι ένας δισδιάστατος κρύσταλλος αποτελούμενος αποκλειστικά από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους τα οποία βρίσκονται στις κορυφές ενός εξαγώνου και έχει υβριδισμό  $sp^2$ . Παλαιότερα, θεωρείτο ότι οι αυστηρώς δισδιάστατοι κρύσταλλοι δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι στη φύση γιατί είναι θερμοδυναμικά ασταθείς. Αυτό υποστηρίχθηκε από το γεγονός ότι σε μικρών διαστάσεων κρυσταλλικό πλέγμα, οι θερμικές διακυμάνσεις μπορούν να οδηγήσουν σε τέτοιες μετατοπίσεις των ατόμων του πλέγματος, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με τις ενδοατομικές αποστάσεις.<sup>16</sup> Το 2004, στο πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ, οι A. Geim και K. Novoselov, κατάφεραν να απομονώσουν μονοατομικού πάχους δισδιάστατο κρυσταλλίτη, ο οποίος φέρει το όνομα γραφένιο. Η ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το γραφένιο- ή πιο συγκεκριμένα τα φύλλα γραφενίου- συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Στο γραφένιο, οι ισχυροί ενδοατομικοί δεσμοί δεν επιτρέπουν στις θερμικές διακυμάνσεις να οδηγήσουν σε σχετικά μεγάλες μετατοπίσεις των ατόμων στο πλέγμα, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Το γραφένιο αποτελεί το γεννήτορα δομών μηδενικών διαστάσεων, μονοδιάστατων δομών (νανοσωλήνες άνθρακα) και τρισδιάστατων δομών (γραφίτης). Διακρίνεται σε τρεις τύπους, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του ηλεκτρονικού φάσματος που εμφανίζει: στο μονοστρωματικό γραφένιο πάχους ενός ατόμου άνθρακα, στο διστρωματικό γραφένιο πάχους δύο ατόμων άνθρακα και στο πολυστρωματικό γραφένιο πάχους από τριών έως δέκα ατόμων άνθρακα. Για πάχη μεγαλύτερα από 10 άτομα άνθρακα θεωρείται ότι έχουμε τρισδιάστατη δομή γραφίτη.<sup>17</sup>

Υπάρχει ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων του γραφενίου, από ηλεκτρικές και μηχανικές έως οπτικές και μαγνητικές, στοιχείο που το καθιστά σημαντικό σε διάφορα πεδία της νανοτεχνολογίας (μικροηλεκτρονική, οπτοηλεκτρονική, βιοτεχνολογία, νέα νανοσύνθετα υλικά κ.α.). Μερικές εφαρμογές που έχουν ως βάση το γραφένιο είναι οι εύκαμπτες οθόνες, λόγω της αυξημένης μηχανικής αντοχής του, οι αισθητήρες στον τομέα της ιατρικής, αφού λόγω αυτού είναι εξαιρετικά μικρός ο χρόνος απόκρισης και ακόμη επιτρέπει την ανίχνευση ασθενειών αλλά και τη χορήγηση φαρμάκων, και τέλος, σύνθετα υλικά με αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και πιο ελαφριά, μετά την ενίσχυση τους από το γραφένιο.<sup>18,19</sup>

### 1.3 Κβαντικές τελείες

Το 2004, ο Χυ και η ομάδα του πραγματοποιώντας μια διαδικασία καθαρισμού σε νανοσωλήνες άνθρακα με ένα τοίχωμα (SWCNTs) ανακάλυψαν τυχαία τις κβαντικές τελείες άνθρακα. Αρχικά, οι ερευνητές προσπάθησαν να αντλήσουν πληροφορίες από όσα είχαν μελετήσει ήδη για τις κβαντικές τελείες ημιαγωγών (SQDs). Κατέληξαν όμως στο συμπέρασμα ότι SQDs και CDs παρουσιάζουν πολλές διαφορές. Οι τελείες άνθρακα (CDs) αποτελούν μια ομάδα φθορίζοντων, αναδύομενων νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα τα οποία γενικά ορίζονται ως διακριτά, μηδενικής διάστασης ανθρακούχα υλικά με μέγεθος μικρότερο των 10 nm. Τα CDs αποτελούνται από νανοκρυσταλλικούς πυρήνες με  $sp^3$  συζευγμένο άνθρακα που περιέχει σημαντικές ατέλειες, οι οποίες πιθανώς προκύπτουν από επιφανειακή οξείδωση. Συγκριτικά με τα SQDs εμφανίζουν διαφορές ως προς τον μηχανισμό και την απόδοση της φωταύγειας (PL). Το PL των περισσότερων CDs δείχνει την ανεξαρτησία τους από το μέγεθος, την εξάρτηση από την διέγερση και μια μικρή διάρκεια ζωής (1-10 ns) ενώ τα SQDs εμφανίζουν ακριβώς τα αντίθετα χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, εξάρτηση από το μέγεθος, ότι είναι ανεξάρτητα από την διέγερση και ότι έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής (10-100 ns).<sup>20,21</sup> Στην πραγματικότητα, οι τελείες άνθρακα περιλαμβάνουν επίσης τις κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs) και τις πολυμερικές τελείες (PDs) πέραν των CNDs.



Εικόνα 1.3: Τελείες άνθρακα(CDs), Κβαντικές τελείες γραφενίου(GQDs), πολυμερείς τελείες(PDs) και οι δομές τους

Τα CNDs είναι πάντα σφαιροειδή. Περιλαμβάνουν τόσο τα νανοσωματίδια άνθρακα χωρίς κρυσταλλικά πλέγματα όσο και τις κβαντικές τελείες άνθρακα με εμφανή κρυσταλλικά πλέγματα. Ακόμα, διαθέτουν υψηλή φωτοσταθερότητα, ρυθμιζόμενη εκπομπή, χημική αδράνεια, καλή βιοσυμβατότητα, χαμηλή τοξικότητα, φωτοηλεκτρικές / οπτικές ιδιότητες, εύκολη τροποποίηση επιφάνειας, και επιπλέον παράγονται με χαμηλό κόστος. Ως εκ τούτου, τα CNDs θα μπορούσαν να βρουν χρήση στους τομείς των βιοϊατρικών εφαρμογών, των οπτοηλεκτρονικών συσκευών, των αισθητήρων και των νανοσύνθετων.<sup>20,21</sup>

Τα GQDs έχουν σχήμα δίσκου και διαθέτουν ένα ή λίγα π-συζευγμένα στρώματα γραφενίου με ανισότροπη διάσταση. Έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το οξειδίο του γραφένιου, το PL του οποίου προσδιορίζεται από συζευγμένες π-περιοχές και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την δομή επιφάνειας ή άκρου. Τα PDs είναι συσσωματωμένα ή διασυνδεδεμένα πολυμερή νανοσωματίδια που προέρχονται από γραμμικό πολυμερές ή μονομερή. Πρόκειται για μια συσσωμάτωση του πυρήνα άνθρακα και των διασυνδεδεμένων αλυσίδων πολυμερούς. Η σταθερότητα των PDs είναι υψηλότερη από εκείνη των πολυμερών λόγω της ανθρακοποίησης. Ως συνδετικός κρίκος μεταξύ πολυμερών και QDs, τα PDs όχι μόνο συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα και των δύο, αλλά είναι και φιλικά προς το περιβάλλον, μη τοξικά και ταυτόχρονα χαμηλού κόστους. Τα GQDs κατέχουν τη θεμελιώδη δομή του γραφενικού στρώματος για να κατασκευάσουν CQDs, τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως πλήρως διογκωμένα CQDs. Ο βαθμός διόγκωσης κατά την σύνθεση με “top-down” μεθόδους καθορίζει αν το τελικό προϊόν θα είναι GQDs ή CQDs. Εκτός αυτού, μερικά GQDs μπορεί να εμφανίσουν οξειδοαναγωγική αντίδραση, με αποτέλεσμα την τυχαία συσσωμάτωση και τον μετασχηματισμό της δομής, και τελικά να μετατραπούν σε άμορφα PDs. Ομοίως, τα CQDs μπορούν να θεωρηθούν ως ειδικός τύπος PDs. Η κατάλληλη μορφή/σύνθεση άνθρακα συμβάλλει στην μετατροπή των PDs σε CQDs. Επιπλέον, η προέλευση της φωτοφωταύγειας των CD είναι μια άλλη αναγνωρισμένη δυσκολία με πολλές αμφισβητήσεις.<sup>22</sup>

## Κεφάλαιο 2: Κβαντικές Τελείες Άνθρακα

### 2.1 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα

Πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί για την σύνθεση CQDs τα τελευταία χρόνια. Δύο βασικές προσεγγίσεις μπορούν να διακριθούν: μέθοδοι bottom-up και top-down. Οι bottom-up δημιουργούν νανοδομές από μικρούς οργανικούς μοριακούς προδρόμους με μεθόδους πυρόλυσης, καύσης ή υδροθερμικής επεξεργασίας, ενώ η top-down προσέγγιση βασίζεται στην κοπή μικρών φύλλων μέσω φυσικών, χημικών ή ηλεκτροχημικών τεχνικών μέχρις ότου επιτευχθεί το απαιτούμενο μέγεθος σωματιδίων. Και στις δύο περιπτώσεις, η μεταγενέστερη επεξεργασία γίνεται για να καθαρίσει η επιφάνεια ή να τροποποιήσει τη λειτουργικότητα τους και να βελτιώσει την απόδοση των τελειών. Για παράδειγμα, η κβαντική απόδοση αυξάνεται μετά την επιφανειακή παθητικοποίηση των CDs ή τη λειτουργικοποίηση, επειδή οι εκβιβάσιμες παγίδες (emissive traps) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων εξαφανίζονται. Ομοίως, ετεροάτομα όπως άζωτο και φωσφόρο ή μέταλλα όπως Au ή Mg βελτιώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη διαλυτότητα CDs και GDs.

#### 2.1.1 Μέθοδοι Top-Down

Στις μεθόδους top-down ανήκουν η αποκόλληση με λέιζερ, η μέθοδος των υπερήχων, η ηλεκτρόλυση, η χημική οξείδωση, η κατεργασία με οξέα κ.α. Τα σχετικά μεγάλα υλικά, όπως το γραφένιο, τα φύλλα οξειδίου του γραφένιου, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι ίνες άνθρακα, ο γραφίτης αιθάλης άνθρακα συντίθενται συνήθως με αυτές τις μεθόδους. Αν και τα πρώτα αναφερόμενα φθορίζοντα υλικά άνθρακα παρασκευάστηκαν με καθαρισμό νανοσωλήνων άνθρακα ενός τοιχώματος ως παράγωγο από αιθάλη εκκένωσης τόξου, υπάρχουν περιορισμένες μελέτες για την παρασκευή CD χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εκκένωσης τόξου, ενώ πρόκειται για μια γενικά χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα. Ο Arora<sup>23</sup> επεξήγησε ότι η μέθοδος εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου είναι η ηλεκτρική εκκένωση ενός αερίου για τη δημιουργία πλάσματος με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος με ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Το ηλεκτρόδιο ανόδου ήταν γεμάτο με πρόδρομα άνθρακα και άρχισε να παράγει πλάσμα με καμπύλη τόξου σε υψηλή θερμοκρασία περίπου 4000K. Στη συνέχεια, ο ατμός άνθρακα συσσωματώθηκε στο αέριο προς την κάθοδο και ψύχθηκε. Ο Sun<sup>24</sup> βελτίωσε τα CDs με ισχυρή φωτοφωταύγεια μέσω της μεθόδου αποκόλλησης με



λείζερ του εκπεμπόμενου άνθρακα ως μείγμα σκόνης γραφίτη και τσιμέντου. Η τεχνική αυτή συνήθως περιλαμβάνει τρία στάδια: (i) τα υλικά άνθρακα απορροφούν την υψηλή ενέργεια από τον παλμό λείζερ, (ii) τα ηλεκτρόνια αφαιρούνται από τα άτομα μέσω φωτοηλεκτρικής και θερμοτονικής εκπομπής και (iii) ένα υψηλό ηλεκτρικό πεδίο παράγει μια ισχυρή απωστική δύναμη μεταξύ θετικών ιόντων και στερεού υλικού διασπώντας τα CDs. Στις οξειδωτικές μεθόδους, ισχυρά οξέα όπως  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , και ακόμη και  $\text{KMnO}_4$  έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την διόγκωση των CDs από την οξείδωση των υλικών άνθρακα. Ο Hu και η ομάδα του ανέφεραν την οξείδωση του άνθρακα με υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) για την παρασκευή CDs έτσι ώστε να αποφύγουν τις παρενέργειες των ισχυρών οξέων που χαλάνε την αρχική δομή των γραφιτικών προδρόμων και αποτελούν καθαρισμό κοστοβόρο με ακραίες συνθήκες προετοιμασίας και τοξικές χημικές ουσίες. Για να ξεπεραστούν αυτοί οι τύποι προβλημάτων, ο Lu και οι συνεργάτες του πρότειναν τη χρήση μιας τεχνικής διόγκωσης υγρής φάσης με υπερήχους για την παρασκευή κβαντικών τελειών άνθρακα.<sup>25</sup>

Ο Sun και η ομάδα του παρήγαγαν CQDs μέσω αποκόλλησης με λείζερ άνθρακα παρουσία υδρατμών με αργό ως φέρον αέριο (στους 900 °C και 75 kPa). Μετά από αναρροή σε  $\text{HNO}_3$  επί 12 ώρες και παθητικοποίηση της επιφάνειας με την πρόσδεση απλών οργανικών ειδών όπως η PEG1500N (πολυαιθυλενογλυκόλη) και η πολυ(προπιονυλαιθυλενιμίμη-κοτυλενοϊμίμη) (PPEI-EI), τα επεξεργασμένα με οξύ CQDs έδωσαν φωτεινή εκπομπή φωταύγειας. Ο Du ανέφερε τη σύνθεση των φθορίζοντων CQDs με ακτινοβολία λείζερ ενός εναιωρήματος ανθρακικών υλικών σε οργανικό διαλύτη. Επιλέγοντας οργανικούς διαλύτες, οι επιφανειακές καταστάσεις των CQDs θα μπορούσαν να τροποποιηθούν ώστε να επιτευχθεί συντονισμένη εκπομπή φωτός. Με βάση τα πειράματα, η προέλευση της φωταύγειας αποδόθηκε στις καταστάσεις επιφάνειας που σχετίζονται με τους υποκαταστάτες στην επιφάνεια των CQDs. Ο Li ανέφερε μια απλή προσέγγιση για την προετοιμασία CQDs χρησιμοποιώντας νανοϋλικά άνθρακα ως πρώτη ύλη και απλό διαλύτη ως υγρό μέσο. Μετά την ακτινοβολία με λείζερ, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε για να ληφθεί το υπερκείμενο που περιείχε τα CQDs. <sup>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</sup><sup>22</sup>

### 2.1.2 Μέθοδοι Bottom-Up

Ως μέθοδοι bottom-up νοούνται η πυρόλυση, η ακτινοβόληση με μικροκύματα, η υδροθερμική κατεργασία όπως και η κατεργασία με θέρμανση υπό διαλύτη. Μέσω των παραπάνω χημικών και φυσικών τεχνικών, τα CDs σχηματίζονται ως χύδην υλικά άνθρακα καθώς οι πρόδρομοι μετατρέπονται σε μορφές σωματιδίων. Πρόσφατα, υπήρξε μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη προσεγγίσεων από τη βάση προς τα πάνω για την παρασκευή CDs λόγω του ελέγχου των προδρόμων μορίων με μεγάλη ακρίβεια, της ευκολίας των τεχνικών, του χαμηλού κόστους και της πρακτικότητας και της ευκολίας της διαδικασίας με γενικά μη τοξικές πρόδρομες ουσίες. Ειδικά, η υδροθερμική μέθοδος είναι μία από τις πιο δημοφιλείς διαδικασίες που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση CDs λόγω της απλότητας της διαδικασίας σύνθεσης, επιτρέποντας ομοιόμορφο μέγεθος σωματιδίων με υψηλή κβαντική απόδοση. Ο Zhu ανέφερε ότι χρησιμοποίησαν κιτρικό οξύ και αιθυλενοδιαμίνη ως πηγές άνθρακα και αζώτου για να πετύχει ιονισμό προς τα στάδια συμπύκνωσης, πολυμερισμού και ενανθράκωσης με υδροθερμική κατεργασία στους 150-300 °C για 5 ώρες ώστε να παρασκευαστούν πολυμερή και ανθρακούχα CDs. Ακόμη και η χρήση αμινοξέων όπως η σερίνη και η κυστίνη αναφέρεται στην παρασκευή CDs. Στα αμινοξέα λαμβάνει χώρα ένας πολυμερισμός με αντίδραση συμπύκνωσης στο αρχικό στάδιο που ακολουθείται από άνθρακα με υδροθερμική επεξεργασία. Αυτές οι πεπτιδικές αλυσίδες απανθρακώθηκαν με αυξημένους χρόνους αντίδρασης, για παράδειγμα 5 ώρες στους 200 °C και σχεδόν 2,5 nm CDs ντοπαρισμένα με N, S και παρασκευάστηκαν με 7% κβαντική απόδοση.

Μεταξύ των προσεγγίσεων “bottom-up”, η διαδικασία ακτινοβόλησης με μικροκύματα υπήρξε ευνοϊκότερη λόγω των ταχύτατων συνθέσεων αλλά και εμπορικών λόγων. Η διαδικασία παρασκευής N-doped CDs έχει τρία κύρια στάδια: πολυμερισμό, αφυδάτωση και ανθρακοποίηση. Οργανικοί πρόδρομοι αναμείχθηκαν με υπερήχους και το διασταυρωμένο [cross-linked] πλέγμα παρασκευάστηκε μέσω ενδομοριακής αφυδάτωσης στους 160 °C για 10 λεπτά. Αυτά τα οργανικά πλέγματα έχουν QY έως και 51,6%, όμοια με φθορίζουσες χρωστικές με ισχυρό μπλε φθορισμό που σχετίζεται με ισχυρούς δεσμούς αμίνης. Αυτοί οι δεσμοί αμίνης υδρολύθηκαν στους 200 °C και ένα μέρος των οργανικών ομάδων άνθρακα σταδιακά ενανθρακώθηκε για να δημιουργηθεί ένας πυρήνας άνθρακα. Το QY αυτών των υλικών μειώθηκε αρκετά επειδή κάποιες ομάδες φθορισμού εξαντλήθηκαν κατά τη διάρκεια του σταδίου ανθρακοποίησης. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης, περισσότερες ομάδες

φθορισμού μπορούν να ανθρακωθούν στον πυρήνα άνθρακα και το QY μειώνεται περαιτέρω. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό CDs με πρόσμιξη αζώτου (N) καθώς και στις ιδιότητες φθορισμού τους. Στη σύνθεση των CDs, αναφέρθηκαν διαφορετικοί τύποι προδρόμων όπως κιτρικό οξύ, ουρία, γλυκερόλη, κυστεαμίνη, πολυαμίνες και ακρυλαμίδιο και βιολογικοί πρόδρομοι όπως υδατάνθρακες, αμινοξέα, λιγνίνη με χρήση υδροθερμικής μεθόδου ή με μικροκύματα. Οι οπτικές και οι φθορίζουσες ιδιότητες των CDs επηρεάζονται από την επιλογή των προδρόμων, καθώς αυτή σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα του άνθρακα και τις λειτουργικές ομάδες. Για να επεκταθούν οι περιοχές εφαρμογής και να καταστούν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, τα CDs μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας διαφορετικά λειτουργικά υλικά ή εισάγοντας νέες λειτουργικές ομάδες που περιέχουν πρόδρομες ουσίες με άτομα αζώτου, φωσφόρου, θείου και βορίου κατά τη διάρκεια των διαδικασιών σύνθεσης. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες των προδρόμων μορίων που μεταφέρονται εγγενώς σε άτομα άνθρακα που βρίσκονται στην επιφάνεια μπορούν να επιτρέψουν περαιτέρω τροποποίηση σε μεταγενέστερο στάδιο. Συνεπώς, CDs που έχουν προσμίξεις με άτομα αζώτου (N), θείου (S), φωσφόρου (P) και βορίου (B) μπορούν εύκολα να ληφθούν με τη χρήση ομάδων αμίνης, φωσφονυλίου, σουλφονυλίου και βορονυλίου που περιέχουν πρόδρομα μόρια από οργανικά πολυμερή και βιολογικές ενώσεις.

Άλλη μία μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η χημική οξείδωση. Κατά τη διάρκεια της, επιτυγχάνεται η οξείδωση των συσσωματωμάτων άνθρακα από ισχυρά οξέα που χρησιμοποιούνται και έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία CQDs. Εισάγονται μεγάλες ποσότητες λειτουργικών ομάδων που περιέχουν υδρόφιλο οξυγόνο σε ορισμένα αδιάλυτα συσσωματώματα άνθρακα. Πολλοί ερευνητές διαπίστωσαν ότι τα εξωτερικά και εσωτερικά χαρακτηριστικά, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλικότητα του γραφιτικού πυρήνα, η στοιχειακή σύνθεση, οι διαλύτες διασποράς και οι χημικές και οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των CD, σχετίζονται άμεσα με τις λειτουργικές ομάδες των προδρόμων υλικών. Μία από τις μεθόδους που επιβεβαιώνει όσα αναφέρθηκαν παραπάνω είναι η υδροθερμική σύνθεση. Πρόκειται για μια από τις πιο συνηθισμένες διαδικασίες ενός σταδίου που χρησιμοποιούνται, στην οποία ένας οργανικός πρόδρομος θερμαίνεται μέσα σε Teflon για να επιτευχθεί υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Χρησιμοποιώντας διάφορες οργανικές πρόδρομες ουσίες και τροποποιώντας τη θερμοκρασία, οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των τελειών

μπορούν να ρυθμιστούν ενώ παράγονται τελείες διαμέτρου 10 nm. Αποτελεί μια χαμηλού κόστους και μη τοξική μέθοδο. Επιπλέον, οι υδροθερμικές μέθοδοι παράγουν κουκίδες με διάμετρο 10 nm. Η μέθοδος των μικροκυμάτων υπερτερεί της υδροθερμικής διότι η σύνθεση γίνεται σε μικρότερες θερμοκρασίες.

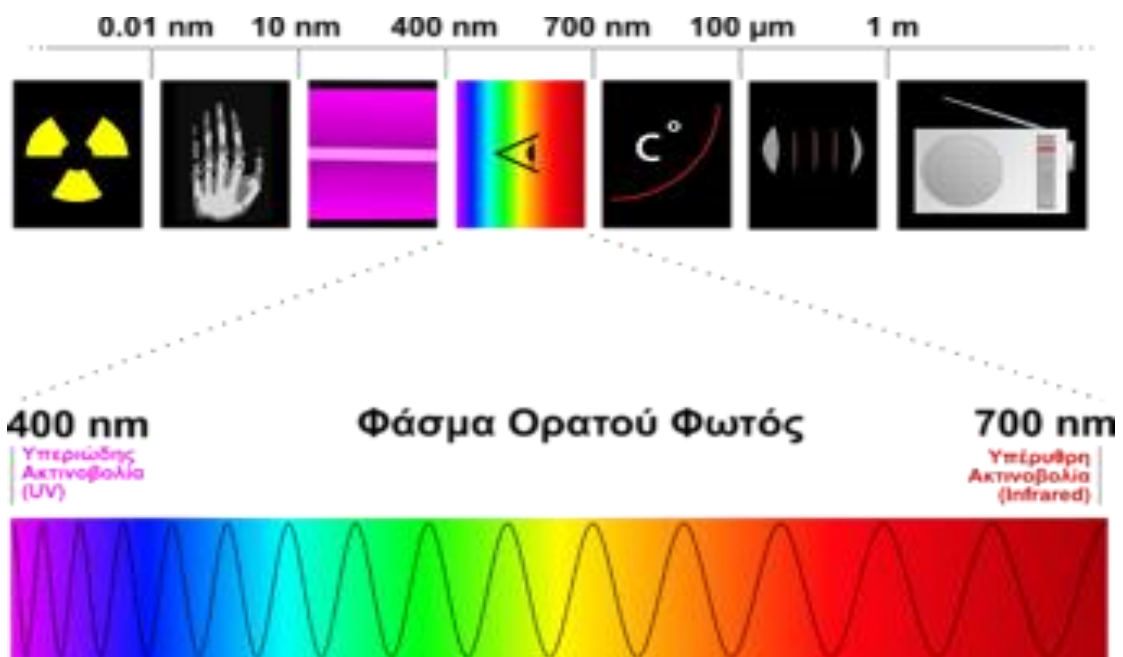
Πολλοί ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη CD για την ενίσχυση της κβαντικής απόδοσης και της διασποράς τους σε πολικούς διαλύτες. Ένας εύκολος τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι να ενσωματωθούν διάφορες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των CD. Ο Zhu και οι συνεργάτες του ανέφεραν μια κατεργασία με θέρμανση υπό διαλύτη χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ και αιθυλενοδιαμίνη. Προέκυψε ότι οι μεταβολές στην αναλογία των δύο προδρόμων επηρέασαν την κβαντική απόδοση σε απόκριση του Fe<sup>3+</sup>. Ακόμα, διαπίστωσαν ότι η αλλαγή του λόγου των δύο συστατικών διαφοροποίησε τον αριθμό των υδροξυλίων και καρβοξυλίων. Έτσι, το τελικό προϊόν έδειξε διαφορετικές εντάσεις φθορισμού. Χωρίς ομάδες αμίνης, η κβαντική απόδοση ήταν μικρότερη από 10% και η μέγιστη κβαντική απόδοση ήταν 60% σε σύγκριση με εκείνη της θεικής κινίνης.<sup>26</sup>

## 2.2 Δομικός Χαρακτηρισμός

Οι οπτικές τεχνικές ανάλυσης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις φασματοσκοπικές και τις μη φασματοσκοπικές. Οι φασματοσκοπικές βασίζονται στην ικανότητα διαφόρων ουσιών να αλληλεπιδρούν με ακτινοβολίες χαρακτηριστικών συχνοτήτων και στη μέτρηση φασμάτων (μήκος κύματος, ένταση της ακτινοβολίας). Οι μη φασματοσκοπικές δεν χρησιμοποιούν φάσματα αλλά βασίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης, η οποία συνεπάγεται αλλαγή στη διεύθυνση ή τις φυσικές ιδιότητες της ακτινοβολίας. Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), η Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL) και η Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis), ανήκουν στις φασματοσκοπικές μεθόδους ανάλυσης. Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων αυτών είναι η μεγάλη ευαισθησία που επιτρέπει τον προσδιορισμό μικρών ποσοτήτων, ο μικρός χρόνος ανάλυσης, η δυνατότητα αυτοματοποίησης, η ευκολία στη διεξαγωγή της μέτρησης αλλά και το ότι είναι μη καταστρεπτικές μέθοδοι. Τα μειονεκτήματα των μεθόδων είναι η μικρότερη ακρίβεια και ότι χρειάζονται πρότυπες ουσίες για την βαθμονόμηση των οργάνων.

### 2.2.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους- Ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, Vis) τμήματος είναι μεταξύ 10-380 nm και 380-780 nm αντίστοιχα. Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στις περιοχές αυτές είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Συγκεκριμένα, τα φάσματα απορρόφησης που προκαλούνται σε αυτό το είδος της φασματοσκοπίας οφείλονται στην μεταφορά ηλεκτρονίων από την μια τροχιά σε μια άλλη. Στην φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, η απορροφούμενη ενέργεια αντιστοιχεί στην ποσότητα που απαιτείται για τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό σε κάποιο άλλο.<sup>27</sup>



Εικόνα 2.1: Φάσμα Ορατού Φωτός

Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή (ενέργεια περίπου 100 Kcal / mole) προκαλεί

μεταβολές ηλεκτρονιακές, δόνησης αλλά και περιστροφής. Ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών και των γειτονικών ταινιών δόνησης και περιστροφής δεν είναι δυνατός, συνεπώς το τελικό αποτέλεσμα είναι η λήψη ευρείων κορυφών.<sup>28</sup> Στο υπεριώδες διακρίνουμε δύο περιοχές: α) το εγγύς υπεριώδες (400 με 190 nm) και β) το άπω υπεριώδες (190 με 100 nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, διότι η απορρόφηση κάτω από τα 190 nm α) από το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες τα οπτικά εξαρτήματα (κυψελίδες) και β) από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες. Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή.

Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι της τάξης μερικών eV, δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

όπου E: ενέργεια, λ: μήκος κύματος, h: σταθερά Planck =  $4,1356 \cdot 10^{-15}$  eV, c: ταχύτητα του φωτός, ν: συχνότητα

Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS στηρίζεται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Η ποσοτική σχέση δίνεται από το νόμο Beer-Lambert.

Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert ισχύει:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot C \cdot l} \quad (2)$$

Όπου  $\epsilon$  η συγκέντρωση του διαλύματος, I η διαδρομή που κάνει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα και  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από το μόριο ή ιόν που απορροφά σε ορισμένο διαλύτη και από τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Η σχέση (2) μετασχηματίζεται σε λογαριθμική μορφή:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon \cdot C \cdot l \quad (3)$$

Το  $\epsilon$  είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (molar absorption coefficient) και συνδέεται με το συντελεστή απορρόφησης  $a$  με τη σχέση:

$$\epsilon = \frac{a}{2.303} \quad (4)$$

Το γινόμενο  $\epsilon \cdot C \cdot l$  ονομάζεται απορρόφηση **A**, (absorbance).

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (5)$$

Ο λόγος  $\frac{I}{I_0}$  ονομάζεται διαπερατότητα **T**.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

Από τις σχέσεις (3) και (6) ισχύει

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

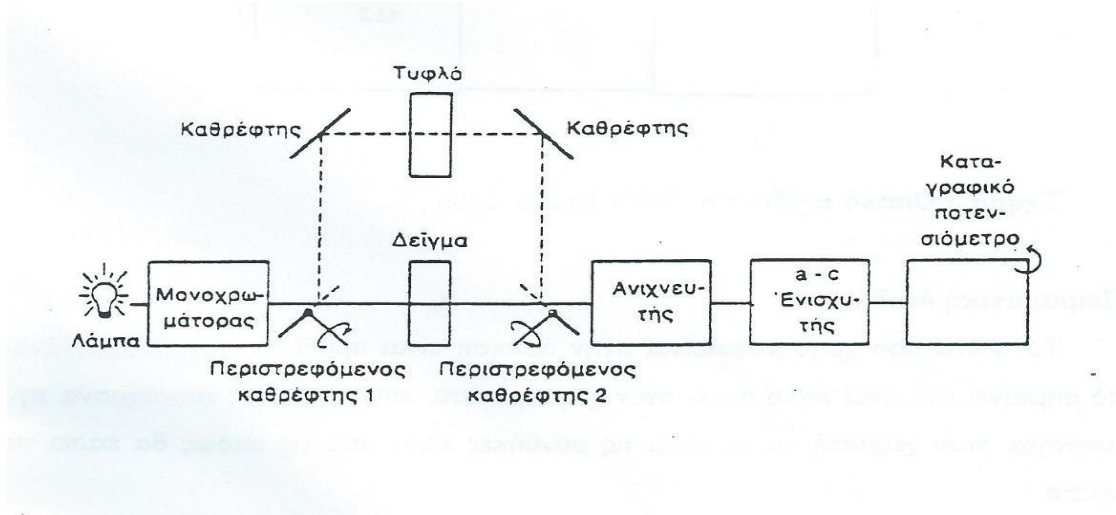
Ο νόμος του Beer ισχύει όταν:

- 1) η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική
- 2) Τα χημικά είδη που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα στη διαδικασία απορρόφησης
- 3) η απορρόφηση συμβαίνει σ' έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής
- 4) η ενεργειακή υποβάθμιση είναι γρήγορη (όχι φθορισμός). Γενικά ισχύει για αραιά διαλύματα.

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας.

Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, ονομάζεται μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με  $\lambda_{\max}$ . Η τιμή του  $\lambda_{\max}$  είναι χαρακτηριστική της ουσίας, άρα μας δίνει ποιοτική πληροφορία. Το εμβαδόν της κορυφής του φάσματος σχετίζεται με τη ποσότητα της ουσίας, άρα δίνει ποσοτική πληροφορία.

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται είναι διπλής δέσμης. Η μία περνά μέσα από το δείγμα της ουσίας που μελετάται και η άλλη από τον αέρα, πέφτοντας στον ανιχνευτή αφού περάσουν από τον μονοχρωμάτορα και τον «κοφτήρα».



Εικόνα 2.2: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης με περιστρεφόμενους καθρέφτες

Στο UV η πηγή ακτινοβολίας είναι λυχνία δευτερίου ( $^2D$ ) και χρησιμοποιούνται κυψελίδες χαλαζία (quartz) ενώ στο κομμάτι του VIS χρησιμοποιείται λυχνία βολφραμίου(W) και γυάλινες κυψελίδες.



Εικόνα 2.3: Λυχνία δευτερίου(UV)



Εικόνα 2.4: Λυχνία Βολφραμίου(VIS)



Εικόνα 2.5: Κυψελίδες χαλαζία

Η λήψη των φασμάτων έγινε στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Ανόργανης Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο σε φωτόμετρο διπλής δέσμης (μοντέλο CARY1E) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η καταγραφή του φάσματος γίνεται



σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, που είναι συνδεδεμένος με το φωτόμετρο, μέσω του προγράμματος CARY WinUV.<sup>29,30,31</sup>



Εικόνα 2.6: Φωτόμετρο διπλής δέσμης ( CARY1E)



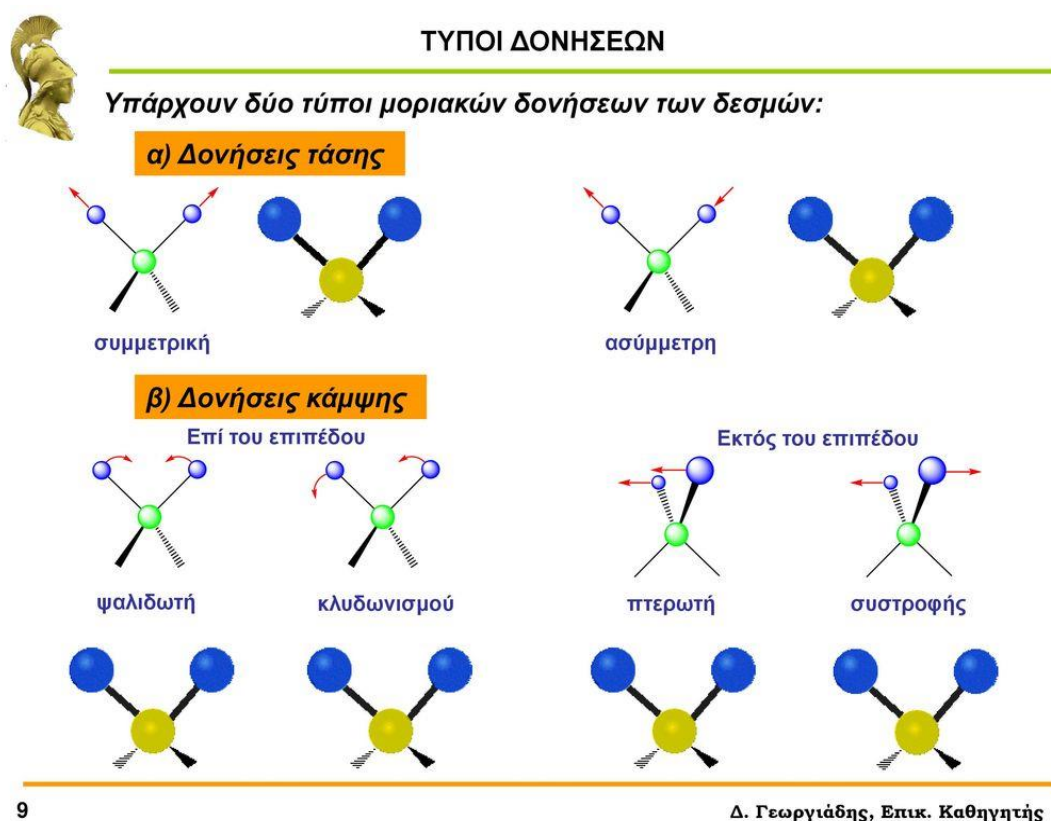
Εικόνα 2.7: Εσωτερικό φωτομέτρου- δειγματοφορέας

## 2.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (IR) είναι μια από τις βασικές φασματοσκοπικές τεχνικές. Η τεχνική αυτή έχει στόχο την ταυτοποίηση και την διευκρίνιση της συντάξεως αγνώστων ενώσεων ενώ αναφέρεται στο σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη, είτε πρόκειται για άτομα, μόρια ή ιόντα. Τα αποτελέσματα αυτής της αλληλεπίδρασης μπορούν να αξιοποιηθούν για την μελέτη της δομής των ατόμων και των μορίων. Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Συνήθως, αντί για την μονάδα μήκους κύματος( $\lambda$ ) σε  $\mu\text{m}$  χρησιμοποιείται ο κυματαριθμός( $\nu$ ) σε  $\text{cm}^{-1}$ , όπου  $\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^4$ . Το υπέρυθρο είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μεταξύ του ορατού και των μικροκυμάτων, δηλαδή σε μήκη κύματος μεταξύ  $0,75 \mu\text{m}$  και  $1000 \mu\text{m}$ . Διακρίνεται σε τρεις (3) περιοχές: Το εγγύς υπέρυθρο στα  $0,75 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$  ( $13300-4000 \text{ cm}^{-1}$ ), το κυρίως υπέρυθρο στα  $2,5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$  ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) και το άπω υπέρυθρο στα  $25 \mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$  ( $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

Η υπέρυθη ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός

μορίου. Προκειμένου να είναι μία δονητική μετάπτωση ενεργή στην απορρόφηση ή εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας θα πρέπει η διπολική ροπή του μορίου να μεταβάλλεται διαρκώς κατά την διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Οι δονήσεις χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: *a)* τις δονήσεις τάσεως ή εκτατικές (stretching vibration) και *b)* τις δονήσεις κάμψης. Αναλυτικότερα, *a)* Οι δονήσεις τάσης ( $\nu$ ) μπορεί να είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες και παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. *b)* Οι δονήσεις κάμψης ( $\delta$ ) χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους: δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης, αιώρησης, σείσης και συστροφής.<sup>32,33</sup>



Εικόνα 2.8: Τύποι δονήσεων

Η περιοχή του άπω υπέρυθρου, δηλαδή στα  $400-10\text{ cm}^{-1}$ , παρέχει αρκετές χρήσιμες πληροφορίες για την δομή οργανικών ενώσεων. Όμως στην περιοχή αυτή η ευαισθησία του κλασσικού φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Γι' αυτό το

λόγο αναπτύχθηκαν η φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy, FT-IR). Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος.

### Οργανολογία

Τα κύρια στοιχεία του φασματόμετρου FT-IR είναι η πηγή, το συμβολόμετρο και οι ανιχνευτές.

### Πηγή

Οι πηγές που χρησιμοποιούν τα φασματοφωτόμετρα FT-IR στο μέσο υπέρυθρο φάσμα είναι του ίδιου τύπου με αυτές των συμβατικών φασματοφωτόμετρων IR, δηλαδή λυχνίες Globar ή Nerst, ενώ στην περίπτωση που εξετάζεται η άπω υπέρυθρη περιοχή, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης, ενώ για κοντινό υπέρυθρο φάσμα χρησιμοποιούνται συνήθως λάμπες βολφραμίου.

### Συμβολόμετρο

Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο συμβολόμετρο είναι το συμβολόμετρο *Michelson*, το οποίο αποτελείται από δύο κάτοπτρα, ένα σταθερό και ένα κινητό. Τα επίπεδα των δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, και ανάμεσα τους κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (*beam splitter*). Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50% αντίστοιχα.

### Ανιχνευτής

Όσον αφορά τους ανιχνευτές, οι δύο πιο διαδεδομένοι τύποι είναι ο *DTGS* (*deuterated triglycine sulfate*) που αποτελούνται από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη και οι *MCT* που κατασκευάζονται από τελλουρίδιο καδμίου υδραργύρου (*mercury cadmium telluride*). Και οι

δύο πλεονεκτούν σημαντικά σε σχέση με τους περισσότερους ανιχνευτές που χρησιμοποιούν τα κλασικά φασματοφωτόμετρα IR ως προς το χρόνο απόκρισης, που είναι πολύ αργός για τους γρήγορους χρόνους σάρωσης των συμβολόμετρων.

### Λειτουργία

Κατά την ανάλυση FT-IR, η πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία προς το συμβολόμετρο Michelson το οποίο αποτελείται από έναν διαιρέτη ακτινοβολίας και δύο κάτοπτρα, κάθετα μεταξύ τους, η οποία διαχωρίζεται σε δύο δέσμες από τον διαχωριστή δέσμης. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη στο κινητό και στη συνέχεια, αφού αντανakλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου και συμβάλλουν. Μετά τη συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας.

Καθώς το κινούμενο κάτοπτρο εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις, η διαφορά οπτικής διαδρομής στο σταθερό κάτοπτρο αλλάζει έτσι ώστε η διαφορά φάσης να αλλάζει με το χρόνο. Οι δέσμες φωτός ενώνονται ξανά στο συμβολόμετρο Michelson προς παραγωγή φωτός παρεμβολής. Η ένταση του οποίου καταγράφεται σε ένα φάσμα απορρόφησης με τη διαφορά οπτικής διαδρομής να καταγράφεται στον οριζόντιο του άξονα ( $x'$ ). Η διαμορφωμένη λόγω συμβολής ακτινοβολία IR διέρχεται από την κυψελίδα του δείγματος. Το συμβολόγραμμα (interferogram) που δίνει το όργανο μετατρέπεται σε τυπικό φάσμα IR (%T συναρτήσει  $\tilde{\nu}$ ) από τον υπολογιστή χρησιμοποιώντας τον μετασχηματισμό Fourier. Η συγκεκριμένη τεχνική προτιμάται λόγω της ταχείας σάρωσης και καταγραφής φάσματος, της μεγάλης διακριτικής ικανότητας (ιδίως εάν χρησιμοποιείται συμβολόμετρο λέιζερ και του αυξημένου λόγου σήματος προς θόρυβο (S/N)).

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου FT-IR είναι τα εξής:

Πλεονέκτημα Fellgett: Χρήση συμβολόμετρου έναντι του μονοχρωμάτορα. Μετριοούνται όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα συγκριτικά με τη συμβατική IR όπου μετρείται κάθε συχνότητα χωριστά.

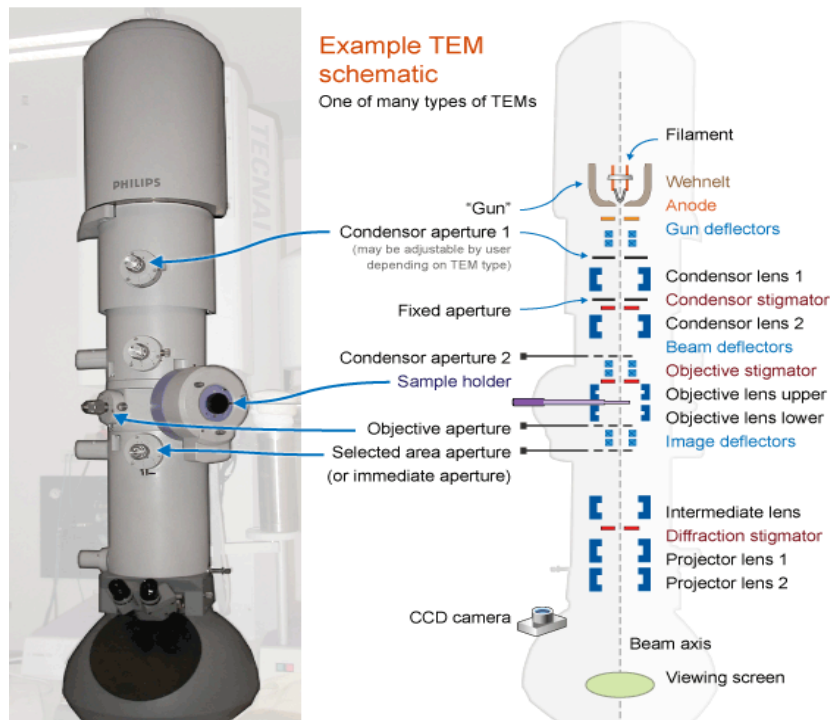
Πλεονέκτημα Zaccuinot: Πιο ευαίσθητους ανιχνευτές, πολύ υψηλότερης οπτικής απόδοσης, που προκύπτει από τη μη αναγκαιότητα παρεμβολής σχισμών μικρού εύρους και την πρόσκρουση ολόκληρης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο σύστημα.

Πλεονέκτημα Connes: Τα όργανα FT-IR χρησιμοποιούν ένα λέιζερ HeNe ως εσωτερικό πρότυπο βαθμονόμησης του μήκους κύματος. Με αυτόν τον τρόπο αυτοβαθμονομούνται και δε χρειάζεται να βαθμονομηθούν από τον χρήστη.

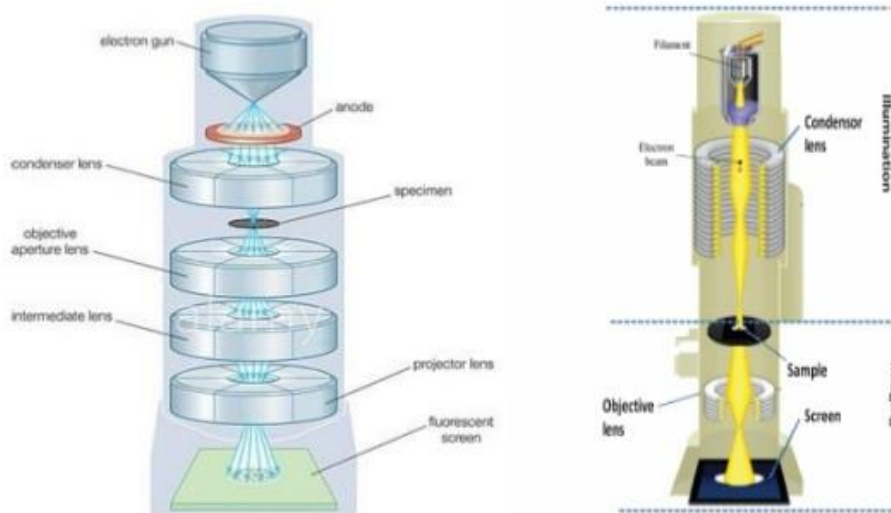
Πλεονέκτημα μηχανικής απλούστευσης: Το κινούμενο κάτοπτρο του συμβολόμετρου είναι το μόνο κινητό εξάρτημα του οργάνου, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα μηχανικής βλάβης.

### 2.2.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Υψηλής Ανάλυσης (HR-TEM)

Το TEM λειτουργεί με τις ίδιες βασικές αρχές με το μικροσκόπιο φωτός, αλλά χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί για φως. Επειδή το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερο από εκείνο του φωτός, η βέλτιστη ανάλυση που επιτυγχάνεται για τις εικόνες TEM είναι πολύ μεγαλύτερης τάξης μεγέθους από εκείνες ενός μικροσκοπίου φωτός. Έτσι, τα TEM μπορούν να αποκαλύψουν λεπτομέρειες της εσωτερικής δομής - σε ορισμένες περιπτώσεις τόσο μικρές όσο με μεμονωμένα άτομα. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας που επιταχύνουν προσεγγίζοντας την ταχύτητα του φωτός. Κάνει χρήση τόσο των μεταδιδόμενων όσο και των διασκορπισμένων δεσμών έτσι ώστε να δημιουργήσει μια εικόνα παρεμβολής. Είναι μια εικόνα αντίθεσης φάσης και το μέγεθός της συνήθως είναι τόσο μικρό όσο το μοναδιαίο πλέγμα του κρυστάλλου. Σε αυτή την περίπτωση, τα εξερχόμενα διαμορφωμένα κύματα ηλεκτρονίων σε πολύ χαμηλές γωνίες κλίσης παρεμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διάδοσης μέσω του αντικειμενικού φακού. Όλα τα ηλεκτρόνια που αναδύονται από το δείγμα συνδυάζονται σε ένα σημείο στο επίπεδο της εικόνας. Θεωρώντας ένα πολύ λεπτό πλέγμα κρυστάλλου που έχει κλίση τέτοια ώστε μια κατεύθυνση χαμηλού δείκτη να είναι ακριβώς κάθετη προς τη δέσμη ηλεκτρονίων. Όλα τα επίπεδα πλέγματος γύρω από την δέσμη ηλεκτρονίων θα είναι αρκετά κοντά στη θέση Bragg και θα διαθλάσουν την κύρια δέσμη.



Εικόνα 2.9: Σχηματική απεικόνιση μικροσκοπίου TEM



## Transmission Electron Microscope (TEM)

Εικόνα 2.10: Γενική διάταξη ενός TEM που περιγράφει τη διαδρομή της δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα TEM

Το πρότυπο περίθλασης είναι ο μετασχηματισμός Fourier του περιοδικού δυναμικού για τα ηλεκτρόνια στις δύο διαστάσεις. Στον αντικειμενικό φακό όλες οι διαθλώμενες δέσμες

και η πρωτεύουσα δέσμη συστέλλονται ξανά, η παρέμβασή τους παρέχει έναν οπίσθιο μετασχηματισμό και οδηγεί σε μια διευρυμένη εικόνα του περιοδικού δυναμικού.<sup>34</sup> Σχετικά με την προετοιμασία του δείγματος, ένα δείγμα TEM πρέπει να είναι αρκετά λεπτό ώστε να μεταδίδει επαρκή ηλεκτρόνια για να σχηματίσει μια εικόνα με ελάχιστη απώλεια ενέργειας.<sup>35</sup> Επομένως, η προετοιμασία των δειγμάτων αποτελεί σημαντική πτυχή της ανάλυσης TEM. Για τα περισσότερα ηλεκτρονικά υλικά, μια κοινή ακολουθία τεχνικών προετοιμασίας είναι η κοπή με δίσκο με υπερήχους, η ανάμιξη και η άλεση με ιόντα. Η εκτύπωση είναι μια τεχνική προετοιμασίας που παράγει ένα δείγμα με λεπτή κεντρική περιοχή και ένα εξωτερικό χείλος επαρκούς πάχους για να διευκολύνει το χειρισμό. Το άλεσμα με ιόντα είναι παραδοσιακά το τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του δείγματος. Σε αυτή τη διαδικασία, τα φορτισμένα ιόντα αργού επιταχύνονται στην επιφάνεια του δείγματος με την εφαρμογή υψηλής τάσης. Η πρόσκρουση ιόντων στην επιφάνεια του δείγματος αφαιρεί το υλικό ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ορμής.<sup>36,37</sup>

#### 2.2.4 Κατηγοριοποίηση Κβαντικών Τελιών Άνθρακα

Τα CDs θεωρούνται ως ένα είδος νανοϋλικού, με μέγεθος μικρότερο από 20 nm, το οποίο αποτελείται από σκελετό άνθρακα  $sp^2$  /  $sp^3$  και άφθονες λειτουργικές ομάδες και αλυσίδες πολυμερούς. Η μεγάλη ποσότητα επιφανειακών ομάδων και πολυμερικές αλυσίδες όπως το καρβοξύλιο, το υδροξύλιο, η αμίνη προσδίδουν στα CDs εξαιρετική υδατοδιαλυτότητα.

Στην σημερινή εποχή, λόγω της ανάπτυξης πολλών μεθόδων σύνθεσης και της αφθονίας των πρώτων υλών, τα CDs αποτελούν μια καθολική έννοια για να αποκαλούν το 0D νανοϋλικό που αποτελείται κυρίως από άνθρακα, έτσι τα CDs ταξινομήθηκαν περαιτέρω σύμφωνα με τη δομή και τα χαρακτηριστικά τους. Παρά τις εκτενείς συζητήσεις γύρω από την διάκριση και την ονοματολογία των CDs καθίσταται όλο και πιο σαφές ότι τα CDs μπορούσαν να χωριστούν σε τελείες πολυμερών (PDs), κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs), και νανοτελείες άνθρακα (CNDs). Παρόλο που πολλά CDs έχουν δημιουργηθεί με μεθόδους σύνθεσης από καθαρές πρώτες ύλες, εξακολουθεί να είναι δύσκολη η σύνθεση CDs με ικανοποιητικές ιδιότητες όπως ισχυρή (υπέρυθρη) φωτοφωταύγεια για βιοαπεικόνιση με ισχυρή ικανότητα διεύθυνσης, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα για LED. Επιπλέον, πολλά βασικά

ζητήματα, όπως η επίδραση των μεθόδων και των συνθηκών σύνθεσης στις δομές και τις ιδιότητες, η μορφολογία και το μέγεθος, ο μηχανισμός φωτοφωταύγειας δεν έχουν διερευνηθεί εις βάθος για τα CDs. Είναι σημαντικό να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ της σύνθεσης και των ιδιοτήτων.

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, φαίνεται ότι τα PDs μελετώνται όλο και περισσότερο. Διαθέτουν υβριδική δομή πολυμερούς / άνθρακα και αναπτύχθηκε ευρέως λόγω του ατελούς ανθρακοποίησης των πολυμερικών πλεγμάτων με υδροθερμικές μεθόδους. Οι PDs όχι μόνο κατέχουν τις οπτικές ιδιότητες των «κλασικών» CD αλλά έχουν και την ιδιότητα του πολυμερούς.<sup>21,38</sup> Έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο / άζωτο, εξαιρετική υδατοδιαλυτότητα και εξαιρετική κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας (PL QY) τα οποία αποδίδονται στην υβριδική δομή πολυμερούς / άνθρακα και στον ειδικό μηχανισμό φωτοφωταύγειας. Οι πολυμερείς ιδιότητες περιλαμβάνουν κυρίως τρία στοιχεία: (i) άφθονες λειτουργικές ομάδες και μικρές αλυσίδες πολυμερούς, (ii) πολυδιασπορά στις δομές και στις ιδιότητες που επηρεάζονται από τη σύνθετη διαδικασία πολυμερισμού και τις συνθήκες αντίδρασης που δεν είναι σταθερές, και (iii) σταυροσυνδεδεμένη δομή (crosslinked structure) που προκύπτει από τη διαδικασία της αφυδάτωσης και της αποικοδόμησης. Οι πολυμερικές ιδιότητες δεν απαντώνται στα GQDs, CQDs και CNDs. Φαίνεται από τα μέχρι τώρα πειράματα ότι τα PDs θα πρέπει να λαμβάνονται συνήθως μέσω του άνθρακα των πολυμερικών πλεγμάτων, οπότε ο βαθμός ανθρακοποίησης, ως σημαντικός παράμετρος για την αξιολόγηση της υβριδικής δομής των πολυμερών / άνθρακα των PDs, έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των PDs. Τα PDs που παρασκευάζονται με post decoration έχουν τις πλήρεις δομές πυρήνα CQDs ή CNDs με ένα σαφές όριο μεταξύ του πυρήνα και του πολυμερικού πλέγματος. Αντίθετα, τα PDs που έχουν παρασκευαστεί με ανθρακοποίηση στα πλαίσια κάποιας μέθοδου bottom-up συνήθως δεν φαίνεται κάποιο σαφές όριο μεταξύ του πυρήνα και του πλέγματος. Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αυτές οι αναφορές υποδεικνύουν ότι μερικά PDs παρουσιάζουν άμορφη δομή ενώ μερικές άλλες δείχνουν την δομή πλέγματος όταν μετρηθούν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM). Η παρατηρούμενη δομή κρυσταλλικού πλέγματος θα μπορούσε να είναι όχι μόνο το πλέγμα του γραφίτη αλλά και η διατεταγμένη και συμπαγής δομή του πολυμερούς πλαισίου.<sup>21</sup> Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι χώροι πλέγματος πολλών αναφερθέντων CD είναι ασυμβίβαστοι με τους χώρους πλέγματος γραφίτη. Εκτός αυτού, οι χώροι πλέγματος γραφίτη θα μπορούσαν να εμφανιστούν με μεταβολή λόγω της υβριδικής δομής πολυμερούς / άνθρακα, όπως η



αλυσίδα του πολυμερούς εισάγεται μεταξύ δομών γραφίτη με αποτέλεσμα τη μεταβολή των χώρων πλέγματος.

Άλλος ένας νέος τύπος υλικών φθορισμού χωρίς μέταλλα που έχει ερευνηθεί είναι οι κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs). Γενικά, υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι για τη σύνθεση των NGQD, δηλαδή η μέθοδος πολλαπλών σταδίων και η μέθοδος ενός βήματος. Οι μέθοδοι πολλαπλών σταδίων απαιτούν συνήθως τη σύνθεση οξειδίου του γραφενίου (GO), μειωμένου GO (rGO) ή GQDs πρώτα και στη συνέχεια η πρόσμιξη αζώτου πραγματοποιείται με ηλεκτροχημική παραγωγή, υδροθερμικές μεθόδους ή κατεργασία υψηλής θερμοκρασίας. Ορισμένες από αυτές τις μεθόδους χρειάζονται περαιτέρω χημική προσαρμογή για να γίνει αναγωγή του αζωτούχου γραφενίου σε NGQDs. Επιπλέον, μέθοδοι πολλαπλών σταδίων περιλαμβάνουν την οργανική σύνθεση, την εκκένωση τόξου και τη διαδικασία ατμού. Προφανώς, οι μέθοδοι πολλαπλών σταδίων είναι περισσότερο περίπλοκες. Για να ξεπεραστεί αυτό το ζήτημα, έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι ενός βήματος. Για παράδειγμα, οι NGQD έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας γλυκίνη, γλυκόζη ή κιτρικό οξύ ως πηγή άνθρακα ή χρησιμοποιώντας αμμωνία, δικυανοδιαμίδα, αμινομεθάνιο, 3,4-διυδροξυ-L-φαινυλαλανίνη ή γλυκίνη ως πηγή αζώτου μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας. Τέτοιες μέθοδοι ενός βήματος απαιτούν συνήθως υψηλή θερμοκρασία και / ή υψηλή πίεση. Τα μικροκύματα μπορούν να ενισχύσουν τη διεργασία της εξανθράκωσης και έτσι να επιταχύνει τον ρυθμό αντίδρασης παρουσία αντιδραστήριου επιφανειακής παθητικότητας ή καταλύτη άλατος μετάλλου. Ωστόσο, μέχρι στιγμής, δεν υπάρχουν αναφορές σχετικά με την εξαιρετικά γρήγορη σύνθεση υψηλής ποιότητας σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Συνδυάζοντας και τα δύο πλεονεκτήματα της καταλυτικής επίδρασης της αμμωνίας και της ταχείας αντίδρασης των μικροκυμάτων, μία εύκολη μέθοδος για την εξαιρετικά γρήγορη σύνθεση υψηλής ποιότητας NGQDs ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιώντας γλυκόζη και διάλυμα αμμωνίας σε έναν οικιακό φούρνο μικροκυμάτων. Η γλυκόζη δρα ως πηγή άνθρακα, η αμμωνία δεν μπορεί να δρα μόνο ως καταλύτης αφυδάτωσης μεταξύ των μορίων γλυκόζης και του υδατικού διαλύματος, αλλά επίσης να ενεργεί ως πηγή πρόσμιξης αζώτου και τα μικροκύματα μπορούν να επιταχύνουν σημαντικά τον ρυθμό αντίδρασης και να εγγυηθεί την εξαιρετικά γρήγορη σύνθεση NGQDs μέσα σε 1 λεπτό. Η σύνθεση μικροκυμάτων, η οποία οδηγείται με αμμωνία, είναι πολύ φθηνή, φιλική προς το περιβάλλον και είναι κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας παραγωγή.

Όταν το διάλυμα γλυκόζης χωρίς αμμωνία ακτινοβολήθηκε από μικροκύματα δεν σχηματίστηκαν GQDs, γεγονός που υποδηλώνει ότι η αμμωνία μπορεί να δρα ως καταλύτης αφυδάτωσης μεταξύ των μορίων γλυκόζης και του υδατικού διαλύματος για να σχηματίσει NGQDs. Ως εκ τούτου, η αντίδραση οδηγείται με αμμωνία και υποβοηθείται από μικροκύματα. Όταν και οι δύο παράγοντες (αμμωνία και μικροκύματα) ικανοποιούνται ταυτόχρονα, η αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί αποτελεσματικά και να επιταχυνθεί σημαντικά ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη και θα διαρκέσει λιγότερο από 1 λεπτό για να σχηματίσουν μονοδιασπαρμένα NGQDs. Η μορφολογία και η κατανομή των NGQD χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης (TEM). Για να επιβεβαιωθεί περαιτέρω εάν οι κβαντικές τελείες είναι τελείες άνθρακα ή τελείες γραφενίου, πραγματοποιήθηκαν εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης (HRTEM) των NGQD με διαφορετικά επίπεδα πλέγματος. Είναι εύκολο να διαπιστώσει κανείς ότι οι NGQDs παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλική ποιότητα όπως αποκαλύπτεται από την παρουσία πλεγμάτων στα άκρα. Η εικόνα μετασχηματισμού Fourier (FFT) μιας επιλεγμένης περιοχής αποκαλύπτει μια εξαγωνική δομή, επιβεβαιώνοντας περαιτέρω τη δομή του γραφενίου. Επομένως, συμπεραίνεται ότι οι κβαντικές τελείες δεν είναι κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs) αλλά κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs).<sup>39</sup>

Οι κβαντικές τελείες γραφίτη (GQDs) δυνητικά μπορούν να βρεθούν σε αφθονία και ταυτόχρονα έχουν οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες που τις κάνουν να είναι ένα ενδιαφέρον προηγμένο υλικό με πολλές εφαρμογές. Έχει αποδειχθεί ότι τα GQDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς που εκτείνονται από την ενέργεια μέχρι τους νανοαισθητήρες. Παρά τη μεγάλη αυτή δυνατότητα, η κύρια δυσκολία εξακολουθεί να είναι η παραγωγή υψηλής ποιότητας GQDs. Οι υπάρχουσες μέθοδοι σύνθεσης, έχουν ως αποτέλεσμα σωματίδια τα οποία δεν είναι καλά καθορισμένα. Μια μέθοδος που επιτρέπει τη σύνθεση μεγάλης κλίμακας GQDs με καλά καθορισμένο μέγεθος και χημική λειτουργικότητα εξακολουθεί να λείπει και σίγουρα θα ενίσχυε την έρευνα και τις εφαρμογές στον τομέα αυτό. Παρόλο που έχει πραγματοποιηθεί (κυρίως θεωρητική) έρευνα για τα GQDs, οι μηχανισμοί φωταύγειας και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες δεν είναι πλήρως κατανοητές ούτε σε αυτή την μορφή κβαντικών τελειών. Αναμένεται ότι καθώς οι μέθοδοι σύνθεσης βελτιώνονται, τόσο η φασματοσκοπική όσο και η θεωρητική κατανόηση των μηχανισμών να αυξηθούν. Ομοίως μπορεί να αναμένεται ότι οι εμπορικές εφαρμογές θα εξελιχθούν τάχιστα

όταν είναι διαθέσιμα GQDs ικανοποιητικής ποιότητας σε μεγάλη κλίμακα αλλά απαιτείται ακόμα αρκετή ερευνητική δουλειά για την επίτευξη του στόχου αυτού.

Ακόμα, πολλοί ερευνητές έχουν εστιάσει στις οπτικές ιδιότητες των νανουλικών άνθρακα (CNDs) που φαίνεται να είναι παρόμοιες. Κάποιοι έχουν δείξει, για παράδειγμα, φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ CND και παραγώγων τολουολίου και ανιλίνης και έχουν επισημάνει την εμπλοκή καταστάσεων παγίδευσης σε τέτοιες διεργασίες. Ομοίως, η ηλεκτροφωταύγεια των CNDs έχει επίσης συνδεθεί με καταστάσεις παγίδευσης. Πρόσφατα, η προσοχή έχει μετατοπιστεί σε φασματοσκοπία μονοσωματιδίων με CNDs. Αυτό έχει αποκαλύψει σωματίδια με απλά και πολυχρωμοφόρα χαρακτηριστικά, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν μετά την επεξεργασία. Η φασματοσκοπία με την βοήθεια χρονικής ανάλυσης υποδεικνύει μεταξύ άλλων ότι οι επιφανειακές καταστάσεις είναι η προέλευση της φωταύγειας στα διάφορα υλικά άνθρακα. Φαίνεται να υπάρχει μια αρκετά στενή φωταύγεια για κβαντικές τελείες γραφενίου με στενή κατανομή μεγέθους που είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος διέγερσης. Τα ετεροάτομα ενσωματώνονται συχνά σε νανοδομές άνθρακα ως ένας τρόπος για να ρυθμιστούν οι οπτικές τους ιδιότητες. Αυτές οι παρατηρήσεις έχουν προκαλέσει μια αμφιλεγόμενη συζήτηση σχετικά με το πόσο επηρεάζονται οι οπτικές ιδιότητες και ιδιαίτερα η φωταύγεια αυτών των σωματιδίων από την κβαντική απομόνωση και / ή τις χημικά διακριτές επιφανειακές καταστάσεις. Ο Yoo και η ομάδα του αναφέρονται σε δείγματα που συντίθενται υπό πίεση ως pCNDs και σε εκείνα που συντίθενται υπό συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή, σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, ως aCNDs. Στη συνέχεια, στράφηκαν στο δομικό χαρακτηρισμό των pCNDs. Με τη βοήθεια του φάσματος περίθλασης ακτίνων X (XRD) των pCNDs, ευρεία κορυφή, υποδεικνύοντας την παρουσία νανοσυσσωματωμένων και σχετικώς άτακτων δομών. Με βάση το φάσμα IR επιβεβαιώνεται η παρουσία αρωματικών  $sp^2$  ανθράκων και αμιδικών ομάδων. Επιπλέον, συμπληρωματικές πληροφορίες για τις δομές των pCNDs και των aCNDs προήλθαν από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση σε συνδυασμό με τις μετρήσεις φασματομετρίας μάζας (TGA-MS) που κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι γενικές χημικές δομές των aCND και pCND είναι παρόμοιες.<sup>40</sup>

Οι αναλύσεις H- και C-NMR (υγρή και στερεή κατάσταση) των pCND επιβεβαιώνουν την παρουσία ανθράκων που προέρχονται από καρβοξυλικά και αμίδια. Δεν ανιχνεύθηκαν σήματα για άνθρακες πρωτονιωμένου αρωματικού δακτυλίου. Σχετικά με την μικροσκοπία προκύπτει ότι ο διαθρωτικός χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HR-TEM) δεν έδωσε ένδειξη κρυσταλλικών σωματιδίων, σύμφωνα με τα

δεδομένα XRD. Αυτό είναι επίσης εμφανές σε πειράματα διάθλασης ηλεκτρονίων, όπου δεν παρατηρήθηκε περίθλαση κρυσταλλινών. Τα άμορφα συσσωματώματα, από την άλλη πλευρά, παρουσιάζουν πολύ μικρή αντίθεση πάχους μάζας ώστε να είναι ανιχνεύσιμα σε HR-TEM. Λόγω του μεγέθους και της σύνθεσής του, η φύση του υλικού μπορεί να περιγραφεί καλύτερα ως ασθενώς διατεταγμένη. Σχετικά με τον μηχανισμό οι ερευνητές και εδώ είδαν ότι ο δομικός και ο μικροσκοπικός χαρακτηρισμός υποδηλώνει το σχηματισμό των νανοσωματιδίων, ισχυρά ενεργοποιημένων συστημάτων  $sp^2$ . Γενικά, οι διεργασίες εξανθράκωσης είναι αντιδράσεις πολυμερισμού με μεσολάβηση ριζών. Η ουρία σχημάτισε αρωματικά ολιγομερή μετά από την θερμική αποσύνθεση. Φυσικά, γίνεται η υπόθεση ότι η υψηλή συγκέντρωση των προδρόμων και η ταχεία θέρμανση επιτρέπουν να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις πολυμερισμού και ανθρακώσεως.<sup>41</sup>

Όπως είναι εμφανές και από τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, οι περισσότερες προσπάθειες που έχουν γίνει για την μελέτη των μηχανισμών των διαφορετικών κατηγοριών CQDs βασίζονται στις ίδιες μεθόδους χαρακτηρισμού αλλά δεν έχει βρεθεί κάποιος που να εξηγεί πλήρως. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλοι οι ερευνητές καταλήγουν στα ίδια συμπεράσματα ως προς τις εφαρμογές που έχουν τα CDs παρ' όλο που υπάρχουν δομικές διαφορές για κάθε είδος. Σίγουρα απαιτούνται ακόμα πάρα πολλά πειράματα για να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για κάθε έναν τύπο.

### **2.3 Φωτοφωταύγεια (PL)**

Η φωτοφωταύγεια είναι μία από τις πιο χρήσιμες ιδιότητες των κβαντικών τελειών άνθρακα. Μέχρι σήμερα, CQDs με διαφορετικά χρώματα PL, που κυμαίνονται από το βαθύ υπεριώδες έως το εγγύς υπέρυθρο, μπορούν να ληφθούν ακολουθώντας διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης. Παρόλο που η φωτοφωταύγεια των CD έχει μελετηθεί εκτεταμένα, αναπάντητο ερώτημα εξακολουθεί να αποτελεί η προέλευση του PL. Είναι σαφές ότι οι συνθετικές μέθοδοι κυριαρχούν στις φυσικές, χημικές και ηλεκτρονικές δομές των CD, προκαλώντας την φωτοφωταύγεια των CD. Ωστόσο, η σχέση αλληλεπίδρασης μεταξύ αυτών των δομών και της φωτοφωταύγειας πρέπει να διευκρινιστεί περαιτέρω. Η προέλευση του PL των CQDs με βάση τη βιβλιογραφία αποδίδεται σε ποικίλους λόγους όπως η οπτική επιλογή διαφορετικού μεγέθους νανοσωματιδίων (κβαντική επίδραση), οι επιφανειακές

ομάδες, η επιφανειακή παθητικοποίηση και ο ανασυνδυασμός των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που εντοπίζονται εντός μικρών συμπλεγμάτων  $sp^2$  άνθρακα ενσωματωμένων εντός ενός  $sp^3$  πλέγματος. Άλλοι υποστηρίζουν ότι η φωτοφωταύγεια από τις τελείες άνθρακα μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία παγίδων επιφανειακής ενέργειας που εκπέμπονται μετά τη σταθεροποίηση ως αποτέλεσμα της παθητικοποίησης της επιφάνειας. Πρέπει να υπάρχει ένας κβαντικός περιορισμός των παγίδων εκπομπής ενέργειας στην επιφάνεια των σωματιδίων, δηλαδή, ότι μια μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο σε ένα σωματίδιο είναι απαραίτητη προκειμένου τα σωματίδια κατά την παθητικοποίηση της επιφάνειας να παρουσιάζουν ισχυρή φωτοφωταύγεια.<sup>42</sup>

### 2.3.1 Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL)

Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL) είναι μια μορφή φασματοσκοπίας εκπομπής φωτός στην οποία η εκπομπή φωτός προέρχεται από μια διαδικασία που ονομάζεται φωτοδιέγερση. Καθώς το φως κατευθύνεται σε ένα δείγμα, τα ηλεκτρόνια μέσα στο υλικό μεταβαίνουν σε διεγερμένες καταστάσεις. Όταν τα ηλεκτρόνια κάνουν την αντίθετη διαδρομή, δηλαδή από τις διεγερμένες καταστάσεις στις καταστάσεις ισορροπίας τους, η ενέργεια μπορεί να απελευθερωθεί με τη μορφή φωτός.

Παρόμοια με τη φασματοσκοπία φθορισμού, ένα σταθερό μήκος κύματος χρησιμοποιείται για να διεγείρει τα ηλεκτρόνια και εκπέμπονται διαφορετικά μήκη κύματος φωτός. Η ένταση του φωτός σχεδιάζεται σε σχέση με το μήκος κύματος στο φάσμα. Η φασματοσκοπία PL είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, καθώς δίνει την μέγιστη ένταση φωτός που τα υλικά είναι σε θέση να εκπέμπουν για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.

### 2.3.2 Ετεροάτομα και η επίδρασή τους στην κβαντική απόδοση

Το doping ετεροατόμων μπορεί να διαμορφώσει το κενό ζώνης πλάτους των CDs προσθέτοντας νέες καταστάσεις ηλεκτρονικής ενέργειας που αντιστοιχούν σε προσμίξεις. Η ηλεκτραρνητικότητα της ηλεκτρονιακής δομής εξαρτάται από την ποικιλία των προσμίξεων. Αυτό παρέχει πολύ ευέλικτες διαδρομές για τη ρύθμιση των ηλεκτρονικών διαμορφώσεων. Συνεπώς, οι ιδιότητες PL των μη οπτικών δίσκων CD ταιριάζουν με τις προκαλούμενες από το ντόπινγκ εγγενείς εκπομπές κατάστασης. Μια εναλλακτική μέθοδος για την επεξεργασία με

βάση τον άνθρακα είναι η εισαγωγή ετεροατόμων όπως το άζωτο και το θείο, αλλάζοντας έτσι τις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Οι προσμίξεις αζώτου επηρεάζουν την κατανομή της πυκνότητας φόρτισης και περιστροφής των ατόμων άνθρακα, ενεργοποιώντας έτσι την επιφάνεια του γραφένιου. Μετά από πειράματα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ντόπινγκ ετεροατόμων μπορεί να αλλάξει δραστικά τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των GQDs και η ευαίσθητη και επιλεκτική ανίχνευση ιόντων Fe (III) θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε υδατικά δείγματα. Έτσι, αυτή η μέθοδος παρέχει μια απλή και χαμηλού κόστους εναλλακτική για την παραγωγή πλατφορμών ανίχνευσης.

Η ανάγκη για νόθευση με ετεροάτομα προέκυψε από την σχετικά χαμηλή απόδοση εκπομπής σε σύγκριση με τις κβαντικές τελείες ημιαγωγών, ακόμη και μετά την παθητικοποίηση της επιφάνειας και / ή τη λειτουργικοποίηση. Ακόμα, στην πλειονότητα των CD, για να επιτευχθεί αισθητή φωταύγεια απαιτείται περαιτέρω παθητικοποίηση, γεγονός το οποίο καθιστά τη διαδικασία σύνθεσης πολύπλοκη και περιορίζει τη χρήση τους σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Πιο πρόσφατα, το ντόπινγκ έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό των φθοριζουσών ιδιοτήτων και θεωρείται ως η πιο ελπιδοφόρα τεχνική για την παραγωγή φθοριζόντων CD.

Τα στοιχεία της νόθευσης [doping elements] μπορούν γενικά να χωριστούν σε άτομα μετάλλων και σε ετεροάτομα (μη μεταλλικά). Οι αναλύσεις που έχουν γίνει, έχουν εστιαστεί στη νόθευση με ετεροάτομα γιατί με την πρώτη μέθοδο αυξάνεται κατά πολύ η τοξικότητα. Διάφορες μέθοδοι ντόπινγκ με ετεροάτομα έχουν αναφερθεί ότι βελτιώνουν τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των CD.

#### *Νόθευση με άζωτο (N doped)*

Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων PL χρησιμοποιείται ντοπάρισμα με άζωτο επειδή άνθρακας και άζωτο παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες στις ιδιότητες τους. Ειδικότερα, το άζωτο δίνει ηλεκτρόνια στα CD αλλάζοντας έτσι το εσωτερικό τους περιβάλλον, γεγονός που βελτιώνει αποτελεσματικά τις ιδιότητες φθορισμού τους. Τα N-doped CDs έδειξαν εξαιρετική απόδοση σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως η βιοαπεικόνιση, οι βιοαισθητήρες οι οποίες θα αναφερθούν παρακάτω. Μέχρι σήμερα έχουν υπάρξει διάφορες προσεγγίσεις top-down που αναφέρονται στην παρασκευή N-doped CDs με υψηλό φθορισμό. Μία από τις κύριες στρατηγικές που χρησιμοποιούνται, βασίζεται στα πλεονεκτήματα της αφθονίας και της βιωσιμότητας των φυσικών υλικών της βιομάζας για την παροχή μιας φθηνής και φιλικής

προς το περιβάλλον οδού για την παραγωγή CDs<sup>43,44,45</sup> όπως για παράδειγμα η ομάδα του Sun αναφέρθηκε στην παραγωγή N-doped CDs με υψηλή φωταύγεια που παράχθηκαν μετά από υδροθερμική επεξεργασία γρασιδιού.<sup>46</sup> Τα αποτελέσματα του δυναμικού ζ επιβεβαίωσαν την παρουσία αζώτου στην επιφάνεια των CDs. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση στην θερμοκρασία της υδροθερμικής κατεργασίας βρέθηκε ότι επηρεάζει τόσο το μέγεθος των CDs το οποίο μειώνεται όσο και την κβαντική απόδοση του PL η οποία αυξάνεται. Ωστόσο, τα προαναφερθέντα CD έχουν σχετικά χαμηλή κβαντική απόδοση PL κυρίως λόγω του χαμηλού ποσοστού αζώτου σε CD. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται κυρίως μέθοδοι της προσέγγισης "bottom-up" για την προετοιμασία CD νοθευμένων με άζωτο. Φυσικά, και εδώ κάποιες από αυτές περιλαμβάνουν σύνθετες διαδικασίες ή/και επεξεργασία με ισχυρά οξέα που περιορίζουν τις εφαρμογές τους αλλά οι μοριακοί πρόδρομοι που χρησιμοποιούνται περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά αζώτου τα οποία μετά από επεξεργασία με μικροκύματα,<sup>47</sup> υπερήχους<sup>48</sup> και χημική οξείδωση<sup>49,50</sup> σχηματίζουν CDs. Συνήθεις πρόδρομες ενώσεις που επιλέγονται είναι ο τετραχλωράνθρακας (CCl<sub>4</sub>) ή νατραμίδιο (NaNH<sub>2</sub>) και έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνουν αισθητά την κβαντική απόδοση<sup>51</sup>

#### Νόθευση με παραπάνω από ένα ετεροάτομα (N-S co-doping)

Τα νοθευμένα από N και S CDs έχουν εξεταστεί εσχάτως από πολλές ερευνητικές ομάδες και βρέθηκαν ότι είναι η ιδανική οδός για την ενίσχυση των ιδιοτήτων του PL. Αρχικά, συντέθηκαν μέσω μιας υδροθερμικής επεξεργασίας ενός σταδίου παρουσία κιτρικού οξέος και L-κυστεΐνης.<sup>52</sup> Εδώ, το κιτρικό οξύ χρησίμευσε ως πηγή άνθρακα, ενώ η L-κυστεΐνη παρείχε το άζωτο και το θείο. Άλλοι ερευνητές χρησιμοποίησαν διαφορετικές πηγές θείου και αζώτου. Οι Zhao<sup>52</sup> και Zhang<sup>53</sup> έκαναν χρήση θειοκυανικού αμμωνίου ως πηγή θείου και αζώτου. Οι Zhao<sup>52</sup> και Zhang<sup>53</sup> έκαναν χρήση θειοκυανικού αμμωνίου ως πηγή θείου και αζώτου και τα CDs και είχαν QY 74.15%. Ακόμα, CDs με PLQY 73.1% ελήφθησαν επιτυχώς χρησιμοποιώντας θειουρία ως παράγοντα προσρόφησης από τον Zhang et al.

Φυσικά πρέπει να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποσότητα προδρόμων για να επιτευχθεί επαρκής πρόσμιξη στα CDs ώστε να επιτευχθούν εξαιρετικές ιδιότητες PL και υψηλή κβαντική απόδοση. Η υπερβολική όμως χρήση προδρόμων ουσιών, λόγω της μείωσης της αποτελεσματικότητας του ντόπινγκ, οδηγεί σε αύξηση του κόστους των πρώτων υλών και σε ορισμένες περιπτώσεις όπου οι πρόδρομοι είναι τοξικές, οδηγεί σε περιβαλλοντικούς κινδύνους. Οπότε, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι απαιτείται πολύ καλός σχεδιασμός

λαμβάνοντας υπόψη όλες αυτές τις παραμέτρους πριν εφαρμοστεί σε πειραματικό επίπεδο κάποια από τις παραπάνω μεθόδους νόθευσης.<sup>51</sup>

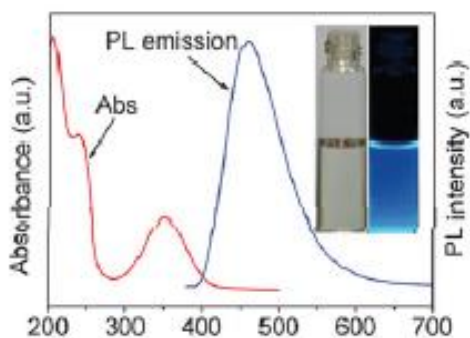
### 2.3.3 Εξάρτηση από την ακτινοβολία διέγερσης

Αν και υπάρχουν τεράστιες διαφορές μεταξύ των μεγεθών, των σχημάτων και των επιφανειών των CQDs που παρασκευάζονται μέσω διαφορετικών προσεγγίσεων, τα περισσότερα από αυτά εξακολουθούν να παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά εξαρτώμενα από τη διέγερση της PL. Σήμερα, η παρουσία των απομονωμένων πλεγμάτων  $sp^2$  ενσωματωμένων στη μήτρα άνθρακα  $sp^3$  έχει γίνει γενικά αποδεκτή διότι έχει επικυρωθεί πειραματικά με εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM). Έτσι, κάποιοι ερευνητές πιστεύουν ότι οι εκπομπές που εξαρτώνται από το μήκος κύματος διέγερσης μπορεί και να προέρχονται από τον ακτινοβόλο ανασυνδυασμό των ζευγών e-h που εντοπίζονται στα  $sp^2$  πλέγματα. Ακόμα, η επίδραση του κβαντικού περιορισμού ίσως να εξηγεί την μετατόπιση του PL σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης σε σχέση με την αλλαγή μεγέθους.<sup>54</sup> Είναι γεγονός ότι στα N-CQDs έχει παρατηρηθεί εξάρτηση από την ακτινοβολία διέγερσης καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος διέγερσης.<sup>55</sup> Ωστόσο, τα N,S-CDs είναι ένα καλό παράδειγμα CD με υψηλή κβαντική απόδοση (QY) και μια ασθενή εξάρτηση από διέγερση.<sup>56</sup> Στα πειράματα του Dong, μετά από υδροθερμική επεξεργασία χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ ως πηγή άνθρακα και L-κυστεΐνη ως πηγή αζώτου και θείου, βρήκαν χαμηλό λόγο Raman ID / IG ( $\sim 0,5$ ) και φωτεινή κυανή φωταύγεια στα 420 nm, με PL QY έως και 78%. Τα εισαχθέντα άτομα θείου επιταχύνουν την επίδραση των ατόμων αζώτου στις ιδιότητες των υλικών ανθρακικού νατρίου. Δηλαδή, για τα N, S-CD, τα εισαγόμενα άτομα θείου φαίνονταν να είναι ικανά να ενισχύσουν την νέα επιφανειακή κατάσταση που δημιούργησε η νόθευση με άζωτο, οδηγώντας τις αρχικές επιφανειακές καταστάσεις να γίνονται σχεδόν αμελητέες στα N, S-CD, που τελικά οδήγησε σε υψηλή απόδοση κβαντικού PL (QY) και ανεξάρτητη από διέγερση εκπομπή για τα N, S-CD.<sup>57</sup> Η ένταση απορρόφησης των επιφανειακών καταστάσεων διαπιστώθηκε ότι είναι πολύ χαμηλή, με αποτέλεσμα μια ασθενή εκπομπή μεγάλου μήκους κύματος. Τα οργανικά φθοροφόρα δεν δείχνουν καμία εξάρτηση διέγερσης των προφίλ εκπομπής τους.<sup>42</sup>

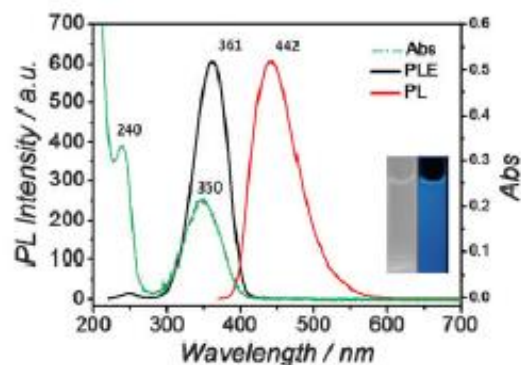


#### 2.3.4. Παραπροϊόντα της σύνθεσης και η επίδρασή του στο φαινόμενο της φωτοφωταύγειας

Συχνή είναι η εμφάνιση παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Από τα συνηθέστερα είναι το 5-οξο-1,2,3,5-τετραϋδροϊμιδαζο[1,2-α]πυριδινο-7-καρβοξυλικό οξύ εν συντομία IPCA. Ο Wang και η ομάδα του αφού έκαναν μία υδροθερμική σύνθεση χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ και αιθυλενοδιαμίνη (EDA). Μελέτησαν την περίπτωση που η πρόδρομη ουσία αζώτου EDA ανταλλάσσεται με διαιθυλενοτριαμίνη (DETA) και τριαιθυλενοτετραμίνη (TEPA), η οποία αύξησε την ποσότητα αζώτου και το μήκος αλυσίδας του προδρόμου. Ούτε η περιεκτικότητα σε άζωτο (~16%) ούτε το μέσο μέγεθος (~4 nm) των CD που προέκυψαν άλλαξαν σημαντικά κατά τη χρήση αυτών των διαφορετικών προδρόμων αζώτου, σε αντίθεση με την κβαντική απόδοση. Τα άτομα αζώτου ενσωματώθηκαν στο σύστημα ετεροκυκλικού δακτυλίου άνθρακα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Η κατάσταση οξείδωσης των N-CDs (αναλογία οξυγόνου/ άνθρακα) δεν επηρέασε το PL QY, ενώ η ποσότητα των διπλών δεσμών αζώτου-άνθρακα συσχετίστηκε με το PL QY οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι μια αυξανόμενη ποσότητα κυκλικών αμινών ενίσχυσε το συζευγμένο σύστημα στον πυρήνα του άνθρακα και βελτίωσε το PL QY. Οι χρόνοι ζωής PL φαίνεται να μειώθηκαν ελαφρώς.<sup>55</sup> Ο Song όμως αναφέρθηκε στην ταυτοποίηση ενός ισχυρού κυανού εκπέμποντος 5-οξο-1,2,3,5-τετραϋδροϊμιδαζο[1,2-α]πυριδινο-7-καρβοξυλικού οξέος (IPCA), που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των CD. Η σύνθεση διεξήχθη χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ και EDA ως πρόδρομες ουσίες σε υδροθερμική αντίδραση. Η IPCA έδειξε τη μεγαλύτερη συμβολή στον φθορισμό του προκύπτοντος προϊόντος, με συνολικό QY σχεδόν 86% και ένα φασματικό προφίλ που δείχνει μια εκπληκτική ομοιότητα με τα CD.<sup>55</sup> Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 2.1 και 2.2, φαίνεται ότι τα χαρακτηριστικά απορρόφησης και εκπομπής βρίσκονται σχεδόν στις ίδιες θέσεις.



Διάγραμμα 2.1: Φάσμα PL των NCQDs



Διάγραμμα 2.2: Φάσμα PL των IPCA

Έτσι, το IPCA φαίνεται να είναι ένα σημαντικό κέντρο εκπομπής CD, το οποίο είτε συνδέεται με την επιφάνεια των CD με ομοιοπολικούς δεσμούς είτε ενσωματώνεται στον καρβογονικό πυρήνα. Το άζωτο παίζει σημαντικό ρόλο στην εκπομπή αυτού του μοριακού κέντρου, γεγονός που συσχετίζει την ποσότητα των διπλών δεσμών αζώτου-άνθρακα με την κβαντική απόδοση των CD. Έχει επίσης δειχθεί ότι το IPCA μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομο από μόνο του σε υδροθερμική αντίδραση που οδηγεί σε CDs και έτσι μπορεί να θεωρηθεί ως ένα από τα ενδιάμεσα της αντίδρασης κατά την πλήρη ανθρακοποίηση του αρχικού προδρόμου υλικού. Συνεπώς, θα μπορούσε να βελτιώσει την ενσωμάτωση των ιδιαίτερα δραστικών αμινών στον πυρήνα του άνθρακα. Τα πρόδρομα υλικά κιτρικό οξύ και αιθυλενοδιαμίνη μπορούν είτε να σχηματίσουν IPCA σε μία (αναστρέψιμη) αντίδραση συμπύκνωσης ή πολυμερισμού παρουσία αιθυλενοδιαμίνης ως συνδετικού παράγοντα. Η αυξημένη θερμοκρασία αντίδρασης προκαλεί αλλαγές στην ισορροπία της αντίδρασης οπότε θα παράγει περισσότερα πλέγματα πολυμερών ή πυρήνα άνθρακα. Η μη αναστρέψιμη ενανθράκωση μπορεί να λάβει χώρα από οποιαδήποτε από τις ενδιάμεσες καταστάσεις για να σχηματιστούν πυρήνες άνθρακα με πιθανή ενσωμάτωση φθοροφόρων. Οι αντιδράσεις ενανθράκωσης ποικίλλουν ελαφρώς για κάθε ενδιάμεση κατάσταση και έτσι θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε διαφορές στα CD που προκύπτουν. Επίσης, σε ένα πρόσφατα δημοσιευμένο άρθρο, η ομάδα του Yang, εστίασε τα αποτελέσματά της στον σχηματισμό φθοροφόρων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης CD. Έχουν τονίσει ότι το κιτρικό οξύ μπορεί να αντιδράσει με έναν μεγάλο αριθμό αμινών μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης που σχηματίζουν ισχυρά εκπεμπόμενα φθορίζοντα μόρια με ετεροκυκλικές δομές δακτυλίου.<sup>21</sup> Όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, ο Kasprzyk ανέφερε τον σχηματισμό φθορίζοντων

φθοροφόρων (έως 79% PL QY) μετά από συμπύκνωση του κιτρικού οξέος με ειδικές β-αμίνες και την ανάθεση σε συμπυκνωμένες με δακτύλιο 2-πυριδόνες, οι οποίες μπορούν επίσης να ενσωματώνουν άλλα άτομα ντόπινγκ όπως το θείο.<sup>58</sup> Η ενσωμάτωση αζώτου εντός της δομής δακτυλίου 2-πυριδόνης είναι σύμφωνη με τη θετική συσχέτιση της ποσότητας διπλών δεσμών κυκλικής αμίνης και αζώτου-άνθρακα με PL QY των CD που προέκυψαν. Τα προαναφερθέντα φθοροφόρα διαθέτουν ζώνες απορρόφησης και εκπομπής πολύ παρόμοιες με εκείνες που παρατηρούνται συνήθως σε CD, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη διάκριση αυτών των συστατικών χωρίς κατάλληλες μεθόδους διαχωρισμού.<sup>55</sup>

## 2.4. Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια, οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω των αξιοσημείωτων οπτικών ιδιοτήτων τους, του χαμηλού κόστους και των φιλικών προς το περιβάλλον χαρακτηριστικών τους. Συγκριτικά με τα ημιαγώγιμα QDs, οι τελείες άνθρακα δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα με αποτέλεσμα να είναι λιγότερο τοξικές και να εμφανίζουν μεγαλύτερη βιοσυμβατότητα. Στο πεδίο της βιοιατρικής, τα QDs έχουν περιορισμένη εφαρμογή εξαιτίας των τοξικών βαρέων μετάλλων που περιέχουν όπως ο μόλυβδος (Pb) και το κάδμιο (Cd).<sup>59</sup> Συνεπώς, τα CQDs θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στο πεδίο της βιοαπεικόνισης για ιατρικές διαγνώσεις, ως καταλύτες καθώς και σε φωτοβολταϊκά, αντικαθιστώντας τις ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες άνθρακα. Τα CQDs προτιμώνται ως εναλλακτικές λύσεις σε ημιαγωγούς για την οπτικοποίηση των βιολογικών συστημάτων τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*.<sup>60</sup> Έχουν χρησιμοποιηθεί ως βιοαισθητήρες γιατί παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό, ευελιξία στην επιφάνεια τροποποίησης, μη τοξικότητα, καλή κυτταρική διαπερατότητα και υψηλή φωτοσταθερότητα. Οι βιοαισθητήρες με βάση CQDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για οπτική παρακολούθηση της γλυκόζης, του κυτταρικού χαλκού, του σίδηρου, του κάλιου, του pH, και του νουκλεϊνικού οξέος.<sup>61</sup>

Εκτός από τις ανωτέρω εφαρμογές στο πεδίο της βιοαπεικόνισης, η αποδεδειγμένη ικανότητα αξιοποίησης της ανταλλαγής φωτός και ενέργειας μεγάλου μήκους κύματος με είδη CQDs προσφέρει μια εξαιρετική ευκαιρία για χρήση τους ως φωτοκαταλύτες στην οργανική σύνθεση.<sup>62</sup> Τα τελευταία χρόνια, οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες έχουν αποκτήσει τεράστια δυναμική ως πιο φιλικές προς το περιβάλλον εναλλακτικές στην οργανική σύνθεση.<sup>63,64</sup> Το ενδιαφέρον για την φωτοκατάλυση έχει κινητοποιηθεί εν μέρει από τη συνειδητοποίηση ότι το ηλιακό φως είναι ουσιαστικά μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας.

Ωστόσο, η υψηλή ενέργεια του υπέρυθρου και του ορατού φωτός μικρού μήκους κύματος μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στις οργανικές ενώσεις.<sup>63</sup> Περαιτέρω μελέτες υποδηλώνουν ότι η φωτοκαταλυτική δράση των CQDs μπορεί να διαμορφωθεί αποτελεσματικά με doping των CQDs και με την προσαρμογή των επιφανειακών ομάδων.<sup>65</sup>

Τα CQDs συνήθως έχουν ευρύ φάσμα απορρόφησης στην ορατή περιοχή, ιδιότητα που τα καθιστά ιδανικά για την εφαρμογή τους στα φωτοβολταϊκά ή ηλιακά κελιά (solar cells - SCs). Μέχρι σήμερα, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλά είδη SCs, όπως οργανικά SCs και SCs με βάση τη σιλικόνη.<sup>66</sup> Παρ' όλο που η έρευνα δεν έχει προχωρήσει ακόμα σε βάθος όσον αφορά στο πεδίο των φωτοβολταϊκών κελιών σε συνάρτηση με τα CQDs, φαίνεται πως τα CQDs είναι πολλά υποσχόμενα υποκατάστατα των τοξικών ανόργανων περοβσκιτών στα ηλιακά κελιά.<sup>67</sup> Αυτό λόγω των προνομιακών ιδιοτήτων τους όπως η υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων, η ευρεία απορρόφηση φωτός και η δυνατότητα επεξεργασίας του διαλύματος.

Ακόμη μία εφαρμογή των κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDs) είναι στους φωτοαισθητήρες. Οι κορυφές απορρόφησης των CQDs όπως προκύπτουν από το UV καθιστούν δυνατή την φωτοανίχνευση για τα CQDs.<sup>68</sup> Είναι ενδιαφέρον ότι οι φωτοαισθητήρες με CQDs επιδεικνύουν αρνητικό φωτορεύμα όταν ακτινοβολούνται με διαφορετικές τάσεις. Αυτό δικαιολογείται λόγω της επιφανειακής παθητικοποίησης των CQDs, μιας και τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών που παράγονται από φωτογεννήτριες δεν μπορούν να κινούνται ελεύθερα.<sup>66</sup>

## Κεφάλαιο 3: Σύνθεση και χαρακτηρισμός Κβαντικών Τελειών Άνθρακα

### 3.1. Πρόδρομες Ουσίες

Σαν πρώτες ύλες για την σύνθεση των κβαντικών τελειών άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το κιτρικό οξύ και η ουρία.

Το κιτρικό οξύ ( $C_6H_8O_7$ ) σε κανονικές συνθήκες βρίσκεται σε μορφή άχρωμης κρυσταλλικής



Εικόνα 3.1 Χημική δομή κιτρικού οξέος

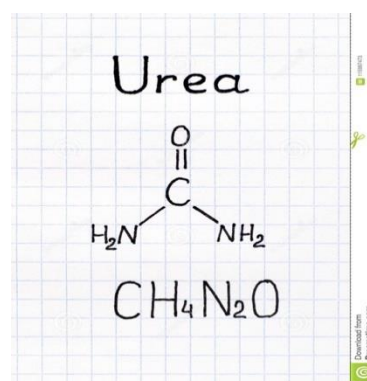
σκόνης. Συναντάται είτε σε ένυδρη μορφή, η οποία περιέχει ένα μόριο νερού για κάθε μόριο κιτρικού οξέος, είτε σε άνυδρη. Το άνυδρο κιτρικό οξύ κρυσταλλώνεται από διάλυμα με ζεστό νερό ενώ η ένυδρη μορφή από διάλυμα με κρύο νερό. Το τελευταίο μετατρέπεται στην άνυδρη μορφή με θέρμανση πάνω από τους  $74\text{ }^\circ\text{C}$ . Διαλύεται εύκολα στην αλκοόλη, στον αιθέρα και στο νερό. Ανήκει στην οικογένεια των καρβοξυλικών οξέων και έχει τις χημικές ιδιότητες των καρβοξυλικών οξέων και των

υδροξενώσεων. Έχει σημείο τήξης  $153\text{ }^\circ\text{C}$  ενώ όταν θερμαίνεται πάνω από τους  $175\text{ }^\circ\text{C}$  αποσυντίθεται δίνοντας ως προϊόντα διοξείδιο του άνθρακα και νερό.<sup>69,70</sup>

Η ουρία είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο  $CO(NH_2)_2$ .

Το μόριο της έχει δύο αμινομάδες ( $-NH_2$ ) οι οποίες συνδέονται με μια καρβονυλική ( $C=O$ ) λειτουργική ομάδα.

Είναι άχρωμη, και άοσμη, αν και η μετατροπή της σε αμμωνία με την παρουσία νερού, συμπεριλαμβανόμενου των υδρατμών του αέρα, έχει έντονη οσμή. Είναι μη τοξική και διαλύεται πολύ εύκολα στο νερό σε αλκαλικό ή όξινο περιβάλλον.<sup>71</sup>



Εικόνα 3.2 Χημικός τύπος Ουρίας

### 3.2. Σύνθεση

Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε 3g σκόνης κιτρικού οξέος και 3g σκόνης ουρίας διαλυτοποιημένα σε απιονισμένο νερό. Η αντίδραση γίνεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως μέσα σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων. Η πίεση και η θερμοκρασία δεν είναι ελεγχόμενες σε όλο το στάδιο της αντίδρασης.

#### Περιγραφή πειραματικής διάταξης



Εικόνα 3.3: Οικιακός φούρνος μικροκυμάτων και Εξαρτήματα φούρνου μικροκυμάτων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιείται οικιακός φούρνος μικροκυμάτων. Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Morris (μοντέλο K92305MW). Ο φούρνος μικροκυμάτων κατατάσσεται στις συσκευές Ομάδας 2 ISM, όπου η ενέργεια της ραδιοσυχνότητας παράγεται με σκοπό να χρησιμοποιηθεί μετά με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας για την επεξεργασία του υλικού.

Ένας φούρνος μικροκυμάτων αποτελείται από:

- έναν μετασχηματιστή υψηλής τάσης
- ένα μάγνητρο κενού
- ένα κύκλωμα ελέγχου του μάγνητρου
- ένα κυματοδηγό (διάταξη εστίασης της ακτινοβολίας)
- έναν θάλαμο θέρμανσης

Ο φούρνος μικροκυμάτων λειτουργεί ακτινοβολώντας μη ιονίζουσα ακτινοβολία μικροκυμάτων, συνήθως συχνότητας 2,45 GHz (που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 12,24

εκατοστών). Η ακτινοβολία μικροκυμάτων βρίσκεται ακριβώς πριν το υπέρυθρο φάσμα ακτινοβολίας (μετά το υπέρυθρο ακολουθεί το ορατό φως). Το νερό και άλλες ουσίες απορροφούν ενέργεια από την ακτινοβολία μικροκυμάτων με μία διαδικασία που ονομάζεται διηλεκτρική θέρμανση. Ο θάλαμος θέρμανσης του φούρνου αποτελεί ένα κλωβό Faraday που εμποδίζει την ακτινοβολία να διαφύγει στον περιβάλλοντα χώρο.

Για τη σύνθεση των CQDs χρησιμοποιήθηκαν το κιτρικό οξύ και η ουρία. Σε ζυγό ακρίβειας ζυγίστηκαν 3 g κιτρικού οξέος και 3 g ουρίας. Στη συνέχεια σε ένα ποτήρι ζέσεως αναμείχθηκαν 10 mL απιονισμένου νερού (DI water), με τη βοήθεια ογκομετρικής φιάλης, μαζί με τις παραπάνω ζυγισμένες ποσότητες κιτρικού οξέος και ουρίας προκειμένου να γίνει ανάδευση του διαλύματος. Η ανάδευση διήρκησε 5 λεπτά και έγινε με βοήθεια μαγνητικής πλάκας στα 600 rpm. Το διάλυμα μετά το τέλος της ανάδευσης ήταν διαυγές και άοσμο. Συνοπτικά, το διάλυμα με τις ζυγισμένες ποσότητες και το απιονισμένο νερό τοποθετούνται στο φούρνο μικροκυμάτων για να γίνει η αντίδραση. Έπειτα το διάλυμα αφήνεται για ξήρανση στο πυριαντήριο και στη συνέχεια επαναδιαλυτοποιείται με σκοπό τη φυγοκέντρηση του. Μετά το τέλος της φυγοκέντρησης, η υπερκείμενη φάση που προκύπτει διηθείται. Η δημιουργία των CQDs προέρχεται από την αντίδραση του κιτρικού οξέος και της ουρίας σε υδατικό διάλυμα και συγκεκριμένα μέσω του πολυμερισμού και της μετέπειτα ανθρακοποίησης με τη βοήθεια της θερμοκρασίας. Μελετήθηκαν οι CQDs ως προς τη χημική τους σύσταση καθώς επίσης και ελέγχθηκαν οι διαφορετικές φάσεις (υπερκείμενη και ίζημα) κατά τον καθαρισμό τους με φυγοκέντρηση. Για να ελεγχθεί αν η φάση του διαλύματος επηρεάζει την παρασκευή των CQDs, μετρήθηκαν δείγματα που προερχόταν από την υπερκείμενη φάση και το ίζημα του διαλύματος μετά την φυγοκέντρηση.

#### Διαχωρισμός διαφορετικών φάσεων

Μετά την επαναδιαλυτοποίηση τους τα δείγματα είναι έτοιμα για να φυγοκεντρηθούν. Ίσες ποσότητες δείγματος ζυγίζονται και τοποθετούνται σε αντιδιαμετρικές θέσεις στη φυγόκεντρο με σκοπό τη σωστή λειτουργία του οργάνου. Η φυγοκέντρηση διαρκεί για 20 λεπτά σε 3000 rpm. Μετά το τέλος της φυγοκέντρησης η υπερκείμενη φάση που προκύπτει διηθείται σε απλή διάταξη διήθησης με διηθητικό χαρτί για την απομάκρυνση μεγάλων συσσωματωμάτων. Επιπλέον, το ίζημα που προκύπτει επαναδιαλυτοποιείται με απιονισμένο νερό, αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου επάνω σε μαγνητική πλάκα και διηθείται σε απλή διάταξη διήθησης. Τα διαλύματα απλώνονται σε petri disc και μπαίνουν στο

πυριαντήριο στους 60°C για 24h με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη. Τέλος, η συλλογή των δειγμάτων γίνεται με απόξεση του προϊόντος.<sup>72,73</sup>

### Ρυθμιστικά διαλύματα

Για την εξέταση της επίδρασης του pH στα φάσματα PL παρασκευάστηκαν ρυθμιστικά διαλύματα pH=3,2 , pH=7 , pH = 8,6. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκε δισόξινο φωσφορικό νάτριο( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) και φωσφορικό οξύ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) συγκέντρωσης 4 g/L και 2,5 g/L αντίστοιχα σε διαφορετικές αναλογίες για κάθε pH.

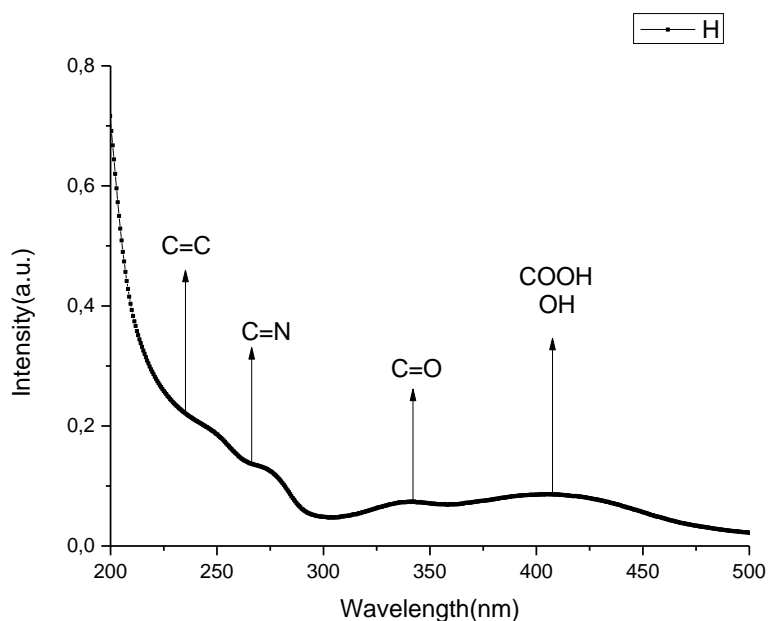
## 3.3 Δομικός Χαρακτηρισμός

### 3.3.1 Φασματοσκοπία UV

Κατά τη λήψη φασμάτων ορατού - υπεριώδους λαμβάνουν χώρα ενεργειακές μεταβολές οι οποίες μέσω της θεωρίας των μοριακών τροχιακών συνδέονται με τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις ανάμεσα στα μόρια των χημικών ενώσεων σε μία προσπάθεια να ερμηνευτεί η δομή οργανικών κυρίως ενώσεων. Η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη δεσμική στην αντιδεσμική κατάσταση αντιστοιχεί στην εμφάνιση απορροφήσεων στην UV και VIS περιοχή του φάσματος. Έτσι, η μετάβαση από ένα δεσμικό  $\sigma$ -ηλεκτρόνιο σε ένα αντιδεσμικό  $\sigma^*$ -ηλεκτρόνιο ( $\sigma\text{-}\sigma^*$ ) απαιτεί υψηλή ποσότητα ενέργειας της οποίας το μήκος κύματος εντοπίζεται στην άπω υπεριώδη περιοχή, ενώ οι διεγέρσεις του τύπου  $\pi\text{-}\pi^*$ ,  $n\text{-}\sigma^*$  και  $n\text{-}\pi^*$  εμφανίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, λόγω της μικρότερης διαφοράς ενέργειας, που εκτείνονται από τη διαχωριστική γραμμή της άπω υπεριώδους (far UV) και εγγύς υπεριώδους (near UV) ως την ορατή (VIS) περιοχή. Με την απορρόφηση υπεριώδους (UV) και ορατής (VIS) ακτινοβολίας από το μόριο μίας ένωσης προκαλείται διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους, δηλαδή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής τροχιάς, τα οποία μεταβαίνουν σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας μέσω της απορρόφησης φωτονίων (κβάντο φωτός), που η ενέργειά τους είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών. Οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων από μία επιτρεπτή θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση (ground state) σε ανώτερες ενεργειακά ή διεγερμένες καταστάσεις (excited states) είναι υπεύθυνες για τις απορροφήσεις που παρουσιάζουν τα μόρια στην περιοχή UV-VIS του φάσματος.



Όπως φαίνεται και από το σχήμα παρακάτω, στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis των κβαντικών τελειών που συντέθηκαν υπάρχουν τέσσερις κορυφές απορρόφησης. Η πρώτη βρίσκεται στα 230 nm, η δεύτερη στα 265 nm, η τρίτη στα 330 nm και η τέταρτη στα 420 nm. Βάσει βιβλιογραφίας, η κορυφή στα 230 nm δείχνει  $\pi$ - $\pi^*$  μετάβαση του δεσμού C = C ενώ στα 265 nm λαμβάνει χώρα μετάβαση n- $\pi^*$  του δεσμού C = N. Πιθανότατα πρόκειται για πυριδίνη ή κυκλικά αμίδια τα οποία έχουν υποστεί ερυθρά μετατόπιση. Η τρίτη κορυφή οφείλεται σε μετάβαση n- $\pi^*$  παρουσία καρβονυλίων (C = O). Η τελευταία χαρακτηριστική κορυφή αποδίδεται σε μετάβαση n- $\pi^*$  και προκύπτει από την παρουσία αλκοολών (-OH) και καρβοξυλικών οξέων (-COOH), ομάδων που είτε δέχονται ηλεκτρόνια είτε δίνουν.<sup>74</sup> Αυτές είναι προσκολλημένες στο συζευγμένο σύστημα, το οποίο συντονίζει την απορρόφηση με επέκταση του αρωματικού δακτυλίου- συστήματος.



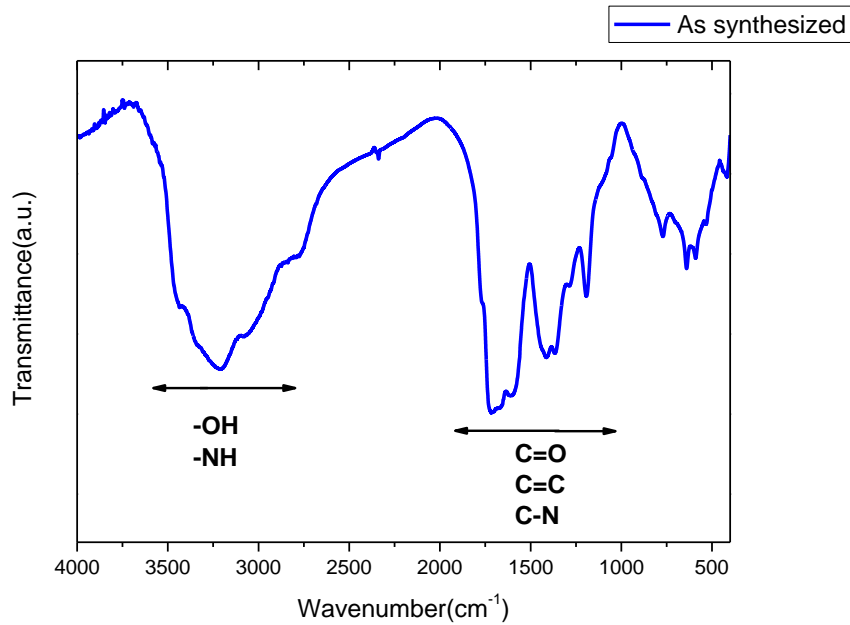
Διάγραμμα 3.1: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis μετά από την σύνθεση

### 3.3.2 Φασματοσκοπία FT-IR

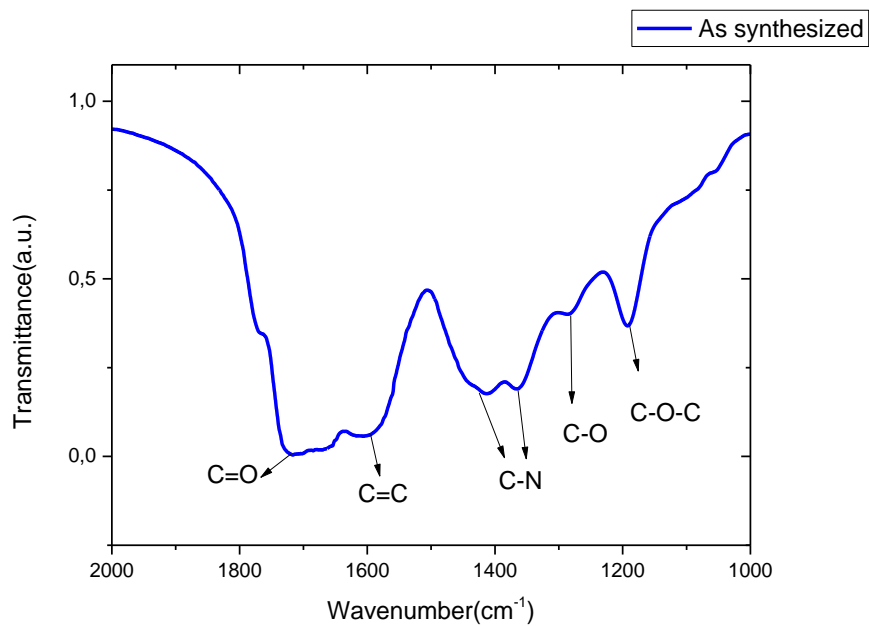
Το φάσμα απορρόφησης υπερέθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και για την απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, καθώς και τη διάταξή τους στον χώρο. Τα απλά μόρια (όπως πχ. CO<sub>2</sub>) παρουσιάζουν φάσματα υπερέθρου τα οποία είναι σχετικά εύκολο να ερμηνευτούν, όμως, όπως είναι φυσικό, η αύξηση του αριθμού των ατόμων σε ένα μόριο μπορεί να προκαλέσει μεγάλο αριθμό απορροφήσεων, καθιστώντας τα φάσματα IR αρκετά πολύπλοκα. Ωστόσο, παρά την πολυπλοκότητα των φασμάτων, η ερμηνεία τους μπορεί να απλοποιηθεί λαμβάνοντας πάντα υπόψη συγκεκριμένες ταινίες τις οποίες αναμένεται να απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που απαρτίζουν το μόριο της ένωσης και οι οποίες δεν διαφέρουν σε θέση σημαντικά από ένωση σε ένωση. Ως εκ τούτου, το υπέρυθρο φάσμα υποδιαιρείται, για λόγους ευκολίας, σε επιμέρους περιοχές ανάλογα με τις χαρακτηριστικές ομάδες του εκάστοτε μορίου.

Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR των κβαντικών τελειών άνθρακα που συντέθηκαν σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων. Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων (characteristic or functional group vibrations) ενός μορίου συνήθως εμφανίζονται στην ίδια περιοχή του φάσματος με μικρές μετατοπίσεις μεταξύ 4.000-1.400 cm<sup>-1</sup>. Οι κορυφές διαπερατότητας που παρατηρούνται στο διάγραμμα, αποδίδονται σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία σε λειτουργικές ομάδες των CQDs, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση.

Η ευρεία κορυφή που βρίσκεται πάνω από 3000 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού -OH των υδροξυλομάδων και στην ύπαρξη αμινών -NH που προέρχονται από την ουρία, επιβεβαιώνοντας τη νόθευση αζώτου.<sup>75</sup>



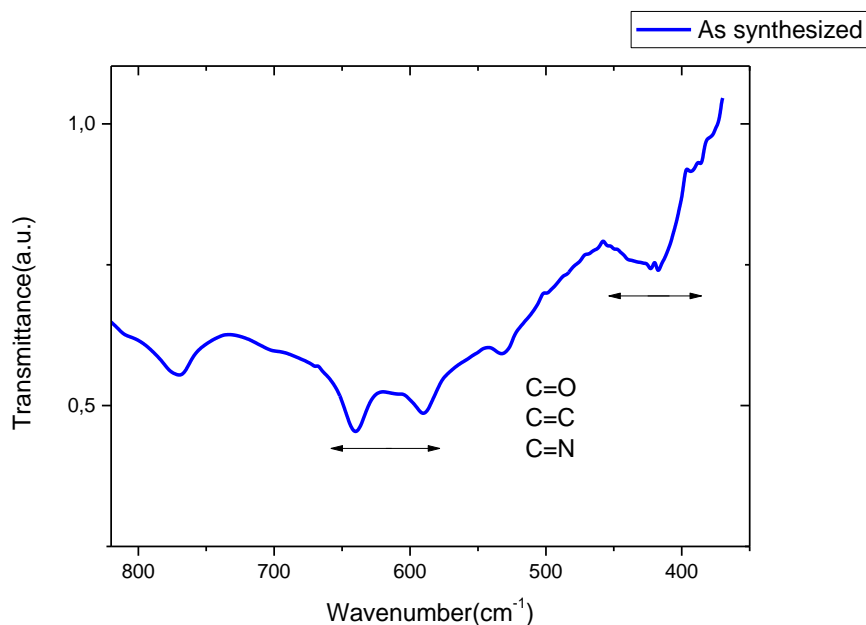
Διάγραμμα 3.2: Φάσμα FT-IR των CQDs



Διάγραμμα 3.3: Φάσμα FT-IR εστιασμένο 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$

Η κορυφή στα  $1721 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις τάσης καρβονυλίου (C=O), η ύπαρξη του οποίου εξηγεί την υδροφιλικότητα των κβαντικών τελειών άνθρακα. Η κορυφή στα  $1640 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε C = C. Ακόμα, η κορυφή στα  $1420 \text{ cm}^{-1}$  αλλά και η κορυφή στους  $1330$

κυματάρια ( $\text{cm}^{-1}$ ) αποδίδεται στην παρουσία του δεσμού C-N. Η κορυφή στους 1188  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην ύπαρξη εστερικών δεσμών C-O-C.<sup>76</sup>



Διάγραμμα 3.4: Φάσμα FT-IR με μεγέθυνση κάτω από  $800 \text{ cm}^{-1}$

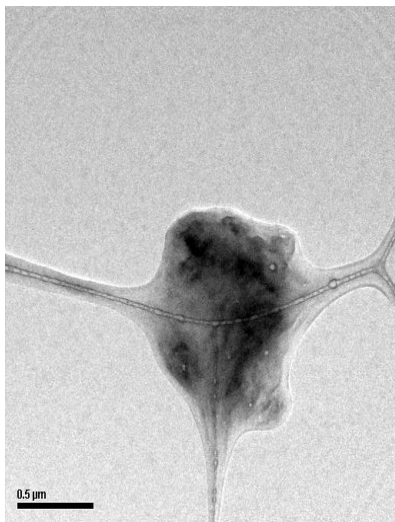
Στην περιοχή  $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται το δακτυλικό αποτύπωμα (finger print region) του κάθε μορίου. Αυτή η περιοχή είναι μοναδική για κάθε ένωση και δείχνει τις απορροφήσεις των δονήσεων σκελετού (skeletal vibrations) οι οποίες επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τη δομή του μορίου. Οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρούνται σε αυτή τη φασματική περιοχή είναι συνήθως αποτέλεσμα των δονήσεων τάσης των ομάδων C = C, C = O και C - N, καθώς και μίας μεγάλης ποικιλίας δονήσεων κάμψης (παραμόρφωσης, συστρόφης)<sup>77</sup>

### 3.3.3 Μικροσκοπία TEM

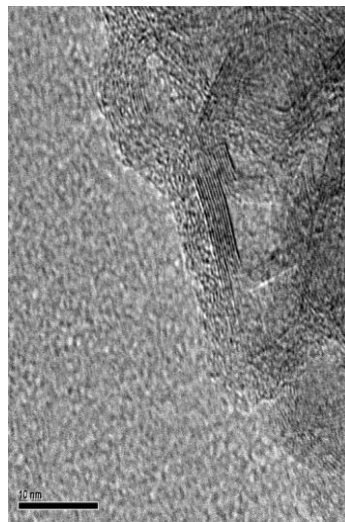
Με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM, έγιναν μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό της δομής και της μορφολογίας των CQDs. Από αυτές, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το υλικό μας δεν είναι καθαρές κβαντικές τελείες άνθρακα αλλά ότι πρόκειται για ένα νανοσύνθετο υλικό στο οποίο υπάρχουν όχι μόνο κβαντικές τελείες άνθρακα αλλά και λωρίδες γραφενίου (graphene strips) μαζί με

πολυμερικό υλικό (Εικόνα 3.4). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν λωρίδες γραφενίου μήκους περίπου 10 nm.

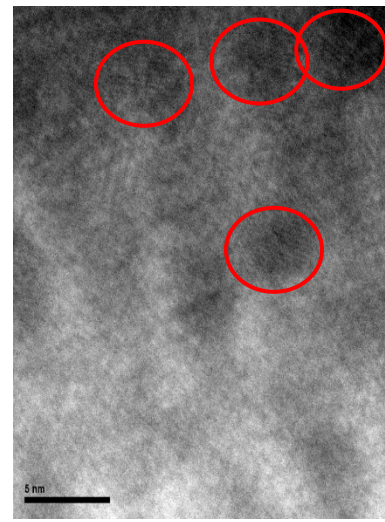
Στη συγκεκριμένη εικόνα η ανάλυση FFT έδειξε ότι τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα απέχουν μεταξύ τους (d spacing) 3,354 Å που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (0002) του γραφιτικού κρυσταλλικού πλέγματος (Εικόνα 3.5). Ακόμα, όσον αφορά το σχήμα των κβαντικών τελειών άνθρακα αυτό φαίνεται να είναι ημι-σφαιρικό, διαμέτρου περίπου 5 nm (Εικόνα 3.6). Η ανάλυση με FFT έδειξε ότι η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων είναι 2,131 Å, που αντιστοιχεί στην (1010) κρυσταλλογραφική επιφάνεια και έτσι επιβεβαιώνεται η κρυσταλλική δομή του γραφίτη και κατά συνέπεια, ο γραφιτικός πυρήνας των κβαντικών τελειών άνθρακα.



Εικόνα 3.4: CQDs στο TEM σε κλίμακα 500 nm



Εικόνα 3.5: CQDs στο TEM σε κλίμακα 10 nm



Εικόνα 3.6: CQDs στο TEM σε κλίμακα 5 nm

Κατά συνέπεια, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά τα φάσματα UV και FT-IR που μελετήθηκαν παραπάνω. Και αυτό διότι είναι πολύ πιθανό οι οργανικές ομάδες που είδαμε παραπάνω, να διακοσμούν όχι μόνο τις κβαντικές τελείες άνθρακα αλλά και τις λωρίδες γραφίτη. Μπορεί ακόμα και να είναι μέρος των άμορφων πολυμερικών αλυσίδων.

Φαίνεται λοιπόν από όσα είδαμε παραπάνω, ότι απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του νανοσύνθετου αυτού υλικού έτσι ώστε να ληφθούν απομονωμένες οι κβαντικές τελείες άνθρακα.

### 3.4 Φασματοσκοπία PL

Το φάσμα εκπομπών δημιουργείται διεγείροντας ηλεκτρόνια σε σταθερό μήκος κύματος και παρατηρώντας εκπομπές σε διαφορετικά μήκη κύματος. Τα δεδομένα που εξάγονται από ένα φάσμα εκπομπών είναι συχνά η μέγιστη ένταση εκπομπής του υλικού, η οποία χρησιμοποιείται για τη σύγκριση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

Τα CQDs διαθέτουν πολλές ατέλειες, ομάδες οξυγόνου που εντοπίζονται στον πυρήνα του γραφενίου και λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια. Η φωτοφωταύγειά τους αποδίδεται στον ανασυνδυασμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών (e-h) που υπάρχουν στα πλέγματα  $sp^2$  άνθρακα και οφείλεται στην επίδραση του κβαντικού περιορισμού (QCE),<sup>78,79</sup> σε ορισμένες επιφανειακές καταστάσεις που οφείλονται σε λειτουργικές ομάδες όπως καρβονύλια και καρβοξύλια,<sup>26,78</sup> σε ατέλειες αλλά και στο ενεργειακό κενό που υπάρχει μεταξύ επιφανειακών καταστάσεων και διεγερμένων μοριακών καταστάσεων που οφείλεται στην π-π\* συζυγία.<sup>75</sup>

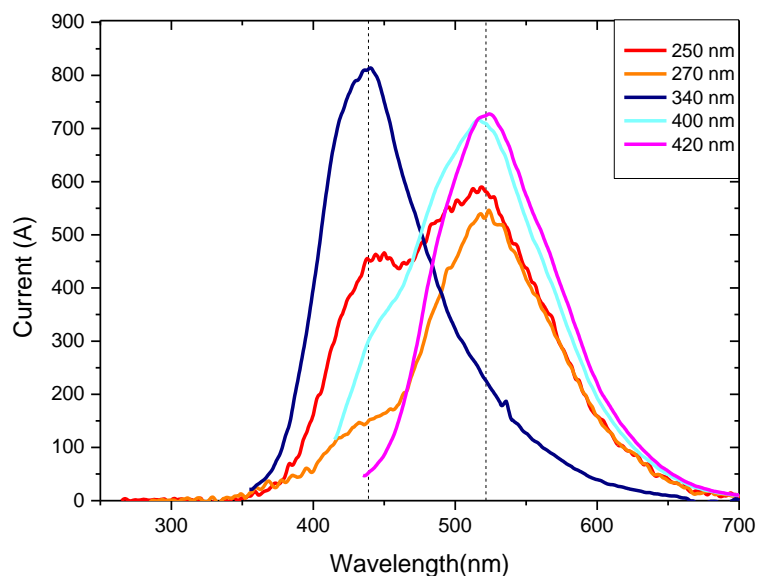
Ειδικότερα, η διαφορά μεταξύ των επιφανειακών καταστάσεων και των μοριακών καταστάσεων είναι ότι οι επιφανειακές καταστάσεις είναι τα κέντρα φωτοφωταύγειας που σχηματίζονται από τον υβριδισμό των χημικών ομάδων και του πυρήνα του άνθρακα, ενώ οι μοριακές καταστάσεις είναι τα κέντρα φωτοφωταύγειας που σχηματίζονται αποκλειστικά από ένα οργανικό φθοροφόρο. Το φθοροφόρο μπορεί να συνδεθεί στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του πυρήνα του άνθρακα και μπορεί να επιδείξει απευθείας εκπομπή PL.

Οι μετρήσεις στο φασματοφωτόμετρο PL γίνονται ως εξής:

Αρχικά, μικροποσότητα περί τα 3 mL από το τυφλό διάλυμα (buffer) τοποθετείται σε κυψελίδα χαλαζία και λαμβάνεται μέτρηση του τυφλού διαλύματος για να χρησιμοποιηθεί ως baseline. Πριν την μέτρηση, ορίζεται το εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που θα σαρωθεί, με μόνη απαίτηση η μέτρηση να ξεκινά γύρω στα 30 nm μετά το μήκος κύματος διέγερσης.

Στη συνέχεια, μετράται το δείγμα με τον ίδιο τρόπο. Παρατηρήθηκε όμως ότι όταν γινόταν διέγερση σε μήκος κύματος κάτω από 300 nm δημιουργείται γαρ στα πολλαπλάσια του εκάστοτε μήκους κύματος διέγερσης οπότε μέρος της πληροφορίας χανόταν. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Long Pass στα 295 nm. Αυτό επιτρέπει να περάσει ακτινοβολία από τα 295 nm κι έπειτα. Ταυτόχρονα, όμως, λειτουργεί και ως neutral density φίλτρο δηλαδή «κόβει» σε ένταση σε όλα τα μήκη κύματος.

Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε το φάσμα εκπομπής στα μήκη κύματος που απορροφά το υλικό μας σύμφωνα με το UV (250,270,340, 400,420 nm) .



Διάγραμμα 3.5: Φάσμα εκπομπής PL

Από το φάσμα εκπομπής παρατηρείται ότι η διέγερση στα 250 nm έχει ως αποτέλεσμα την κύρια εκπομπή ακτινοβολίας περίπου στα 520 nm με μια δευτερεύουσα κορυφή εκπομπής μικρότερης έντασης στα 430 nm. Ως πρώτο συμπέρασμα προκύπτει από τα παραπάνω η ύπαρξη δύο ενεργών οπτικών κέντρων στο υλικό, το καθένα από τα οποία είναι υπεύθυνο για μία από τις ανωτέρω κορυφές εκπομπής. Καθώς κινούμαστε σε μεγαλύτερο μήκος κύματος διέγερσης (270 nm), παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής εκπομπής στα 420 nm και την ενίσχυση της κορυφής στα 520 nm, ενώ για διέγερση στα 340 nm το φάσμα εκπομπής αλλάζει. Η κορυφή στα 520 nm εξαφανίζεται και γίνεται εντονότερη η εκπομπή στα 420 nm. Τέλος, καθώς κινούμαστε σε πιο μεγάλα μήκη κύματος

(400 & 420 nm) παρατηρούμε πως κύρια κορυφή εκπομπής είναι αυτή στα 520 nm ενώ η κορυφή στα 420 nm παρατηρείται με μια μικρή συνεισφορά και έχοντας υποστεί ερυθρά μετατόπιση περίπου 10-15 nm.

Σε συνδυασμό και με το φάσμα απορρόφησης του υλικού στο ορατό και υπεριώδες τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, μπορούμε να συμπεράνουμε πως κατ' αντιστοιχία τα καρβονύλια (C=O) που εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση κοντά στα 330 nm να διεγείρονται σε αυτό το μήκος κύματος με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων με μήκος κύματος 420 περίπου nm. Επιπλέον, οι απορροφήσεις n-π\* στα 270 nm που έχουν αποδοθεί στην ύπαρξη των δεσμών C = N καθώς και αυτές στα 415 nm που αποδίδονται στην ύπαρξη καρβοξυλικών ομάδων και υδροξυλίων, φαίνεται να έχουν κύριες κορυφές εκπομπής στα 520 nm. Παρ' όλα αυτά, και δεδομένης και της μεγάλης διαφοράς ενέργειας κυρίως στο ζεύγος απορρόφησης-εκπομπής 270 nm – 520 nm δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την πιθανότητα να υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς φορτίου, κατά τα οποία ένα οπτικό κέντρο (π.χ. C = N ή C = O στην επιφάνεια του υλικού) διεγείρεται και μεταφέρει την ενέργειά του σε κάποιο κοντινό άνθρακα με υβριδισμό  $sp^2$ , ο οποίος με τη σειρά του διεγείρεται και επιστρέφει σε κατάσταση ηρεμίας με αποβολή φωτονίου αρκετά μικρότερης ενέργειας. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε ενδεχομένως να εξηγήσει όχι μόνο τις μεγάλες ενεργειακές διαφορές που δύσκολα θα εξηγούνταν από απώλειες ενέργειας λόγω δόνησης, αλλά και την εμφάνιση δευτερευουσών κορυφών εκπομπής.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως ενδεχομένως οι οπτικές ιδιότητες του υλικού μας δεν μπορούν να αποδοθούν σε μεμονωμένα οπτικά κέντρα, είτε αυτά είναι επιφανειακές ενεργειακές στάθμες είτε πρόκειται για τα πεδία εκτεταμένης συζυγίας  $sp^2$  υβριδισμού στον γραφιτικό πυρήνα των CQDs. Αντιθέτως, φαίνεται πως υπάρχει άμεση ηλεκτρονιακή «επικοινωνία» μεταξύ των κέντρων αυτών, η συνδυασμένη απόκριση των οποίων αποτελεί το φάσμα φωτοφωταύγειας που παρατηρούμε.

Η επόμενη ερώτηση που μένει να απαντηθεί είναι κατά πόσο η συμπεριφορά που παρατηρούμε είναι ιδιότητα των ίδιων των κβαντικών τελειών άνθρακα ή κατά πόσο η ύπαρξη και των υπόλοιπων παραπροϊόντων της σύνθεσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις παραπάνω ηλεκτρονιακές και οπτικές αλληλεπιδράσεις. Προς διερεύνηση αυτού του στόχου, στο επόμενο κεφάλαιο επιχειρείται ο διαχωρισμός των CQDs από τα υπόλοιπα παραπροϊόντα σύνθεσης (graphene strips και άμορφα πολυμερικά υλικά υψηλού μοριακού



βάρους) με σκοπό να εξεταστούν οι οπτικές ιδιότητες του υλικού και να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα σχετικά με αυτές.

## Κεφάλαιο 4: Σύνθεση και χαρακτηρισμός Κβαντικών Τελειών Άνθρακα

### 4.1 Διαχωρισμός κβαντικών τελειών άνθρακα

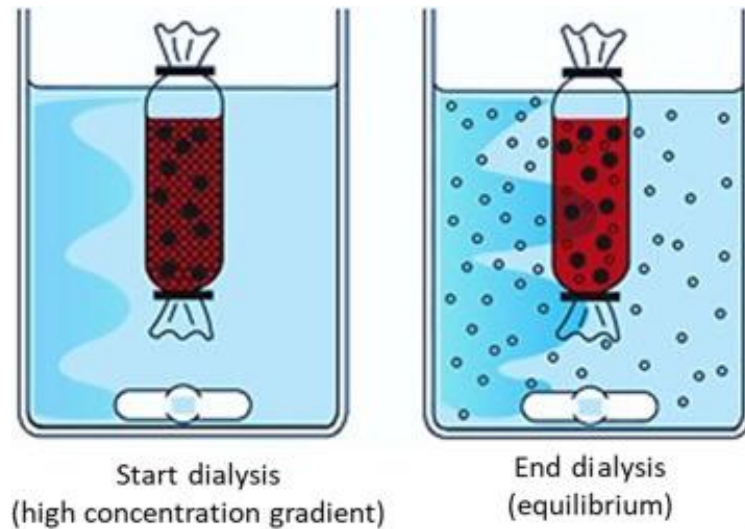
Πρόκειται για μια μέθοδο διαχωρισμού μορίων ή σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών με διαφορετική, εκλεκτική διάχυση μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης. Ημιπερατές μεμβράνες χρησιμοποιούνται προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός ή κλασματοποίηση συστατικών σε ένα διάλυμα. Το στοιχείο που επιτυγχάνει το διαχωρισμό σε κάθε τέτοια διαδικασία είναι η ημιπερατή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει επιλεκτικά σε κάποια είδη (μόρια, σωματίδια, μικροοργανισμούς) με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν, ενώ απορρίπτει κάποια άλλα. Οι μεμβράνες βρίσκουν συνήθως εφαρμογή στην απομάκρυνση στερεών μεγέθους μικρότερου από περίπου 0,005 mm, τα οποία δεν απομακρύνονται αποτελεσματικά με την απλή διήθηση. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο διαχωρισμός θα πρέπει ανάμεσα στις δύο πλευρές να υπάρξει μία δρώσα δύναμη, η οποία μπορεί να είναι η πίεση, η συγκέντρωση, το ηλεκτροχημικό δυναμικό ή και η θερμοκρασία.

Η διάχυση είναι μια ιδιότητα των ουσιών στο νερό. Οι ουσίες στο νερό τείνουν να κινούνται από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Δεδομένου ότι τα μικρά μόρια έχουν υψηλούς συντελεστές διάχυσης, διέρχονται από τη μεμβράνη πιο συχνά από ότι τα μεγάλα μόρια. Ακόμη και αν τα μεγάλα μόρια μπορούν να περάσουν από τους πόρους της μεμβράνης, ο ρυθμός μεταφοράς τους θα ήταν χαμηλός λόγω των χαμηλών συντελεστών διάχυσης τους.<sup>80</sup>

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών: αφαλάτωση, ανταλλαγή ρυθμιστικού διαλύματος, μελέτες δέσμευσης φαρμάκων, ανάπτυξη και τροφοδότηση των κυττάρων, καθαρισμός των ιών και θεραπεία αίματος. Τυπικά, ένα δείγμα και ένα ρυθμιστικό διάλυμα (που ονομάζεται προϊόν διαπίδυσης) τοποθετούνται σε αντίθετες πλευρές μίας μεμβράνης dialysis που περιέχει πόρους συγκεκριμένου μεγέθους. Τα μόρια του δείγματος που είναι μεγαλύτερα από τους πόρους διατηρούνται στην πλευρά του δείγματος της μεμβράνης, αλλά μικρά μόρια περνούν μέσω της μεμβράνης μειώνοντας τη συγκέντρωση αυτών των μορίων στο δείγμα.<sup>20</sup>

Στην περίπτωση μας, ο διαχωρισμός γίνεται με dialysis bag 0,8-1 kDa. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται είναι για να καταλήξουμε σε όσο το δυνατόν καθαρότερες κβαντικές τελείες εφόσον θα έχουν απομακρυνθεί τα παραπροϊόντα που φάνηκε να υπάρχουν, δηλαδή οι άμορφες πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους και οι ταινίες γραφίτη. Η διάταξη

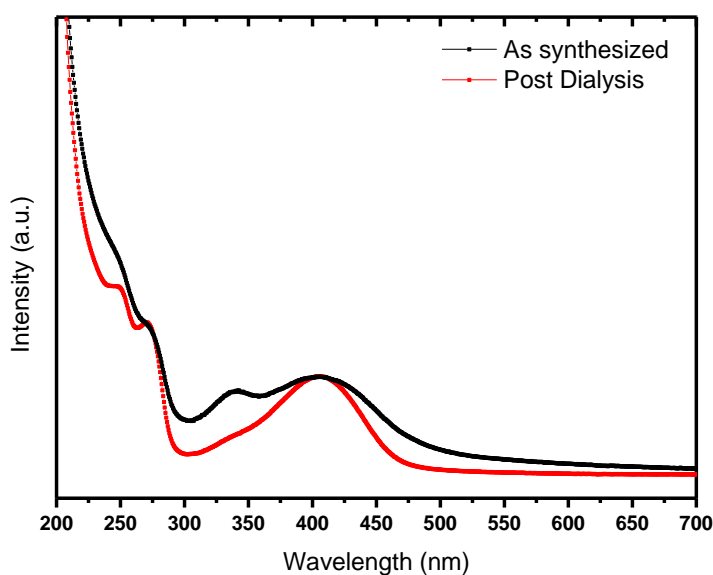
που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα παρακάτω. Ο διαλύτης (προϊόν διαπίδυσης) που χρησιμοποιήθηκε είναι απιονισμένο νερό (DI water). Μετά τον διαχωρισμό το πέρας του οποίου γίνεται αντιληπτό όταν δεν αλλάζει χρώμα (από διάφανο σε κίτρινο) το απιονισμένο νερό, γίνεται συμπύκνωση με rotanapor.



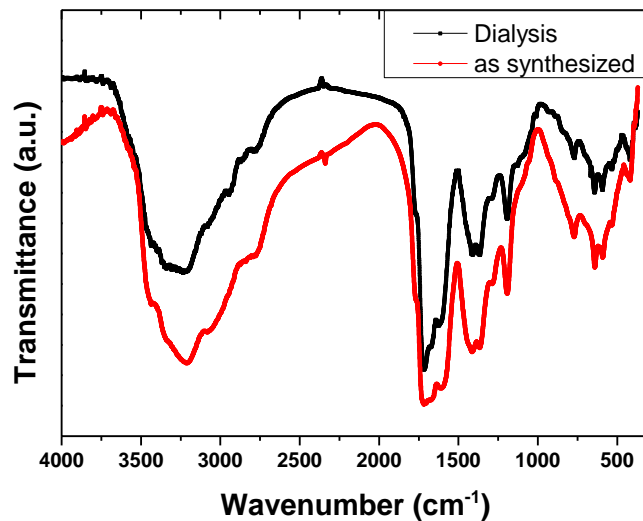
Εικόνα 4.1: Διάταξη με dialysis bag

## 4.2 Χαρακτηρισμός

Για τον χαρακτηρισμό του υλικού μετά τον διαχωρισμό με dialysis λαμβάνεται τόσο φάσμα απορρόφησης UV-Vis όσο και φάσμα FT- IR. Μία προσπάθεια να εξηγηθεί η δομή των κβαντικών τελειών άνθρακα επιχειρείται μετά από σύγκριση των προαναφερθέντων φασμάτων με αυτά του υλικού πριν τον διαχωρισμό. Εκ πρώτης όψεως, το φάσμα απορρόφησης μετά το dialysis φαίνεται να παρουσιάζει μειωμένη απορρόφηση ενώ στο FT-IR μάλλον ο διαχωρισμός δεν άλλαξε κάτι ως προς τις χαρακτηριστικές ομάδες που υπάρχουν καθώς οι κορυφές των δύο φασμάτων που συγκρίνονται φαίνεται να ταυτίζονται.



Διάγραμμα 4.1: Φάσματα απορρόφησης UV-vis πριν και μετά το dialysis



Διάγραμμα 4.2: Φάσματα FT-IR πριν και μετά το dialysis

Ειδικότερα, από τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης παρατηρείται σημαντικά μειωμένη η συνεισφορά της κορυφής απορρόφησης στα 340 nm ενώ ταυτόχρονα οι υπόλοιπες κορυφές φαίνεται να έχουν στενότερη κατανομή (μικρότερο FWHM) και μια ελαφρά ερυθρή μετατόπιση. Το μικρότερο πλάτος των κορυφών μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως μετά το διαχωρισμό των υλικών υπάρχουν πλέον πιο σαφείς ενεργειακές

στάθμες με αποτέλεσμα τη μικρότερη ενεργειακή κατανομή των αντίστοιχων οπτικών κέντρων. Αυτό μπορεί να οφείλεται τόσο σε λιγότερες ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών νανοϋλικών όσο και στη στενότερη κατανομή μεγέθους των CQDs.

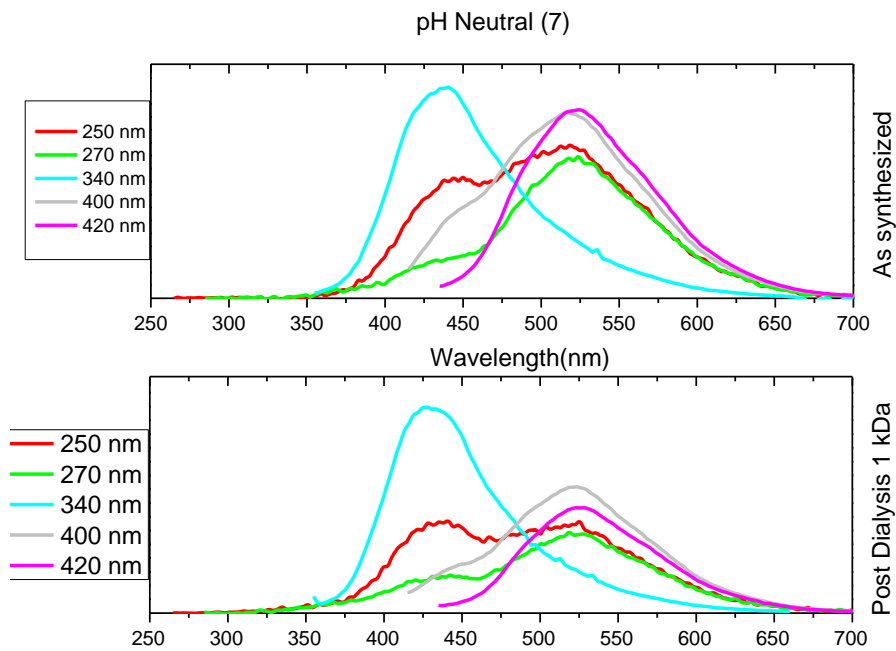
Η κορυφή απορρόφησης στα 340 nm είχε προηγουμένως αποδοθεί σε μεταβάσεις  $n - \pi^*$  που οφείλονται σε καρβονυλικές ομάδες. Κάτι τέτοιο όμως δεν φαίνεται να συμφωνεί με το φάσμα FTIR καθώς όπως παρατηρούμε, αφενός τα φάσματα είναι πανομοιότυπα και αφετέρου είναι ξεκάθαρη η απορρόφηση στα  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στους δεσμούς C=O των καρβοξυλίων. Επομένως, η απορρόφηση στα 340 nm δεν μπορεί να οφείλεται μόνο στις μεταβάσεις  $n - \pi^*$  των καρβονυλίων. Πράγματι, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι η χαρακτηριστική απορρόφηση στα 340 nm δεν έχει μόνο  $n - \pi^*$  χαρακτήρα αλλά αποτελείται από συνδυασμό  $n - \pi^*$  και  $\pi - \pi^*$  μεταβάσεων. Οι τελευταίες μεταβάσεις αποδίδονται σε μεταφορά φορτίου μεταξύ διαφορετικών μορίων με χαρακτήρα  $\pi - \pi^*$ , οι οποίες αναμένεται να έχουν και μεγαλύτερη συνεισφορά στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής καθώς οι  $n - \pi^*$  μεταβάσεις περιορίζονται και λόγω κανόνων συμμετρίας. Μάλιστα, ο χαρακτήρας αυτός έχει παρατηρηθεί και με τη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων συναρτήσει της συγκέντρωσης. Μπορούμε να θεωρήσουμε λοιπόν πως κατόπιν του διαχωρισμού και καθώς τα νέα δείγματα μελετώνται σε πολύ μικρότερη συγκέντρωση, η επίδραση αυτών των  $\pi - \pi^*$  μεταβάσεων μεταξύ μορίων είναι σημαντικά μικρότερη με αποτέλεσμα την αισθητή μείωση – έως και οριακά μη παρατηρήσιμη – απορρόφηση στα 340 nm. Επίσης, αξίζει να αναφέρουμε ότι με το μικροσκόπιο TEM σε κλίμακα 5 nm φάνηκε να μην υπάρχουν ζώνες γραφενίου. Τέλος, δεν υπάρχουν ενδείξεις για τα πολυμερικά υλικά μεγάλου μοριακού βάρους οπότε καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι έχουν απομακρυνθεί και κατά συνέπεια η δομή που φαίνεται ανήκει στις κβαντικές τελείες άνθρακα.

### **4.3 Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων**

Σύμφωνα με όσα βρέθηκαν στην βιβλιογραφία, φαίνεται να είναι αρκετοί οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών άνθρακα. Για να προσπαθήσουμε να αποδώσουμε την φωτοφωταύγεια τους σε κάποιον μηχανισμό εξετάζεται πως αυτή επηρεάζεται όταν το υλικό διεγείρεται από ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος αλλά και όταν το διάλυμα αλλάζει pH, δηλαδή γίνεται όξινο και βασικό.

#### 4.3.1 Εξάρτηση από την διεγείρουσα ακτινοβολία

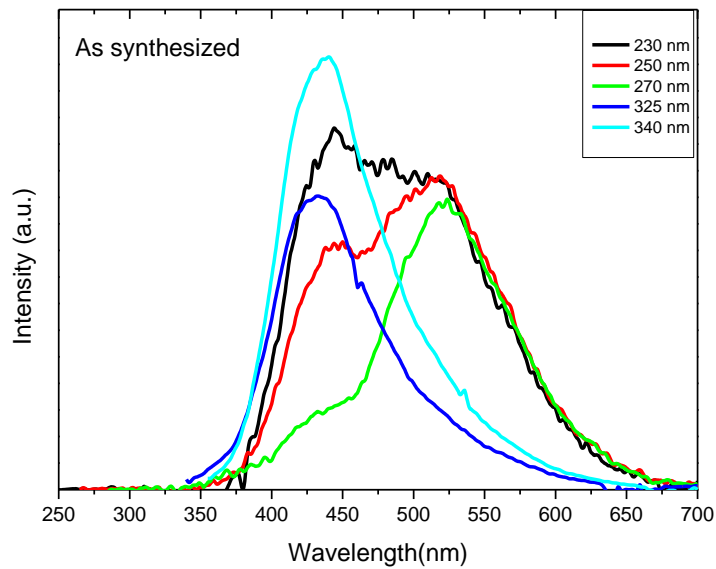
Οι μετρήσεις αυτής της παραγράφου δείχνουν τον τρόπο με τον οποίο αλλάζει η φωτοφωταύγεια του δείγματος όταν διεγείρεται από ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος. Σχολιάζονται οι αλλαγές που παρατηρούνται στην ένταση των εκπομπών σε αυτά ενώ αναφέρονται δύο πιθανές εκδοχές της προέλευσης τους.



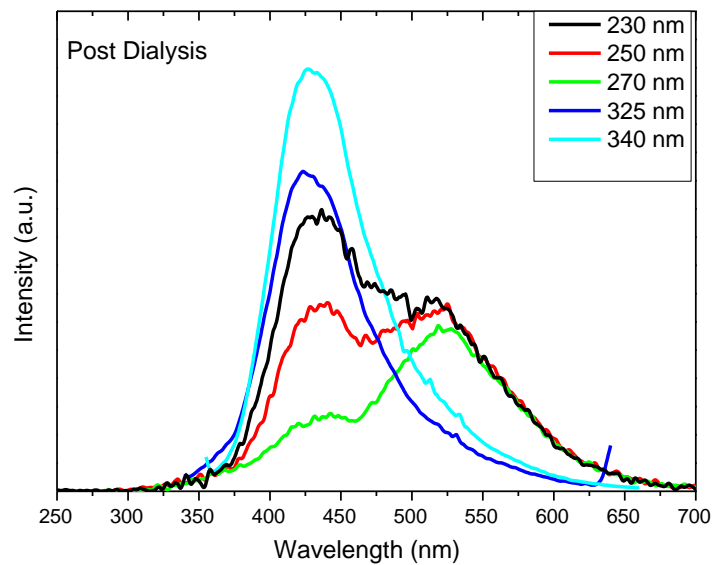
Διάγραμμα 4.3: Συγκριτικά Φάσματα PL πριν και μετά το dialysis για ίδια μήκη κύματος διέγερσης

Εξετάζοντας τα φάσματα εκπομπής πριν και μετά το διαχωρισμό παρατηρούμε αρχικά ότι λαμβάνονται και πάλι δύο κύριες κορυφές εκπομπής, στα 420 nm και 530 nm περίπου. Αυτό που κάνει αρχικά εντύπωση είναι η σχετική ένταση της κορυφής εκπομπής που αντιστοιχεί σε διέγερση με ακτινοβολία στα 340 nm, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη των υπολοίπων συγκριτικά με το φάσμα που είχε ληφθεί πριν το διαχωρισμό. Παρά το γεγονός ότι η απορρόφηση στα 340 nm σχεδόν απουσιάζει συγκριτικά με το φάσμα πριν το διαχωρισμό, φαίνεται πως το οπτικό κέντρο που σχετίζεται με αυτή την ενέργεια είναι αρκετά ισχυρό ως προς την εκπομπή.

Κατόπιν αυτής της παρατήρησης και εφόσον έχει γίνει λόγος για δύο κύριες κορυφές εκπομπής, αξίζει να εξετάσουμε την εκπομπή στα 420 nm πριν και μετά το διαχωρισμό των CQDs, για διαφορετικές ενέργειες διέγερσης.

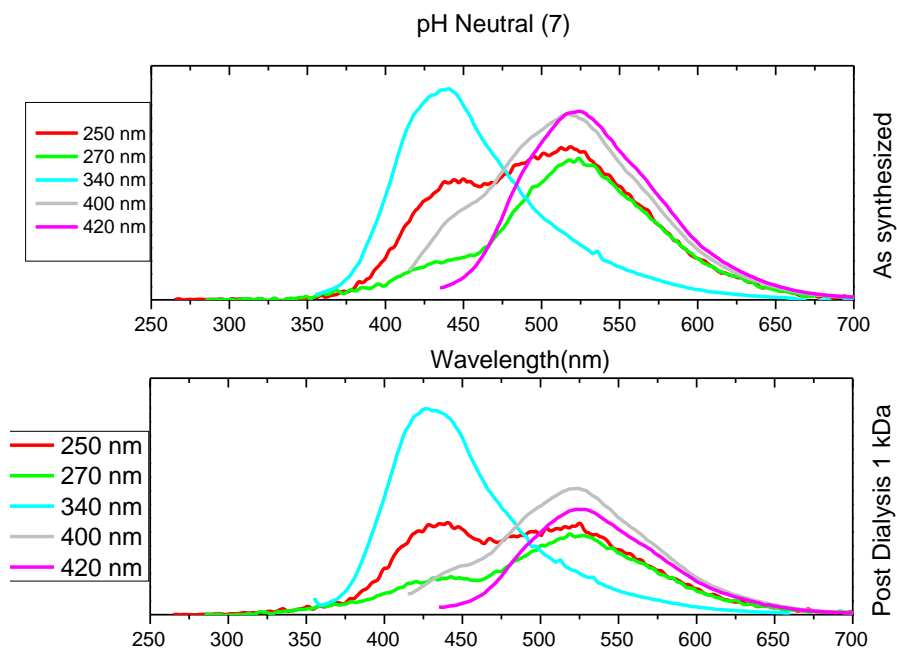


Διάγραμμα 4.4: Φάσμα PL μετά το dialysis για μήκος κύματος διέγερσης 230-340 nm



Διάγραμμα 4.5: Φάσμα PL μετά το dialysis για μήκος κύματος διέγερσης 230-340 nm

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι και για τα δύο υλικά, η εκπομπή στα 420 nm δεν είναι αυστηρά αποτέλεσμα της διέγερσης στα 340 nm, αλλά παρατηρείται επίσης και στις περιπτώσεις διέγερσης με μεγαλύτερης ενέργειας ακτινοβολία. Ειδικότερα, η διέγερση των δειγμάτων στα 230 nm έχει ως αποτέλεσμα έντονη εκπομπή στα 420 nm, ενώ καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος διέγερσης, αυτή φαίνεται να εξασθενεί έως ότου πλησιάσουμε τα 340 nm όπου παρατηρείται και η μέγιστη ένταση της. Αυτή η συμπεριφορά μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως τουλάχιστον ως προς την φωτοφωταύγεια των υλικών στα 420 nm, δεν μπορεί να θεωρηθεί μία και μοναδική χρωμοφόρα ομάδα ή οπτικό κέντρο, αλλά πρέπει να ληφθούν υπόψη και πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών οπτικών κέντρων.



Διάγραμμα 4.6: Συγκριτικά Φάσματα PL πριν και μετά το dialysis για ίδια μήκη κύματος διέγερσης

Στο κεφάλαιο 3 αναφέρθηκε πως οι κορυφές απορρόφησης στα 270 nm και 420 nm φαίνεται να δίνουν εκπομπή στα 520 nm περίπου. Μάλιστα, αυτές αποδόθηκαν σε απορρόφηση από αζωτούχες ομάδες καθώς επίσης και από καρβοξυλομάδες και υδροξυλομάδες. Κατόπιν του διαχωρισμού, στα ίδια μήκη κύματος διέγερσης παρατηρείται η ίδια μορφή εκπομπής, μόνο που αυτή τη φορά παρατηρείται ότι η σχετική ένταση των κορυφών αυτών είναι σημαντικά μειωμένη, σε σύγκριση π.χ. με την εκπομπή που προέρχεται από διέγερση των δειγμάτων στα 340 nm. Εάν η υπόθεση που έγινε

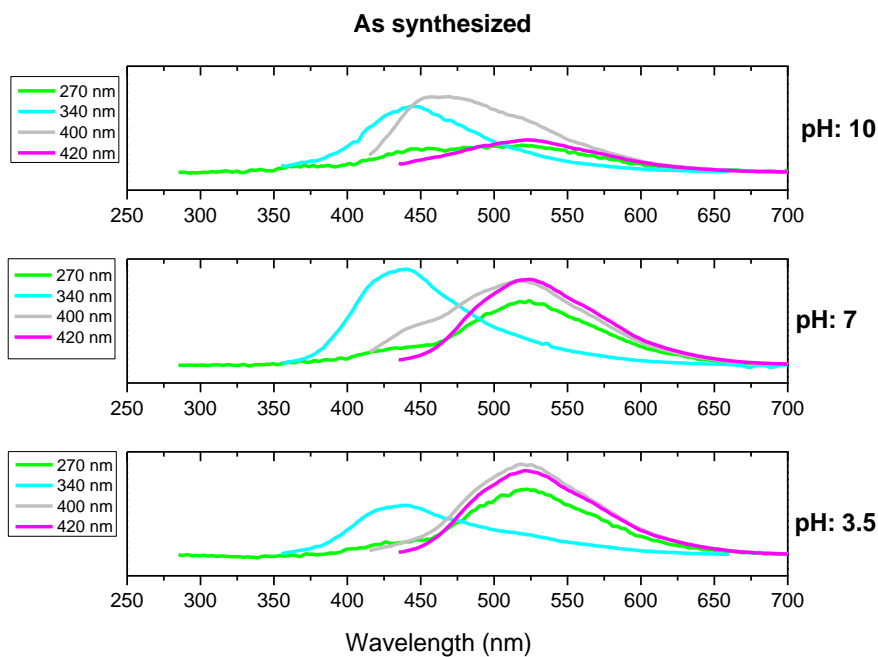


προηγουμένως είναι σωστή, ότι δηλαδή αυτές οι οργανικές ομάδες είναι οι κύριες υπεύθυνες για την κορυφή εκπομπής που παρατηρείται στα 520 nm, τότε η παραπάνω παρατήρηση θα μπορούσε να σημαίνει είτε την μειωμένη απόδοση της φωτοφωταύγειας των συγκεκριμένων ομάδων μετά τον διαχωρισμό, είτε τη μείωση σε πλήθος των σχετικών οπτικών κέντρων εκείνη την στιγμή δηλαδή κατόπιν του διαχωρισμού. Στη πρώτη περίπτωση, θα μπορούσε κανείς να εξετάσει την πιθανότητα αλληλεπίδρασης μεταξύ των παραπροϊόντων μεγαλύτερου μοριακού βάρους με τα CQDs, για να διαπιστωθεί αν θα μπορούσε να δρα συνεργιστικά. Στη δεύτερη περίπτωση, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι οι αντίστοιχες ομάδες είναι πολύ περισσότερες και πιο ενεργές στα παραπροϊόντα μεγάλου μοριακού βάρους. Έτσι προκύπτει και η μικρότερη ένταση στα φάσματα που μετρήθηκαν αφού περατώθηκε ο διαχωρισμός.

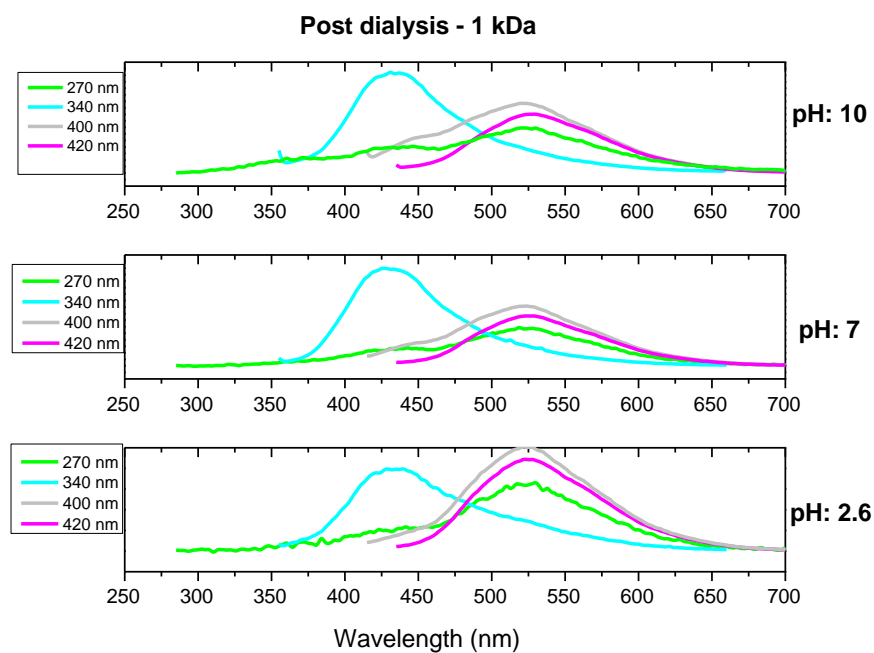
#### 4.3.2 Εξάρτηση από το pH

Σε αυτήν την παράγραφο παρουσιάζεται η επίδραση του pH στην φωτοφωταύγεια του υλικού. Εξετάζεται η ύπαρξη ή μη αλλαγής στη συμπεριφορά των δύο κορυφών εκπομπής σε όξινο και βασικό διάλυμα. Ακόμη, γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στα φάσματα με χαμηλό μήκος κύματος διέγερσης όπου η ακτινοβολία έχει υψηλές τιμές ενέργειας.

Για να εξεταστεί η υπόθεση που έγινε στην παραπάνω παράγραφο, μελετήθηκαν τα φάσματα εκπομπής σε διαφορετικές τιμές pH τόσο για το υλικό πριν όσο και μετά το διαχωρισμό με dialysis.



Διάγραμμα 4.7: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 270,340,400 και 420 nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH για το υλικό πριν το dialysis

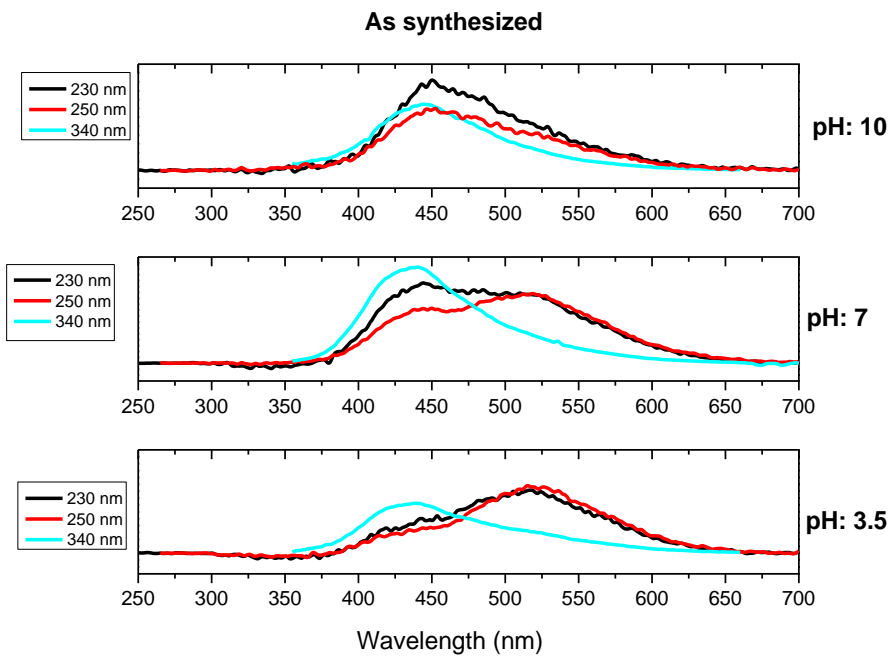


Διάγραμμα 4.8: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 270,340,400 και 420 nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH μετά το dialysis

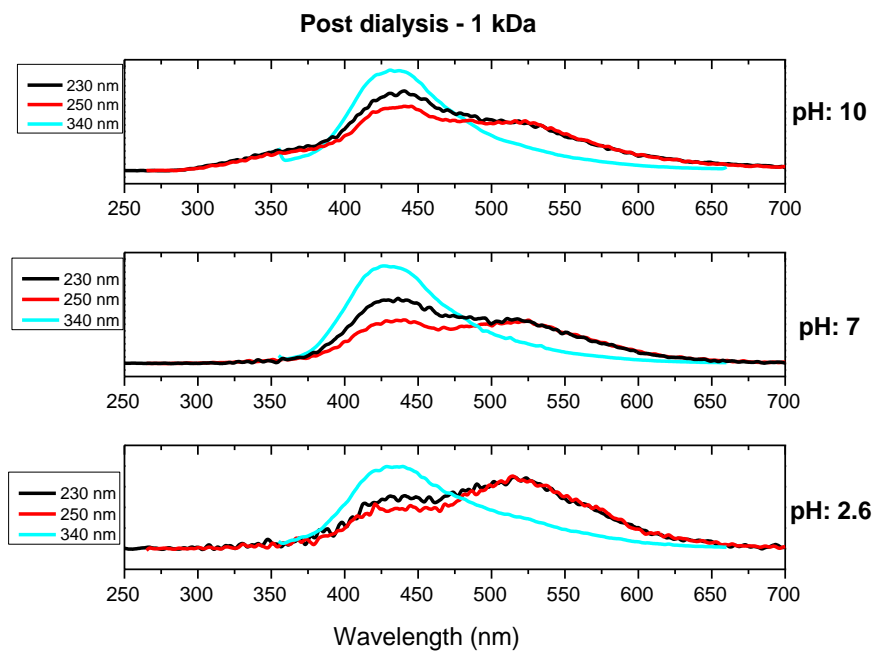
Εξετάζοντας τη συμπεριφορά της κορυφής εκπομπής τόσο στο υλικό πριν όσο και στο υλικό μετά το διαχωρισμό παρατηρούμε ότι συγκριτικά με την κορυφή εκπομπής στα 340

nm διέγερσης, η οποία παραμένει σχετικά σταθερή ως προς την ένταση (όταν αυτή εξετάζεται για το ίδιο δείγμα), η ένταση της κορυφής στα 520 nm μειώνεται καθώς το διάλυμα γίνεται βασικό ενώ αυξάνεται σημαντικά όταν το pH γίνεται όξινο. Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να εξηγηθεί μέσω της πρωτονίωσης και αποπρωτονίωσης τόσο των αζωτούχων όσο και των καρβοξυλικών ομάδων και των υδροξυλίων, στις αντίστοιχες τιμές pH. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση του pH σε βασικό μπορεί να οδηγήσει στην αποπρωτονίωση των N-H , -COOH και -OH με αποτέλεσμα να μην έχουν πλέον τόσο ηλεκτραρνητικό χαρακτήρα ώστε να δεσμεύσουν διεγερμένα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας τα οποία έπειτα θα επιστρέψουν στην κατάσταση ηρεμίας τους εκπέμποντας μικρότερης ενέργειας φωτόνια. Αντίστροφα, καθώς το διάλυμα γίνεται ισχυρά όξινο, οι αντίστοιχες ομάδες αναμένεται να πρωτονιωθούν και επομένως να αποκτήσουν ισχυρά ηλεκτραρνητικό χαρακτήρα, κάτι που θα μπορούσε ενδεχομένως να δικαιολογεί την έντονη αύξηση της έντασης της συγκεκριμένης εκπομπής. Επομένως, οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν πρώτες ενδείξεις που ισχυροποιούν την αρχική υπόθεση τόσο των συγκεκριμένων οργανικών ομάδων όσο και της επίδρασής τους στα φάσματα εκπομπής και απορρόφησης των υλικών.

Συνεχίζοντας, ιδιαίτερη αξία έχει να παρατηρήσουμε τα φάσματα εκπομπής που λαμβάνονται κατά τη διέγερση με ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (230 nm και 250 nm) συγκριτικά με το pH.



Διάγραμμα 4.9: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 230,250, 340 nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH για το υλικό πριν το dialysis



Διάγραμμα 4.10: Φάσμα PL για μήκος κύματος διέγερσης 270,340,400 και 420 nm υπό την επίδραση διαφορετικών pH μετά το dialysis

Πιο συγκεκριμένα, τόσο πριν όσο και μετά το διαχωρισμό του υλικού παρατηρείται πως η εκπομπή που λαμβάνεται αποτελείται από τις δύο γνωστές πλέον κορυφές στα 420 nm και 520 nm περίπου. Πέραν της παρατήρησης ότι είναι αρκετά ξεκάθαρο, πια, πως αυτές οι δύο εκπομπές δεν μπορούν να αποδοθούν σε ένα και μόνο ενεργό οπτικό κέντρο, ενδιαφέρον έχει να θυμηθούμε ότι η απορρόφηση στα 230 nm αποδίδεται στις μεταβάσεις  $\pi - \pi^*$  των δεσμών C = C ανθράκων με υβριδισμό  $sp^2$  οι οποίοι βρίσκονται στα πεδία εκτεταμένης συζυγίας και οι οποίοι, σύμφωνα και με τη σχετική βιβλιογραφία υποτίθεται ότι αποτελούν τον γραφιτικό πυρήνα των CQDs, ο οποίος περιβάλλεται από άμορφο  $sp^3$  άνθρακα και οργανικές ομάδες. Θα περίμενε κανείς πως αυτοί οι δεσμοί, καθώς βρίσκονται στον πυρήνα των CQDs, δεν θα επηρεάζονται από το περιβάλλον του νανοσωματιδίου. Αντίθετα με αυτό, παρατηρούμε ότι η μεταβολή του pH επηρεάζει το φάσμα εκπομπής και σε αυτή την περίπτωση.

#### 4.3.3 Σύγκριση και συμπεράσματα

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτουν μια σειρά από πολύ ενδιαφέροντα αρχικά συμπεράσματα όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες των CQDs, τους μηχανισμούς που τις διέπουν, καθώς ακόμα και πληροφορίες που σχετίζονται με τις συνθήκες σύνθεσής τους. Αρχικά, η φωτοφωταύγεια των CQDs, τόσο αυτών που προέκυψαν απ' ευθείας από την αρχική σύνθεση, όσο και έπειτα από το διαχωρισμό με dialysis, δεν φαίνεται να έχει ως μηχανισμό τον κβαντικό περιορισμό (Quantum Confinement Effect). Αντιθέτως, φαίνεται πως και στην περίπτωση της διέγερσης με ακτινοβολία μεγάλης ενέργειας, που αντιστοιχεί στην απορρόφηση από το λεγόμενο πυρήνα των CQDs, τα οπτικά κέντρα που συμμετέχουν στο φαινόμενο φαίνεται να είναι ηλεκτρονικά συνδεδεμένα με την επιφάνεια των σωματιδίων και κατ' επέκταση με το άμεσο χημικό τους περιβάλλον. Επιπλέον, συμπεραίνεται πως υπάρχει μια κύρια κορυφή εκπομπής, στα 420 nm, η οποία φαίνεται να μεγιστοποιείται κατά τη διέγερση με ακτινοβολία μήκους κύματος 340 nm, και η οποία μάλλον επηρεάζεται λιγότερο από τις συνθήκες pH. Με σιγουριά όμως μπορούμε να πούμε ότι προέρχεται κυρίως από τα CQDs καθώς παρατηρείται σχεδόν αυτούσια τόσο πριν όσο και μετά το διαχωρισμό με dialysis bags. Ακόμα, σχετικά με τη δεύτερη κορυφή εκπομπής στα 520 nm υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι θα μπορούσε να αποδοθεί κυρίως στην ύπαρξη ενεργειακών στάθμεων που οφείλονται σε οργανικές ομάδες όπως αζωτούχες, υδροξυλομάδες και καρβοξυλομάδες

και στην οποία φαίνεται εκ πρώτης, τουλάχιστον, όψης να συμβάλουν και κάποια από τα παραπροϊόντα της σύνθεσης τα οποία κατόπιν απομακρύνθηκαν με το διαχωρισμό.

Τέλος, συμπεραίνεται πως υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις πως η φωτοφωταύγεια των CQDs δεν είναι ένα φαινόμενο απλής διέγερσης – αποδιέγερσης, καθώς φαίνεται πως υπάρχουν μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου που οδηγούν στην ενεργοποίηση περισσότερων του ενός οπτικών κέντρων και σε εκπομπές οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλες ενεργειακές απώλειες. Σε κάθε περίπτωση, φαίνεται πως το θέμα των οπτικών ιδιοτήτων των CQDs καθώς επίσης και των μηχανισμών που τις διέπουν είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο και υπάρχει πολύ έδαφος να καλυφθεί στο μέλλον.

## Κεφάλαιο 5: Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων

### 5.1. Αρχή λειτουργίας αισθητήρων αγωγιμότητας

Ως αισθητήρας ορίζεται η διάταξη η οποία δύναται να μετατρέψει μια μη ηλεκτρική φυσική ή χημική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Ο επεξεργαστής λαμβάνει αυτό το σήμα και το τροποποιεί χωρίς όμως αλλαγή της ενέργειάς του. Στο τελευταίο στάδιο, το σήμα ενεργοποιείται και μπορεί να απεικονιστεί σε μία οθόνη ή να καταγραφεί σε κάποιο μέσο. Μια πολύ σημαντική κατηγορία αισθητήρων αποτελούν οι αισθητήρες αερίων τύπου αγωγιμότητας (conductometric type). Οι αισθητήρες αυτού του είδους διαθέτουν ένα ευαίσθητο υλικό, το οποίο έχει την ιδιότητα να μεταβάλλει την αγωγιμότητα ή την αντίσταση του, ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου που έχει προσροφήσει η επιφάνειά του, με αποτέλεσμα να είναι σε θέση να ανιχνεύουν τα αέρια που αντιδρούν με το οξυγόνο. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου τύπου αισθητήρων είναι η μεγάλη απλότητα της λειτουργίας του, το μικρό κόστος κατασκευής τους και το γεγονός ότι μπορούμε να δημιουργήσουμε συστοιχίες (arrays) τέτοιων αισθητήρων, που θα είναι σε θέση να αποκρίνονται ταυτόχρονα στα διαφορετικά αέρια. Από την άλλη πλευρά, ένα σημαντικό μειονέκτημά τους είναι ότι για την λειτουργία τους απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες.

Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες αισθητήρων τύπου αγωγιμότητας. Η πιο διαδεδομένη ανάμεσα τους είναι εκείνη που κάνει χρήση μεταλλικών οξειδίων, τα οποία, βάσει των ιδιοτήτων τους, είναι κατάλληλα τόσο για τα μέταλλα, όσο και για τους αγωγούς ή τους μονωτές. Η μεγάλη διάδοση του συγκεκριμένου τύπου αισθητήρων γίνεται ευκολότερα φανερό αν αναλογιστούμε τους ποικίλους τομείς της επιστήμης στους οποίους χρησιμοποιούνται, όπως είναι για παράδειγμα ο μαγνητισμός και η υπεραγωγιμότητα.

Στις μέρες μας, έχουν παγιωθεί πλέον ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγώγιμων αερίων αισθητήρων μεταλλικών οξειδίων. Το καταλυτικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι το διοξείδιο του κασσίτερου ( $\text{SnO}_2$ ) λόγω της σταθερότητάς του και της ευαισθησίας του όταν επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ενώ παράλληλα υπάρχουν δύο βασικά είδη υποστρωμάτων που χρησιμοποιούνται. Στο πρώτο είδος περιλαμβάνονται τα κεραμικά υποστρώματα (συνήθως αλουμίνας), για τα οποία χρησιμοποιείται η τεχνική screen printing. Στο δεύτερο είδος ανήκουν τα υποστρώματα

πυριτίου για την κατασκευή των οποίων χρησιμοποιείται η μέθοδος της μικρομηχανικής. Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι συγκεκριμένοι αισθητήρες λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και για αυτό το λόγο στα υποστρώματα αυτά τοποθετούνται θερμαντικές αντιστάσεις που ανεβάζουν την θερμοκρασία του ευαίσθητου υλικού στους 200-400 βαθμούς Κελσίου, ενώ τοποθετούνται επίσης και ηλεκτρόδια που καθιστούν δυνατή την μέτρηση της αντίστασης του ευαίσθητου υλικού.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η αρχή με βάση την οποία λειτουργούν οι ημιαγώγιμοι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων στηρίζεται στις μεταβολές της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους (ή της αντίστασης), οι οποίες οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις τους με την ατμόσφαιρα που τους περιβάλλει. Κατά γενική ομολογία, η ερμηνεία του φαινομένου αυτού έγκειται στο γεγονός ότι η ανίχνευση εύφλεκτων αερίων, όπως είναι το  $H_2$  και το  $CO$ , γίνεται με την βοήθεια αρνητικά φορτισμένων ιόντων οξυγόνου που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλυτικού υλικού. Η απόκριση ενός ημιαγώγιμου αισθητήρα αερίων τύπου-n σε οξειδωτικά αέρια όπως  $O_3$  και  $NO_2$  είναι σχετικά απλή. Η αντίσταση αυξάνεται ως αποτέλεσμα της προσρόφησης των μορίων των αερίων στην επιφάνεια του καταλυτικού υλικού. Αυτή η αλλαγή στην αντίσταση του αισθητήρα, χρησιμοποιείται σαν παράμετρος για να οριστεί η ευαισθησία του, ως το κλάσμα της αντίστασης στον αέρα προς την αντίσταση που μετράται όταν περιβάλλεται από συγκεκριμένο μείγμα αερίων, το οποίο περιέχει ένα εύφλεκτο συστατικό. Το εύρος αυτής της αλλαγής εξαρτάται από τη μικροδομή, τη σύσταση και τον πιθανό εμπλουτισμό του υποστρώματος, τη μορφολογία και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ευαίσθητου υμενίου και του υποστρώματος, όπως επίσης και τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η ανίχνευση. Οι μεταβολές στις παραπάνω παραμέτρους επιτρέπουν στον αισθητήρα να επιδεικνύει υψηλή ευαισθησία στα αέρια ή στις ομάδες αερίων που είναι υπό ανίχνευση.

Από όλα τα παραπάνω γίνεται φανερό η μεγάλη σημασία των αισθητήρων τύπου αγωγιμότητας μεταλλικών οξειδίων. Βέβαια, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, κατά βάση δεν ισχύουν οι μηχανισμοί που περιγράφηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, αλλά πιθανότατα λειτουργούν άλλοι τύποι μηχανισμών, που αξίζει να διερευνηθούν. Παρόλα αυτά, η μεγάλη διάδοση και σημασία του συγκεκριμένου τύπου αισθητήρων δεν καθιστά καθόλου άτοπη την σύντομη περιγραφή που προηγήθηκε και που είχε ως στόχο να αναλύσει τα βασικά γνωρίσματα αυτών των αισθητήρων.<sup>81</sup>

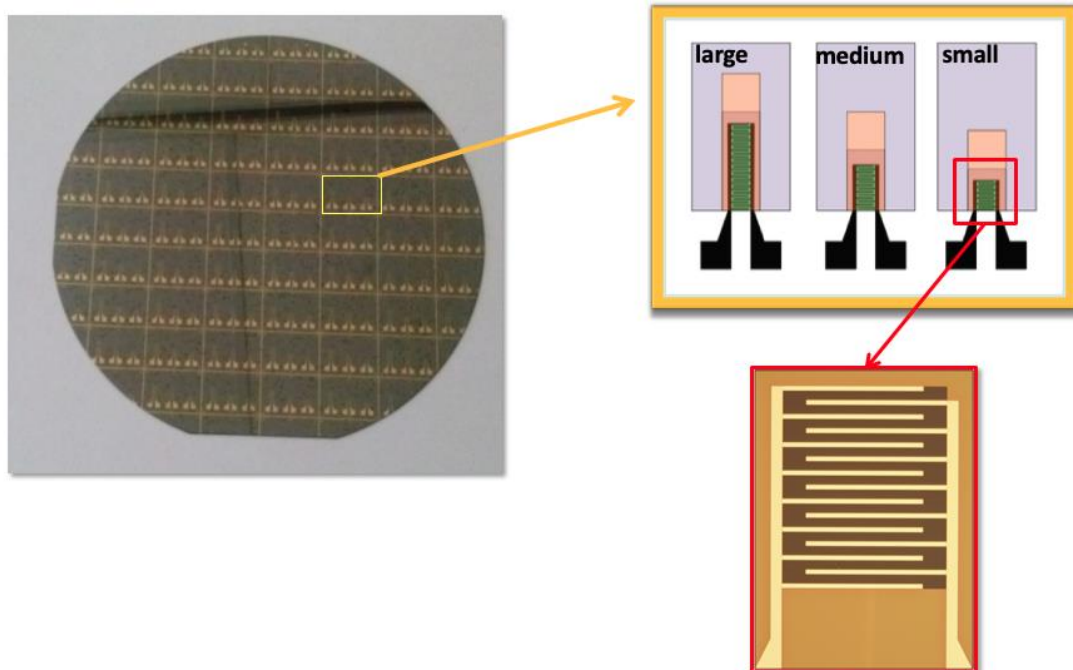


## 5.2. Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων με βάση κβαντικές τελείες άνθρακα

Για την κατασκευή των χημικών αισθητήρων βασισμένων σε κβαντικές τελείες άνθρακα κατασκευάστηκαν IDE ηλεκτρόδια (Inter Digitated Electrodes) σε υπόστρωμα οξειδίου πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Ένα δισκίο πυριτίου p-type, το οποίο έχει καθαριστεί με διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε ίση αναλογία, θα χρησιμεύσει ως υπόστρωμα της διάταξης του αισθητήρα. Το δισκίο αυτό υποβάλλεται σε ξηρή θερμική οξείδωση, η οποία έχει ως στόχο τον σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου  $\text{SiO}_2$  με πάχος 100 nm, η χρησιμότητα του οποίου έγκειται στην ηλεκτρική μόνωση που παρέχει ανάμεσα στο αγώγιμο υπόστρωμα και στα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ως ηλεκτρόδια θα λειτουργήσουν επαφές τιτανίου/χρυσού που θα κατασκευαστούν με την μέθοδο της αρνητικής λιθογραφίας και θα δημιουργηθούν επάνω στο υμένιο  $\text{SiO}_2$ .

Στην συνέχεια, αφού δημιουργηθεί με την χρήση της μεθόδου spin-coating στις 5000rpm ένα υπόστρωμα φωτοευαίσθητης ρητίνης AZ5214, γίνεται ανόπτηση του δισκίου σε φούρνο (συνθήκες ανόπτησης : 110 °C - 90 sec). Μετά, ακολουθεί η εμφάνιση της ρητίνης με μάσκα χρωμίου, που παρουσιάζεται στην εικόνα για την πραγματοποίηση της αρνητικής λιθογραφίας.

Έπειτα, χρησιμοποιώντας το MA6(SUSS Microtec) εκτίθεται πρώτα για 150 s και μετά ανόπτηση για 90 s. Η ανόπτηση πραγματοποιείται σε θερμαντική πλάκα στους 120 βαθμούς Κελσίου. Ο τύπος της συγκεκριμένης ρητίνης ονομάζεται “αντίστροφης εικόνας” και απαιτείται μία επιπλέον τρίλεπτη έκθεση χωρίς την μάσκα, ενώ αντίθετα είναι προτιμότερο να αποφευχθεί το τελικό στάδιο ανόπτησης, προκειμένου η ρητίνη να αφαιρείται εύκολα. Η αφαίρεση της μη σταυροδεσμευμένης ρητίνης πραγματοποιείται σε λουτρό εμφανιστή AZ726MIF και έχει διάρκεια 40 s. Έπειτα, ακολουθεί η εναπόθεση δύο υμενίων, του υμενίου τιτανίου (5 nm) που δρα ως στρώμα πρόσφυσης ανάμεσα στο μέταλλο και το  $\text{SiO}_2$ , και του υμενίου χρυσού (100 nm), για την εναπόθεση του οποίου χρησιμοποιείται ιοντοβολή. Στην συνέχεια, αφαιρούμε την ρητίνη βουτώντας το δισκίο σε ακετόνη και απομακρύνουμε το επιπλέον μέταλλο, φανερώνοντας με αυτό τον τρόπο την δομή. Έπειτα, πλένουμε το δισκίο με ισοπροπανόλη και καθαρό νερό, το στεγνώνουμε με  $\text{N}_2$  και αφαιρούμε την ρητίνη με την βοήθεια υπερήχων, σύμφωνα με την γνωστή διαδικασία lift off. Τελικά, με όλη αυτή την διαδικασία κατασκευάστηκε ένα δισκίο με πολλές διατάξεις διακλαδισμένων ηλεκτροδίων (ψηφίδες), οι οποίες λειτουργούν ως δείγματα.



Εικόνα 5.1: Διάταξη διακλαδισμένων ηλεκτροδίων με ψηφίδες

Παρασκευάστηκαν τέσσερα είδη αισθητήρων με τη μέθοδο dropcast.

1. Dropcast υδ/κο αιώρημα MWCQD2h 20 mg/ml πάνω στα IDE ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια θέρμανση για ήπια απομάκρυνση διαλύτη σε hotplate στους 120 °C για 10 min και τέλος ανόπτηση σε φούρνο με συνεχή ροή αζώτου (N<sub>2</sub>) στους 400 °C για 10 min.
2. Dropcast υδ/κο αιώρημα MWCQD2h 20mg/ml πάνω στα IDE ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια θέρμανση για ήπια απομάκρυνση διαλύτη σε hotplate στους 120 °C για 10 min χωρίς ανόπτηση σε φούρνο
3. Dropcast υδ/κο αιώρημα MWCQD2hD1b πάνω στα IDE ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια θέρμανση για ήπια απομάκρυνση διαλύτη σε hotplate στους 120 °C για 10 min και τέλος ανόπτηση σε φούρνο με συνεχή ροή αζώτου (N<sub>2</sub>) στους 400 °C για 10 min.
4. Dropcast υδ/κο αιώρημα MWCQD2h1b πάνω στα IDE ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια θέρμανση για ήπια απομάκρυνση διαλύτη σε hotplate στους 120 °C για 10 min χωρίς ανόπτηση σε φούρνο.

### 5.3. Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων

Η μέθοδος για την μελέτη της απόκρισης των αισθητήρων είναι η παρακάτω: Αρχικά, συνδέουμε τον αισθητήρα με το SMU Keithley 2400 και τον τοποθετούμε μέσα σε έναν θάλαμο κατασκευασμένο από Teflon. Είναι απαραίτητο η υγρασία του θαλάμου να διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα, πράγμα που επιτυγχάνεται με την παροχή μίγματος ξηρού αέρα και αέρα με περιεχόμενο υγρασίας σε σταθερή ροή 1000 sccm. Πιο συγκεκριμένα, ο ξηρός αέρας είναι συμπιεσμένος αέρας air-zero (UN1002,2.2) και ο έλεγχος της ροής του επιτυγχάνεται με την βοήθεια ενός Brooks 5800-S MFC (mass flow controller), ενώ ο αέρας με περιεχόμενο υγρασίας δημιουργείται μέσω bubbler που περιέχει νερό και ο έλεγχος της ροής του επιτυγχάνεται με την χρήση ενός χειροκίνητου ελεγκτή ροής. Τέλος, η σχετική υγρασία εντός του θαλάμου (RH%) καταγράφεται με την βοήθεια του Hanna HI 9565 dewpoint hygrometer, ενώ η μεταβολή του ρεύματος στην συσκευή καταγράφεται με την εφαρμογή σταθερής τάσης 2V από το SMU στον αισθητήρα.



Εικόνα 5.2: Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται

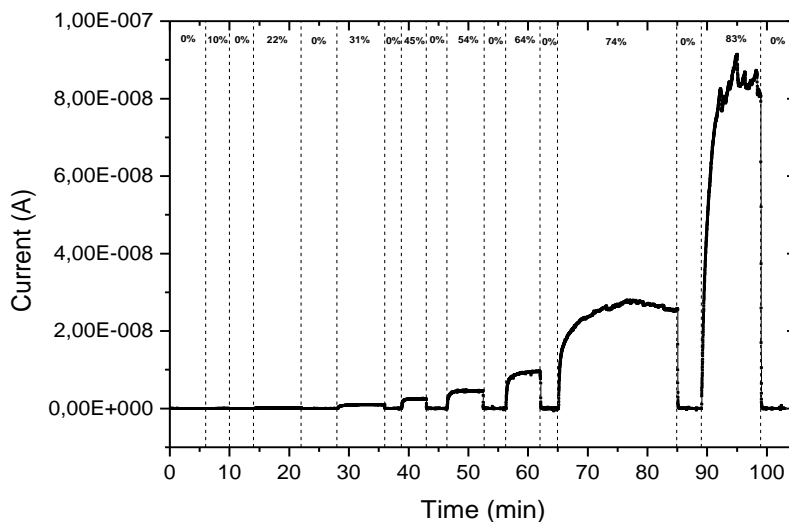
### Αποτελέσματα μετρήσεων

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε όλους τους αισθητήρες που κατασκευάστηκαν για να δούμε αν λειτουργούν. Αυτό έγινε με την εξής διαδικασία: ο αισθητήρας εκτίθεται αρχικά σε ξηρό αέρα χωρίς υγρασία μέχρι η ένταση του ρεύματος να μη μεταβάλλεται και να είναι σχεδόν ίδια (baseline). Στη συνέχεια μέσω του ροόμετρου διοχετεύεται στο δείγμα υγρασία παρατηρώντας την άμεση απόκριση του αισθητήρα σε αυτή τη μεταβολή με αύξηση της τιμής της έντασης του ρεύματος. Έπειτα ο αισθητήρας

εκτίθεται πάλι σε ξηρό αέρα χωρίς υγρασία για να επιστρέψει στο αρχικό του baseline. Φάνηκε να μετράει μόνο ο αισθητήρας 3.

Ένας λόγος για τον οποίο δεν μέτρησε ο αισθητήρας 1 θα μπορούσε να είναι το γεγονός ότι μετά τον διαχωρισμό με dialysis bags έχουν απομακρυνθεί πολλά από τα παραπροϊόντα της σύνθεσης και κυρίως η έντονη ύπαρξη άμορφων πολυμερών τα οποία αναμένεται να συμπεριφέρονται ως ισχυροί μονωτές. Επίσης, η διαδικασία ανόπτησης που εφαρμόζεται στους αισθητήρες 2 και 4 μάλλον δικαιολογεί την μη λειτουργία τους. Αυτό διότι αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται στη συγκεκριμένη θερμοκρασία έτσι ώστε να σταθεροποιηθούν τα υλικά στο υπόστρωμα SiO<sub>2</sub>. Ακόμη, μπορεί να επιφέρει συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μετά την απομάκρυνση του διαλύτη. Ενδεχομένως συσσωμάτωση να επιτυγχάνεται και με την απλή θέρμανση που εφαρμόστηκε στον αισθητήρα 4, όμως σε αυτή τη περίπτωση το υλικό δεν παραμένει σταθεροποιημένο επί του υποστρώματος. Αποτέλεσμα αυτού θα μπορούσε να είναι η απομάκρυνσή του με τη ροή αέρα σε συνδυασμό με την υγρασία.

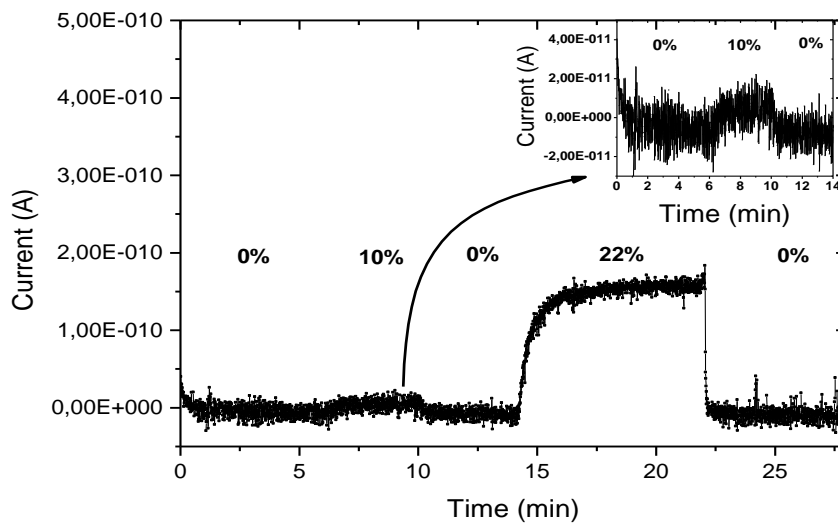
Τελικά, έγιναν μετρήσεις που κατέγραψαν την απόκριση του αισθητήρα σε διαδοχικά αυξανόμενα στάδια σχετικής υγρασίας, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στο διάγραμμα 5.1.



Διάγραμμα 5.1: Απόκριση αισθητήρα 3 για σχετική υγρασία 10-80%.

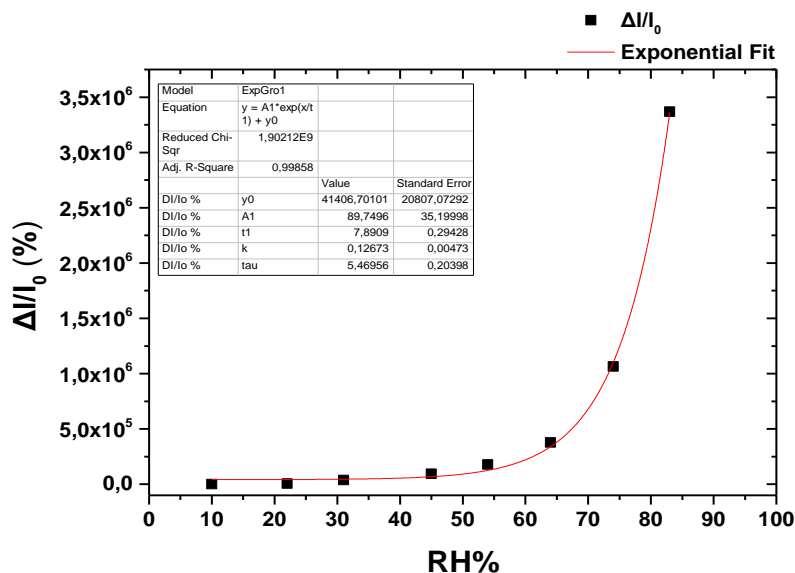
Για υγρασία άνω του 65-70% έχει παρατηρηθεί πως δημιουργείται επί του SiO<sub>2</sub> λεπτό στρώμα υγρασίας με αποτέλεσμα να επηρεάζει πολύ τη μέτρηση, κάτι που φαίνεται και στις

μετρήσεις. Παρουσιάζονται στα πλαίσια της γενικότερης εικόνας αλλά δεν είναι ασφαλές να μιλάμε στις τιμές αυτές για απόκριση αισθητήρα (Διάγραμμα 5.2). Ακόμα, παρατηρείται ότι



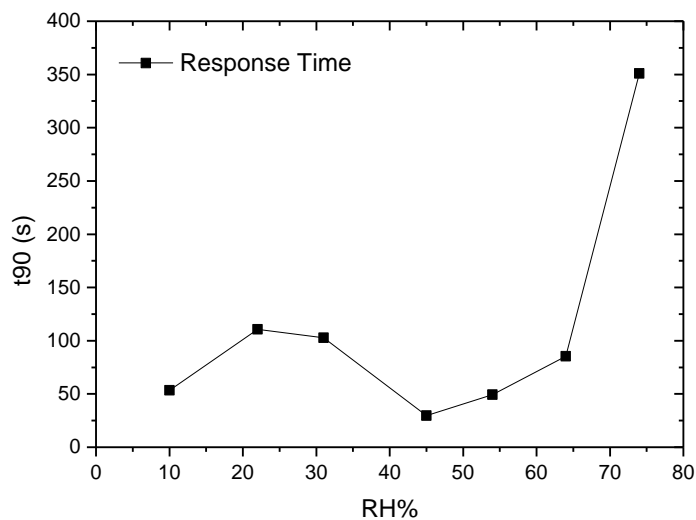
Διάγραμμα 5.2: Zoom στην περιοχή μικρών αποκρίσεων (RH 10-22%)

η ένταση του ρεύματος αυξάνεται σε συνάρτηση με το ποσοστό της υγρασίας. Φαίνεται ότι η σχετική μεταβολή του ρεύματος, που ορίζεται ως  $\Delta I/I_0$  ή  $(I_1 - I_0)/I_0$ , για αυξανόμενο περιεχόμενο υγρασίας ακολουθεί εκθετική μορφή και μάλιστα της μορφής  $y = A_1 \cdot \exp(x/t_1) + y_0$  με τις παραμέτρους να παίρνουν τις τιμές του πίνακα. (Διάγραμμα 5.3).



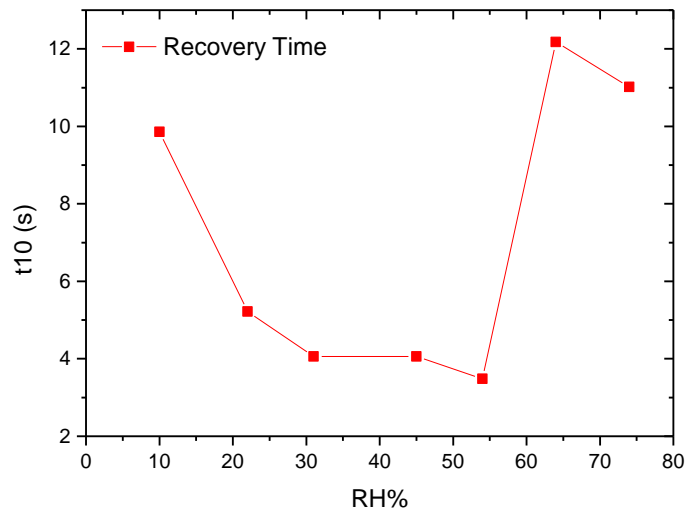
Διάγραμμα 5.3: Η μεταβολή  $\Delta I/I_0$  σε διαφορετικές σχετικές υγρασίες του αισθητήρα 3

Στο διάγραμμα 5.4 φαίνεται ο χρόνος απόκρισης του αισθητήρα ο οποίος μπορεί να πάρει πολλές μορφές. Η πιο σύνηθης είναι ο λεγόμενος χρόνος  $t_{90\%}$ . Αναφέρεται στο χρόνο που χρειάζεται ο αισθητήρας από την ώρα που εισάγεται ο παλμός της υγρασίας, έως ότου πιάσει το 90% της τιμής του ρεύματος που αντιστοιχεί στη νέα κατάσταση ισορροπίας (πλατώ). Στην περίπτωση μας, φαίνεται ότι ο χρόνος απόκρισης είναι μερικές εκατοντάδες δευτερόλεπτα και πιο συγκεκριμένα, αγνοώντας την RH 70% για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, βλέπουμε χρόνο απόκρισης κάτω από 1,5 λεπτό.



Διάγραμμα 5.4: Ο χρόνος απόκρισης του αισθητήρα 3

Τέλος, μετράται ο χρόνος επαναφοράς του αισθητήρα (διάγραμμα 5.5). Οι μορφές του ποικίλλουν. Η πιο σύνηθης είναι ο λεγόμενος χρόνος  $t_{10\%}$  και αναφέρεται στο χρόνο που χρειάζεται ο αισθητήρας από την ώρα που διακόπτεται ο παλμός της υγρασίας, έως ότου πιάσει το 10% της τιμής του ρεύματος που είχε στην προηγούμενη κατάσταση ισορροπίας σε σχέση με τη νέα κατάσταση αναφοράς (RH 0%). Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι ο αισθητήρας έχει ταχύτατη επαναφορά της τάξης των λίγων δευτερολέπτων (3-12 seconds).



Διάγραμμα 5.5: Ο χρόνος επαναφοράς του αισθητήρα 3

Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι ο αισθητήρας υγρασίας 3 μετράει στο μεγαλύτερο εύρος υγρασίας δίνοντας ικανοποιητικό σήμα. Σε αυτό μάλλον σημαντική είναι η συνεισφορά των πολικών ομάδων καρβοξυλίων, αμινών που φαίνεται να υπάρχουν στο δείγμα μας. Όλη η ανωτέρω διαδικασία αποτελεί ένα proof of concept που επιβεβαιώνει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν επαρκώς σε νανοαισθητήρες.

## Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και προοπτικές

Από την ανακάλυψη των CQDs το 2004, έχουν αναπτυχθεί κάποιοι απλοί, αποτελεσματικοί και χαμηλού κόστους τρόποι σύνθεσης με φθηνό εξοπλισμό που μπορεί να βρεθεί σε κάθε εργαστήριο. Αυτό είναι που τα καθιστά σε υπερέχουσα θέση σε σχέση με τη σύνθεση άλλων φθοριζόντων νανοσωματιδίων, για παράδειγμα νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων και κβαντικών τελειών ημιαγωγών (QDs). Πιστεύεται ότι τα CQDs θα διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην αναλυτική και βιοαναλυτική επιστήμη στο εγγύς μέλλον λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, των ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων φθορισμού και της χημικής τους σταθερότητας.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έγινε μία επισκόπηση των πρόσφατων ερευνητικών εξελίξεων σχετικά με τις κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs). Αφού έγινε σύνθεση με την μέθοδο των μικροκυμάτων, μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες του υλικού με διάφορες μεθόδους φασματοσκοπίας και μικροσκοπίας. Η προσοχή μας στράφηκε στην φωτοφωταύγεια που επέδειξαν οι κβαντικές τελείες άνθρακα και στην προσπάθεια απόδοσης του μηχανισμού της όπως επίσης και στην ευαισθησία που δείχνουν στο άμεσο τους περιβάλλον. Το γεγονός αυτό μας οδήγησε στην δημιουργία χημικών αισθητήρων όπου έγινε μια μελέτη σκοπιμότητας (feasibility study) ως προς την μέτρηση υγρασίας. Φάνηκε ότι η καλή αγωγιμότητά τους τις κάνει ιδανικές για ενεργό υλικό στην κατασκευή των χημικών αισθητήρων, οι οποίοι παρουσιάζουν άμεση απόκριση στις διάφορες αλλαγές περιβάλλοντος.

Αδιαμφισβήτητα, η ανάπτυξη των κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDs) και η ολοένα αυξανόμενη εφαρμογή τους σε διάφορους τομείς, τις καθιστά ένα ερευνητικό αντικείμενο. Σε πρακτικό επίπεδο, είναι γεγονός ότι λόγω των πολυεπίπεδων θετικών ιδιοτήτων τους, τείνουν να αντικαταστήσουν τους ημιαγωγούς. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμα προκλήσεις ως προς την πλήρη αξιοποίηση των δυνατοτήτων τους.

Οι μελλοντικές ερευνητικές προσπάθειες θα πρέπει να κατευθύνονται κυρίως στην εις βάθος κατανόηση της δομής και εξήγηση της χημείας των κβαντικών τελειών ώστε να μπορέσουν να αξιοποιηθούν αποτελεσματικότερα σε όλους τους τομείς που μπορούν να εφαρμοστούν. Παρ' όλο που βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της ανάπτυξης, τα CQDs έχουν



ήδη δείξει τεράστιες δυνατότητες να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη νανοτεχνολογία για την ανάπτυξη αισθητήρων, στην φωτοκατάλυση και στην οπτοηλεκτρονική. Είναι ενθαρρυντικό να βλέπουμε την εκτροπή του ερευνητικού ενδιαφέροντος στα CQDs μακριά από παραδοσιακούς τομείς όπως η βιοαπεικόνιση και σε πιο επείγουσες και πιεστικές ανάγκες όπως η πράσινη χημεία και η παραγωγή καθαρής ενέργειας. Φαίνεται σαφές ότι το μέλλον των CQDs παραμένει πολλά υποσχόμενο από το γεγονός ότι τα πλεονεκτήματά τους αναγνωρίζονται ήδη σε μεγάλο βαθμό από ερευνητές που ενδιαφέρονται για ποικίλα επιστημονικά πεδία όπως η επιστήμη των υλικών, η συνθετική χημεία, και η νανοϊατρική. Γι' αυτό η έρευνα πάνω στις κβαντικές τελείες άνθρακα αναμένεται να αποκαλύψει πολλά στοιχεία στο μέλλον.



## Βιβλιογραφία

1. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/6/carbon>
2. "Biological Abundance of Elements". The Internet Encyclopedia of Science. Retrieved 2008-10-09.
3. The carbon cycle, L. Riebeek, Nasa Earth Observatory, 2015
4. Smith, T. M.; Cramer, W. P.; Dixon, R. K.; Leemans, R.; Neilson, R. P.; Solomon, A. M. (1993). "The global terrestrial carbon cycle". *Water, Air, & Soil Pollution* 70: 19–37. doi:10.1007/BF01104986.
5. Chemistry Operations (December 15, 2003). "Carbon". Los Alamos National Laboratory. Archived from the original on 2008-09-13. Retrieved 2008-10-09
6. King of the elements?, Anna Demming, *Nanotechnology*, Volume 21, Number 30
7. M.H. Nazaré, A.J. Neves (eds.), *Properties, Growth and Applications of Diamond*, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, London, 2001
8. Grochala, Wojciech (2014-04-01). "Diamond: Electronic Ground State of Carbon at Temperatures Approaching 0 K". *Angewandte Chemie International Edition*. 53 (14): 3680–3683
9. Delhaes, Pierre (2000). "Polymorphism of carbon". In Delhaes, Pierre (ed.). *Graphite and precursors*. Gordon & Breach. pp. 1–24. ISBN 9789056992286.
10. Delhaes, P. (2001). *Graphite and Precursors*. CRC Press. ISBN 978-90-5699-228-6.
11. Chung, D. D. L. (2002). "Review Graphite". *Journal of Materials Science*. 37 (8): 1475–1489. doi:10.1023/A:1014915307738
12. Lipson, H.; Stokes, A. R. (1942). "A New Structure of Carbon". *Nature*. 149 (3777): 328. Bibcode:1942Natur.149Q.328L. doi:10.1038/149328a0.
13. Wyckoff, W.G. (1963). *Crystal Structures*. New York, London: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-88275-800-8.
14. Spherical Aromaticity of Fullerenes, Buchl, Hirsch *Chem. Rev.*2001, 101, 1153.
15. Medicinal applications of fullerenes, Rania Bakry, Rainer M Vallant, Muhammad Najam-ul-Haq, Matthias Rainer, Zoltan Szabo, Christian W Huck, and Günther K Bonn, 2007

16. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. Statistical Physics, Part I. Pergamon Press, Oxford (1980).
17. Geim A. K. and Novoselov K. S. The rise of graphene. Nature Materials Vol 6183-191 (2007).
18. Novoselov K. S. et al Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 306, 666-669 (2004).
19. Mermin N. D. Crystalline order in two dimensions. Phys. Rev. 176, 250-254 (1968)
20. Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. Nano Res. 2015, 8, 355–381.
21. Beyond bottom-up carbon nanodots: Citric-acid derived organic molecules, Shoujun Zhua, Xiaohuan Zhao, Yubin Songa, Siyu Lua, Bai Yang, Nano Today, 2016
22. Carbonized Polymer Dots A brand new Perspective to Recognize Luminescent Carbon-Based Nanomaterials, Songyuan Tao, Tanglue Feng, Chengyu Zheng, Shoujun Zhu, and Bai Yang, J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 5182–5188
23. Arora, Neha & Sharma, N.N.. (2014). Arc Discharge synthesis of Carbon Nanotubes: Comprehensive review. Diamond and Related Materials. 50. 10.1016/j.diamond.2014.10.001.
24. S., Sagbas & N., Sahiner, *Carbon dots: preparation, properties, and application. Nanocarbon and Its Composites*, 2019, 651–676.
25. L. Tang, Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots, 2013.
26. Fang, Y.; Guo, S.; Li, D.; Zhu, C.; Ren, W.; Dong, S.; Wang, E. Easy synthesis and imaging applications of cross-linked green fluorescent hollow carbon nanoparticles, ACS Nano, 2012,6, 400–409.
27. Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία, Βαλαβανίδης Α. ,2008
28. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές Ασκήσεις , Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
29. Ενόργανη Ανάλυση II, Κοντογιάννης Χ. , Ανοικτά μαθήματα Πανεπιστημίου Πατρών
30. Φασματοσκοπικές μέθοδοι Φασματοφωτομετρία ορατού-UV, Κούρτη Μ. , ΤΕΙ Θεσσαλίας , Τμήμα Ιατρικών Εργαστηρίων ,2017

31. Determination Of Organic Structures By Physical Methods, E.A. Braude, F.C. Nachod, 1955
32. Ενόργανη Ανάλυση ΙΙ, Φασματομετρία υπερέθρου, Κοντογιάννης Χρήστος, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πανεπιστήμιο Πατρών
33. Διαλέξεις για το μάθημα Οργανική ΙΙ: Οργανική Φασματοσκοπία, Γεωργιάδης Δ., 2010-2011
34. Principle & Applications of TEM and HRTEM, Beihang University ,Examination Paper for Foreign Graduates, <https://www.slideshare.net/HIADERY/principle-applications-of-transmission-electron-microscopy-tem-high-resolution-tem>
35. <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/>
36. Transmission electron microscopy, David B. Williams and C. Barry Carter (Plenum, 1996)
37. Electron microscopy of thin crystals, Peter Hirsch (Butterworths, 1965)
38. <https://web.archive.org/web/20060509123709/http://www.focusmag.gr/articles/view-article.rx?oid=155923>
39. Ultrafast ammonia-driven, microwave-assisted synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots and their optical properties, B. Zheng, Y. Chen, Pingjian Li, Z. Wang, B. Cao, Fei Qi, Jinbo Liu, Z. Qiu and W. Zhang, Nanophotonics 2017; 6(1): 259–267
40. Carbon Nanodots – Towards a Comprehensive Understanding of their Photoluminescence, V. Strauss, 2014
41. Carbon Dots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Metal Ion Detection, Yoo, 2019
42. Photoluminescence Tuning in Carbon Dots: Surface Passivation or/and Functionalization, Heteroatom Doping, L. Li, T. Dong, J. Mater, Journal of Materials Chemistry C, 2018
43. One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen-doped amphoteric carbon dots for bioimaging from Bombyx mori silk–natural proteins, ZL Wu, P Zhang, MX Gao, CF Liu, W Wan - Journal of Materials ..., 2013 –
44. Highly luminescent N-doped carbon quantum dots as an effective multifunctional fluorescence sensing platform, Z Qian, J Ma, X Shan, H Feng, L Shao... - ... –A European Journal, 2014 - Wiley Online Library

45. Simple and green synthesis of nitrogen-doped photoluminescent carbonaceous nanospheres for bioimaging, W Li, Z Zhang, B Kong, S Feng, J Wang - *Angewandte Chemie*, 2013 - Wiley Online Library
46. Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions., Liu S1, Tian J, Wang L, Zhang Y, Qin X, Luo Y, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun X, *Adv Mater.* 2012 Apr 17;24(15):2037-41
47. Facile bulk production of highly blue fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots and their application as highly selective and sensitive sensors for the detection of mercuric and iodide ions in aqueous media, Sudip Barman and Mriganka Sadhukhan, DOI: 10.1039/C2JM35501A *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 21832-21837
48. One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability, Zheng Ma , Hai Ming , Hui Huang , Yang Liu and Zhenhui Kang, DOI: 10.1039/C2NJ20942J *New J. Chem.*, 2012, 36, 861-864
49. Nitrogen-Doped Carbon Dots: A Facile and General Preparation Method, Photoluminescence Investigation, and Imaging Applications, Yang Xu, Ming Wu, Yang Liu , Prof. Dr. Xi-Zeng Feng Prof. Dr. Xue-Bo Yin, Prof. Xi-Wen He , Prof. Yu-Kui Zhang ,2013 <https://doi.org/10.1002/chem.201203641>
50. New methods of synthesis and varied properties of carbon quantum dots with high nitrogen content, Sunita Dey, Pallellappa Chithaiah, Sunita Belawadi, Kanishka Biswas, Volume 29, Issue 3 (Focus Issue: Graphene and Beyond), 2014, pp.383-391 DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.295>
51. Xu, Q., Kuang, T., Liu, Y., Cai, L., Peng, X., Sreenivasan Sreeprasad, T., ... Li, N. (2016). Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 4(45), 7204–7219. doi:10.1039/c6tb02131j
52. Sulfur and nitrogen binary doped carbon dots derived from ammonium thiocyanate for selective probing doxycycline in living cells and multicolor cell imaging, Mingyue Xue, Liangliang Zhanga, Zhihua Zhanab, Mengbing Zoua, Yong Huang, Shulin Zhao, *Talanta*, Volume 150, 1 April 2016, Pages 324-330, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.024>

53. High fluorescence S, N co-doped carbon dots as an ultra-sensitive fluorescent probe for the determination of uric acid, H Wang, Q Lu, Y Hou, Y Liu, Y Zhang - *Talanta*, 2016 – Elsevier
54. Gan, Z., Xu, H., & Hao, Y. (2016). Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates and challenges. *Nanoscale*, 8(15), 7794–7807. doi:10.1039/c6nr00605a
55. Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping, C. J. Reckmeier, J. Schneider, A. S. Sussha, and A. L. Rogach
56. Y. Dong, H. Pang, H. B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C. M. Li, and T. Yu, “Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52(30), 7800–7804 (2013).
57. Schneider, J., Reckmeier, C. J., Xiong, Y., von Seckendorff, M., Sussha, A. S., Kasák, P., & Rogach, A. L. (2017). Molecular Fluorescence in Citric Acid-Based Carbon Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(3), 2014–2022. doi:10.1021/acs.jpcc.6b12519
58. W. Kasprzyk, S., Bednarz, ...and D., Bogdal, Novel Efficient Fluorophores Synthesized From Citric Acid, *RSC Advances*, 5, 44, 34795-34799 (2015)
59. Fengshou Wu, Liangliang Yue, Lixia Yang, Kai Wang, Genyan Liu, Xiaogang Luo, Xunjin Zhu, Ln(III) chelates-functionalized carbon quantum dots: Synthesis, optical studies and multimodal bioimaging applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 175, 2019, 272-280.
60. V. N. Mehta, S. Jha and S. K. Kailasa, One-pot green synthesis of carbon dots by using *Saccharum officinarum* juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells, *Mater. Sci. Eng.: C*, 2014, 38, 20–27
61. H. Li, Y. Zhang, L. Wang, J. Tian and X. Sun, Nucleic acid detection using carbon nanoparticles as a fluorescent sensing platform, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 961.
62. S. Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, Carbon quantum dots and their applications, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (1), 362-381. doi: 10.1039/c4cs00269e
63. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B. C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour, P. S. Weiss, Reversible photo-switching of single azobenzene molecules in controlled nanoscale environments, *Nano Lett.*, 2008, 8, 1644–1648.

64. M. Zhang, Q. Wang, C. C. Chen, L. Zang, W. H. Ma, J. C. Zhao, Oxygen Atom Transfer in the Photocatalytic Oxidation of Alcohols by TiO<sub>2</sub>: Oxygen Isotope Studies, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 6081–6084.
65. Z. Ma, H. Ming, H. Huang, Y. Liu, Z. H. Kang, One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability, *New J. Chem.*, 2012, 36, 861–864.
66. T. Yuan, T. Meng, P. He, Y. Shi, Y. Li, X. Li, L. Fan, S. Yang, Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications, *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 6820.  
doi:10.1039/c9tc01730e
67. S. H. Wu, R. Chen, S. S. Zhang, B. H. Babu, Y. F. Yue, H. M. Zhu, Z. C. Yang, C. L. Chen, W.T. Chen, Y. Q. Huang, S. Y. Fang, T. L. Liu, L. Y. Han and W. Chen, A chemically inert bismuth interlayer enhances long-term stability of inverted perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 1161
68. C. Xie, B. Nie, L. Zeng, F. Liang, M. Wang, L. Luo, M. Feng, Y. Yu, C. Wu, Y. Wu and S. Yu, Core–shell heterojunction of silicon nanowire arrays and carbon quantum dots for photovoltaic devices and self-driven photodetectors, *ACS Nano*, 2014, 8, 4015
69. Κιτρικό Οξύ, Ηλεκτρονική εγκυκλοπαίδεια «Επιστήμη και Ζωή»
70. Β., Παπαγεωργίου, *Εφαρμοσμένη Οργανική Χημεία: Άκυκλες Ενώσεις*, εκδ. Παρατηρητής, 1986.
71. F., Kurzer, P., M., Sanderson, Urea in the History of Organic Chemistry, *J. Chem. Ed.*, (1956) 33 (9), 452-459.
72. Biomedical Applications of Nanoparticles, R. Onnainty, G. Granero, 2019
73. Practical Capillary Electrophoresis (Second Edition), Robert Weinberger, 2000
74. S., Sarkar, Nitrogen Doping in Carbon Dots Causes Red-shifted Absorption, 2016.
75. Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Εργαστηριακές Ασκήσεις», 3η Έκδοση, ΕΜΠ, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Τομέας Χημικών Επιστημών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2009, Αθήνα, σελ. 53-65.
76. X. Chen, Q. Jin, L. Wu, C. Tung, X. Tang, Synthesis and unique photoluminescence properties of nitrogen-rich quantum dots and their applications, *Angewandte Chemie, Int. Ed.* 2014
77. D. Qu, Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalyst 2013



78. T., Atabaev, Doped Carbon Dots for Sensing and Bioimaging Applications: A Minireview. *Nanomaterials*, 2018, 8(5), 342. doi:10.3390/nano8050342
79. Srivastava, S.; Gajbhiye, N.S. Carbogenic nanodots: Photoluminescence and room-temperature ferromagnetism. *Chem. Phys. Chem.* 2011, 12, 2624–263
80. Molecular weight cut-off (MWCO) specifications and rates of buffer exchange with Slide-A-Lyzer Dialysis Devices and Snakeskin Dialysis Tubing, Paul Haney, Ph.D.; Katherine Herting, B.S.; Suzanne Smith, M.S. , 2013.
81. J., Janata, *Principles of Chemical Sensors*.