



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

Σύνθεση και χαρακτηρισμός μαγνητικών κβαντικών τελειών άνθρακα για περιβαλλοντικές εφαρμογές

Διπλωματική Εργασία
Αξαρχή Βασιλική

Επίβλεψη
Κορδάτος Κωνσταντίνος, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2021

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός μαγνητικών κβαντικών τελειών άνθρακα για περιβαλλοντικές εφαρμογές» πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της εκπόνησης διπλωματικής εργασίας για το προπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εκπόνηση της εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, αλλά και για την βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα, Άντα Ζούρου, χωρίς την βοήθεια, την καθοδήγηση και την στήριξη της οποίας δεν θα τα είχα καταφέρει. Η Άντα ήταν δίπλα μου κάθε στιγμή, πρόθυμη να με συμβουλευσει και να συζητήσει μαζί μου απορίες, ιδέες και προβληματισμούς. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για τη βοήθεια σε πολλούς τομείς και ιδιαίτερα την Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη για τις μετρήσεις που πραγματοποίησε για τον χαρακτηρισμό των υλικών με XRD και micro-Raman. Οι πειραματικές διαδικασίες έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια της δύσκολης περιόδου του κορονοϊού. Ωστόσο, χάρη στη στήριξη όλων των ανθρώπων του εργαστηρίου κατάφερε να διεξαχθεί ένα μεγάλο μέρος των πειραμάτων που είχαν σχεδιαστεί αρχικά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα μου στο Ferryhopper, για τη στήριξη και τη διευκόλυνση που παρείχαν κάθε φορά που χρειαζόταν να είμαι στη Σχολή Χημικών Μηχανικών για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Η εκπόνηση της εργασίας παράλληλα με το τόσο απαιτητικό πρόγραμμα της δουλειάς θα ήταν αδύνατη χωρίς την κατανόηση τους.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, που ήταν εκεί για εμένα όλη αυτή τη δύσκολη περίοδο. Ευχαριστώ ιδιαίτερος τον συνεργάτη, συμφοιτητή και φίλο μου Αλκίνοο για τη βοήθειά του σε όλους τους τομείς.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση και η μελέτη νανοϋβριδικών υλικών με βάση τον άνθρακα έχει προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς επιδεικνύουν σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μελετάται η χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών. Μεταξύ αυτών των νανοϋβριδικών υλικών, συναντάται ο συνδυασμός των κβαντικών τελειών άνθρακα (carbon quantum dots, C-QDs) με μαγνητικά νανοσωματίδια (magnetic nanoparticles, MNPs). Η μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/MNPs φαίνεται να κερδίζει συνεχώς έδαφος καθώς θα μπορούσε να λάβει χώρα η χρήση αυτών σε διάφορες εφαρμογές, όπως η βιο-απεικόνιση, η φωτοκατάλυση, οι αισθητήρες αλλά και η απομάκρυνση ρύπων από το νερό.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄, καθώς και την μελέτη της συμπεριφοράς τους στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από το νερό. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η σύνθεση των C-QDs/Fe₃O₄ μέσω δύο διαφορετικών μεθόδων. Κατά την πρώτη μέθοδο, η οποία αποτελεί μία διαδικασία δύο σταδίων, λαμβάνει χώρα η σύνθεση των C-QDs μέσω υδροθερμικής κατεργασίας, χρησιμοποιώντας το κιτρικό οξύ ή/και την ουρία ως πρόδρομες ενώσεις και εν συνεχεία ακολουθεί ο συνδυασμός των C-QDs με Fe₃O₄ μέσω υδροθερμικής κατεργασίας. Κατά την δεύτερη μέθοδο, η οποία αποτελεί μία διαδικασία ενός σταδίου, τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄ συντίθενται μέσω μίας απλής διαλυτοθερμικής κατεργασίας, χρησιμοποιώντας το φερροκένιο ως πρόδρομη ένωση. Και στις δύο περιπτώσεις μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι σύνθεσης σε μία προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασής τους στα τελικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄. Ο χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ πραγματοποιήθηκε μέσω διαφόρων τεχνικών, όπως XRD, micro-Raman, FT-IR, TEM και ποροσιμετρία αζώτου. Τέλος, μελετήθηκε η ικανότητα των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ στην απομάκρυνση της οργανικής χρωστικής, Congo Red, από υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιώντας τη φασματοφωτομετρία UV-Vis.

Abstract

In recent years, the synthesis and study of carbon-based nanohybrid materials have attracted the intense interest of the scientific community as they demonstrate exceptional physicochemical properties; as a result, their use in a variety of applications is studied. Among these nanohybrid materials, the combination of carbon quantum dots (C-QDs) with magnetic nanoparticles (MNPs) has been reported. It seems that research on C-QDs/MNPs nanohybrid materials is constantly gaining ground, since these materials could be used in a large number of applications, such as bioimaging, photocatalysis, sensors, as well as, adsorbents for the removal of pollutants from wastewater.

This dissertation aims at the synthesis and characterization of C-QDs/Fe₃O₄ nanohybrid materials and the study of their behavior in the removal of organic pollutants from water. More specifically, the preparation of C-QDs/Fe₃O₄ nanohybrid materials through two different synthetic routes is studied. The first synthesis method is a two-step process which involves: i. the hydrothermal synthesis of C-QDs using citric acid or/and urea as the precursors and ii. the combination of C-QDs with Fe₃O₄ through a hydrothermal method. In the case of the second synthesis method, which is a one-step process, C-QDs/Fe₃O₄ nanohybrid materials were prepared by a facile solvothermal procedure using ferrocene as a precursor. In both cases, several synthetic parameters were studied in order to investigate their effect on the physicochemical characteristics of C-QDs/Fe₃O₄ nanohybrid materials. The characterization of C-QDs/Fe₃O₄ nanohybrid materials took place through XRD, micro-Raman, FT-IR, TEM, and Nitrogen Porosimetry. Finally, the adsorption capability of C-QDs/Fe₃O₄ nanohybrid materials was evaluated by measuring the adsorption of Congo Red dye via UV-Vis spectrophotometer.

Πίνακας περιεχομένων

| | |
|---|----|
| Πρόλογος | 2 |
| Περίληψη | 3 |
| Abstract | 4 |
| Πίνακας περιεχομένων | 5 |
| Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή στον άνθρακα και τα παράγωγά του | 9 |
| 1.1 Άνθρακας | 9 |
| 1.2 Υβριδισμός του άνθρακα | 9 |
| 1.3 Βασικές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα | 12 |
| 1.3.1 Γραφίτης | 12 |
| 1.3.2 Διαμάντι (Αδάμας) | 13 |
| 1.3.3 Άμορφος άνθρακας | 14 |
| 1.4 Νανοαλλοτροπικές μορφές άνθρακα | 15 |
| 1.4.1 Νανοδομές μηδενικών διαστάσεων-Φουλερένιο | 15 |
| 1.4.2 Μονοδιάστατες νανοδομές-Νανოსωλήνες άνθρακα | 16 |
| 1.4.3 Δισδιάστατες νανοδομές-Γραφένιο | 18 |
| Κεφάλαιο 2. Κβαντικές τελείες άνθρακα | 20 |
| 2.1 Εισαγωγή | 20 |
| 2.2 Δομή και ιδιότητες κβαντικών τελειών άνθρακα | 21 |
| 2.3 Μέθοδοι σύνθεσης κβαντικών τελειών άνθρακα | 24 |
| 2.3.1 Εισαγωγή | 24 |
| 2.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης top-down | 26 |
| 2.3.2.1 Αποκόλληση με λείζερ | 26 |
| 2.3.2.2 Ηλεκτρόλυση | 26 |
| 2.3.2.3 Χημική οξείδωση | 28 |
| 2.3.3 Μέθοδοι σύνθεσης bottom-up | 28 |
| 2.3.3.1 Υδροθερμική/Διαλυτοθερμική μέθοδος | 28 |
| 2.3.3.2 Ακτινοβολία με μικροκύματα | 29 |
| 2.4 Εφαρμογές κβαντικών τελειών άνθρακα | 30 |
| Κεφάλαιο 3. Νανοϋβριδικά υλικά κβαντικών τελειών άνθρακα | 32 |
| 3.1 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Νανοςωματίδια Μετάλλων | 32 |
| 3.2 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Νανοςωματίδια Οξειδίων Μετάλλων | 34 |

| | |
|---|----|
| 3.3 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Νανοδομές Άνθρακα | 35 |
| 3.4 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Πολυμερή | 38 |
| 3.5 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Φερρίτες | 39 |
| 3.5.1 Φερρίτες | 40 |
| 3.5.2 Παραδείγματα νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-φερριτών | 40 |
| 3.5.3 Μαγνητιτής | 41 |
| 3.5.4 Παραδείγματα νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-μαγνητίτη | 42 |
| 3.6 Περιβαλλοντικές εφαρμογές | 45 |
| 3.6.1 Εισαγωγή | 45 |
| 3.6.2 Χρήση νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-φερριτών στην εξυγίανση υδάτων | 45 |
| Κεφάλαιο 4. Πειραματικές Διαδικασίες και Τεχνικές | 47 |
| 4.1 Σκοπός | 47 |
| 4.2 Πειραματική Διαδικασία | 47 |
| 4.2.1 Σύνθεση C-QDs/Fe ₃ O ₄ και N-doped C-QDs/Fe ₃ O ₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου | 47 |
| Α. Αντιδραστήρια | 47 |
| Β. Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης C-QDs/Fe ₃ O ₄ | 48 |
| Γ. Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης N-doped C-QDs/Fe ₃ O ₄ | 49 |
| Δ. Μηχανισμός Σχηματισμού | 52 |
| 4.2.2 Σύνθεση C-QDs/Fe ₃ O ₄ μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου | 52 |
| Α. Αντιδραστήρια | 52 |
| Β. Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης C-QDs/Fe ₃ O ₄ | 53 |
| Γ. Μηχανισμός Σχηματισμού | 53 |
| 4.2.3 Παρουσίαση Δειγμάτων | 54 |
| 4.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού | 56 |
| 4.3.1 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών X | 56 |
| Α. Θεωρητικό υπόβαθρο | 56 |
| Β. Πειραματική Διαδικασία | 56 |
| 4.3.2 Φασματοσκοπία micro-Raman | 57 |
| Α. Θεωρητικό υπόβαθρο | 57 |
| Β. Πειραματική Διαδικασία | 58 |
| 4.3.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier | 58 |
| Α. Θεωρητικό υπόβαθρο | 58 |

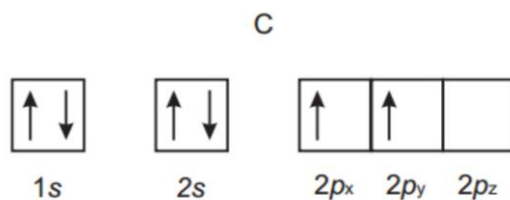
| | |
|--|----|
| B. Πειραματική Διαδικασία | 58 |
| 4.3.4 Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διέλευσης (TEM) | 59 |
| A. Θεωρητικό υπόβαθρο | 59 |
| B. Πειραματική Διαδικασία | 59 |
| 4.3.5 Ποροσιμετρία Αζώτου | 60 |
| A. Θεωρητικό Υπόβαθρο | 60 |
| B. Πειραματική Διαδικασία | 61 |
| 4.4 Μελέτη Προσροφητικής Ικανότητας | 62 |
| 4.4.1 Εισαγωγή | 62 |
| 4.4.2 Πειραματική Διαδικασία | 63 |
| Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα και Συζήτηση | 65 |
| 5.1 Αποτελέσματα XRD | 65 |
| 5.1.1 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Υδροθερμική Μέθοδος) | 65 |
| 5.1.2 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος) | 67 |
| 5.2 Αποτελέσματα micro-Raman | 69 |
| 5.2.1 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Υδροθερμική Μέθοδος) | 69 |
| 5.2.2 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος) | 70 |
| 5.3 Αποτελέσματα FT-IR | 72 |
| 5.3.1 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Υδροθερμική Μέθοδος) | 72 |
| 5.3.2 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος) | 74 |
| 5.4 Αποτελέσματα TEM | 76 |
| 5.4.1 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Υδροθερμική Μέθοδος) | 76 |
| 5.4.2 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος) | 79 |
| 5.5 Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας Αζώτου | 82 |
| 5.5.1 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Υδροθερμική Μέθοδος) | 82 |
| 5.5.2 Δείγματα C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος) | 83 |
| 5.6 Αποτελέσματα UV-Vis | 85 |
| Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία | 89 |
| 6.1 Συμπεράσματα | 89 |
| 6.1.1 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Υδροθερμική Μέθοδος) | 89 |
| 6.1.2 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος) | 90 |
| 6.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία | 91 |
| 6.2.1 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Υδροθερμική Μέθοδος) | 91 |

| | |
|--|----|
| 6.2.2 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe ₃ O ₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος) | 92 |
| Βιβλιογραφία | 93 |

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή στον άνθρακα και τα παράγωγά του

1.1 Άνθρακας

Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα χημικά στοιχεία. Συμβολίζεται με C από την λατινική λέξη carbo (γαιάνθρακας) και έχει μελετηθεί εκτενώς ανά τους αιώνες. Στον περιοδικό πίνακα απαντάται στο σημείο τομής της 2ης περιόδου και 14ης ομάδας, με ατομικό αριθμό 6 και με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση στη θεμελιώδη κατάσταση: $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$. Λόγω της διαμόρφωσης αυτής δρα συνήθως ως αμέταλλο τετρασθενές στοιχείο σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς.



Σχήμα 1.1: Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του άνθρακα. ^[1]

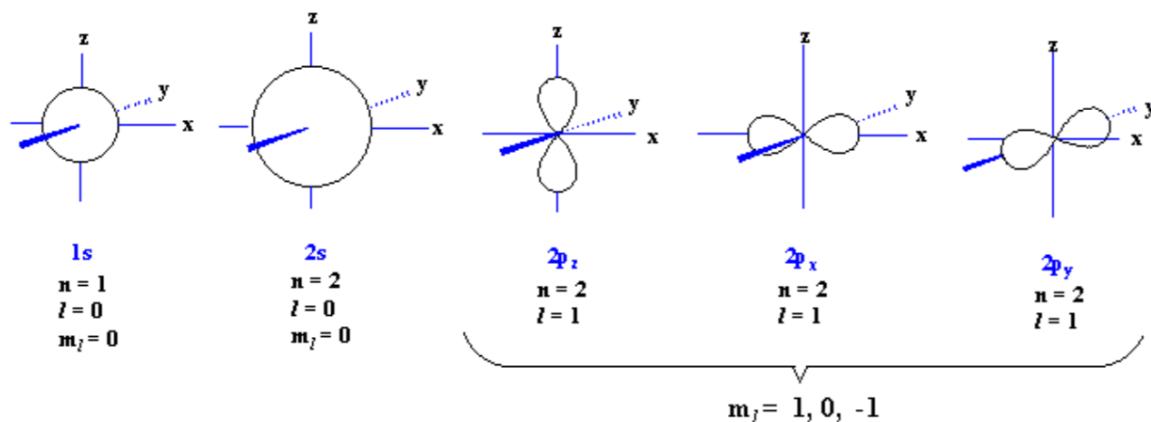
Ο άνθρακας είναι από τα λίγα στοιχεία που είναι γνωστά από την αρχαιότητα και υπάρχει σε αφθονία στο σύμπαν, στον φλοιό της γης και στον ανθρώπινο οργανισμό. Συγκεκριμένα, είναι το τέταρτο σε σειρά χημικό στοιχείο του σύμπαντος και το δέκατο ένατο στον φλοιό της γης σε αφθονία, κατά μάζα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την ευκολία σχηματισμού μεγάλης ποικιλίας οργανικών ενώσεων συντελούν στο να αποτελεί ο άνθρακας τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής. Στη φύση εμφανίζεται με δύο σταθερά ισότοπα, το ^{12}C και το ^{13}C (κατά 1,1 %) και ένα ραδιενεργό, το ^{14}C . ^{[2][3]}

Οι μεγαλύτερες πηγές ανόργανου άνθρακα στον πλανήτη είναι ο ασβεστόλιθος, οι δολομίτες και το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ υπάρχουν και σημαντικές ποσότητες οργανικής προέλευσης αποθεμάτων, όπως το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Ο άνθρακας σχηματίζει το μεγαλύτερο αριθμό χημικών ενώσεων από κάθε άλλο στοιχείο, καθώς σχεδόν 10.000.000 καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν περιγραφεί προς το παρόν, οι οποίες αποτελούν ένα πολύ μικρό κλάσμα των πιθανών ενώσεων που μπορούν να υπάρξουν, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος. ^[4]

1.2 Υβριδισμός του άνθρακα

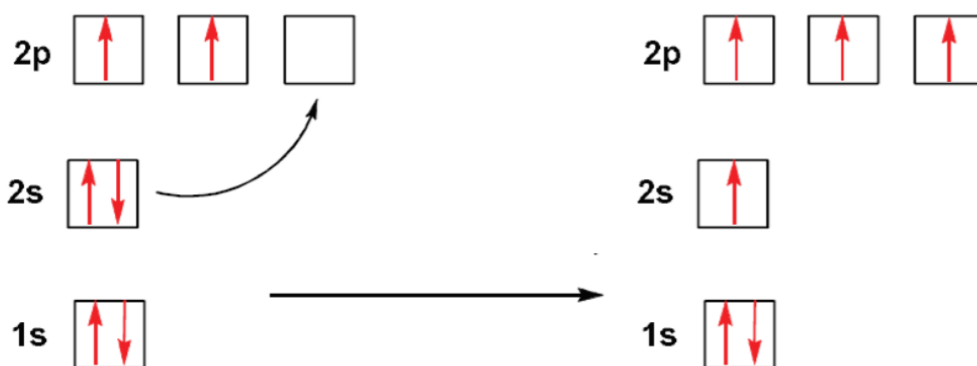
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο C σχηματίζει κατά βάση ομοιοπολικούς δεσμούς. Η θεωρία που εξηγεί καλύτερα το φαινόμενο δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών είναι η θεωρία δεσμού σθένους. Η θεωρία σθένους περιγράφει το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ ατόμων ως την εγγύτητα δύο ατόμων σε βαθμό τέτοιο, ώστε το ημισυμπληρωμένο τροχιακό του ενός ατόμου

να επικαλυφθεί με το ημισυμπληρωμένο τροχιακό του άλλου ατόμου. ^[5] Μία απεικόνιση ατομικών τροχιακών του άνθρακα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση ατομικών τροχιακών του άνθρακα σύμφωνα με τις συναρτήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας και τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς. ^[3]

Σύμφωνα, λοιπόν, με την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ατόμου και με βάση την θεωρία δεσμού σθένους, ο άνθρακας θα έπρεπε να σχηματίζει μόνο δύο δεσμούς με άλλα άτομα. Παρόλα αυτά, είναι γνωστό από το 1858 πως το χημικό αυτό στοιχείο είναι τετρασθενές, δηλαδή δύναται να ενωθεί με τέσσερα επιπλέον άτομα. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από τη μικρή ενεργειακή διαφορά μεταξύ των τροχιακών 2s και 2p, η οποία ενθαρρύνει την προώθηση ηλεκτρονίου από το 2s στο 2p τροχιακό. Ο άνθρακας φτάνει στη διεγερμένη του κατάσταση (τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια) με την ενέργεια προώθησης που απαιτείται για τη διέγερση του ατόμου να αντλείται από την ενέργεια που εξοικονομείται κατά την ανάπτυξη του χημικού δεσμού, ο σχηματισμός του οποίου είναι εξώθερμο φαινόμενο. ^[1]



Σχήμα 1.3: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού προώθησης ηλεκτρονίου του άνθρακα. Δεξιά φαίνεται η διεγερμένη μορφή του άνθρακα με τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια. ^[1]

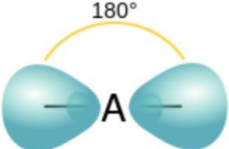
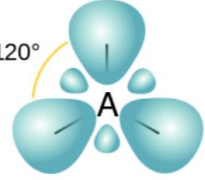
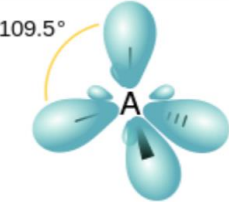
Όλα τα παραπάνω εξηγούν σε ικανοποιητικό βαθμό την ικανότητα του ατόμου του άνθρακα να δημιουργεί τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως στο παράδειγμα του μεθανίου. Σύμφωνα, όμως, με αυτήν την εξήγηση οι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζονται στο μεθάνιο (CH_4),

μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα και τεσσάρων ατόμων υδρογόνου (ηλεκτρονιακή διαμόρφωση 1s) θα έπρεπε να είναι διαφορετικοί, καθώς ο ένας προκύπτει από επικάλυψη s+s και οι άλλοι τρεις από επικάλυψη s+p ($2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά του C). Ωστόσο, η απόλυτη ισοδυναμία των τεσσάρων αυτών δεσμών έχει αποδειχθεί πειραματικά. ^[1]

Η ερμηνεία για αυτό το παράδοξο ήρθε από τον Linus Pauling το 1931, όταν θεμελίωσε μαθηματικά τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να συνδυαστούν s και p τροχιακά στα άτομα του άνθρακα, εισάγοντας έτσι την έννοια του υβριδισμού. ^[3] Κατά τον ατομικό υβριδισμό, ένα ή περισσότερα ατομικά τροχιακά ίδιου ατόμου μπορούν να συνδυαστούν γραμμικά δίνοντας ενεργειακά ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά. Σε κάθε περίπτωση, ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών που σχηματίζονται ισούται με τον αριθμό των τροχιακών που συνδυάστηκαν. Λόγω χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης των υβριδικών τροχιακών σε σχέση με την ενεργειακή κατάσταση του αθροίσματος των συνδυασμένων, τα πρώτα σχηματίζονται ευκολότερα. ^[6]

Οι υβριδισμοί που παρουσιάζει ο άνθρακας είναι οι sp, sp^2 και sp^3 με το συνδυασμό των ατομικών τροχιακών s, p_x , p_y , και p_z . Καθένα από τα υβριδικά τροχιακά έχει διαφορετική γεωμετρία και συμμετέχει στο σχηματισμό διαφορετικών δεσμών. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι υβριδισμοί του άνθρακα και οι αντίστοιχες γεωμετρίες τους. ^[3]

Πίνακας 1.1: Οι υβριδισμοί του άνθρακα και οι γεωμετρίες τους (το γράμμα A στο κέντρο των υβριδικών τροχιακών συμβολίζει οποιοδήποτε άτομο μπορεί να παρουσιάσει αυτόν τον υβριδισμό, συμπεριλαμβανομένου και του άνθρακα). ^[6]

| Υβριδισμός | Συνδυαζόμενα Τροχιακά | Γεωμετρία | Απεικόνιση ^a |
|------------|-----------------------|-------------|---|
| sp | $s + p_x$ | γραμμική |  |
| sp^2 | $s + p_x + p_y$ | τριγωνική |  |
| sp^3 | $s + p_x + p_y + p_z$ | τετραεδρική |  |

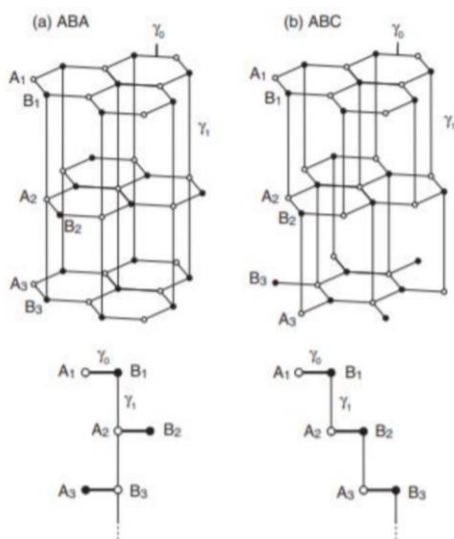
Οι διαφορετικοί αυτοί υβριδισμοί του άνθρακα δικαιολογούν τη δυνατότητά του να παρουσιάζει ποικίλες αλλοτροπικές μορφές. Μερικές από τις πιο σημαντικές αλλοτροπικές μορφές του αναλύονται στη συνέχεια.

1.3 Βασικές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Ο άνθρακας απαντάται σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες οφείλονται στους διαφορετικούς υβριδισμούς του. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι: ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Αυτές οι αλλοτροπικές μορφές παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις σε φυσικές ιδιότητες, όπως οπτικές και ηλεκτρικές. Σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται, επίσης, στις χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα ένα φύλλο γραφενίου έχει χαμηλότερη χημική δραστηριότητα από έναν νανοσωλήνα άνθρακα εξαιτίας της έλλειψης καμπυλότητας. ^{[7] [8]}

1.3.1 Γραφίτης

Η ονομασία του γραφίτη (graphite) προκύπτει από το ρήμα “γραφείν”, λόγω της ιδιότητάς του να “βάφει” μαλακές επιφάνειες όταν τρίβεται σε αυτές και δόθηκε το 1789 από τον Abraham Gottlob Werner. Η ιδιότητα αυτή προκύπτει ουσιαστικά λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη, οπότε η αποκοπή των τελευταίων πραγματοποιείται πολύ εύκολα. Πιο αναλυτικά, ο γραφίτης παρουσιάζει sp^2 υβριδισμό, όπου κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με σ δεσμούς με τρία ομοεπίπεδα γειτονικά άτομα. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους σχηματίζει π δεσμό συμμετέχοντας σε ασθενή δεσμό van der Waals. ^[9] Η δομή του παρουσιάστηκε ολοκληρωμένα το 1917 από τους Debye, Scherrer, Grimm, Otto και Bernal και προκύπτει από sp^2 υβριδισμό, με κάθε άτομο του άνθρακα να είναι συνδεδεμένο με άλλα δύο σε μία εξαγωνική (ABA, α -γραφίτης) και σπανιότερα ρομβοεδρική δομή (ABC, β -γραφίτης). Το μήκος των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι ίσο με 1,42 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ των στρώσεων του γραφίτη ισούται με 3,354 Å. ^[3]



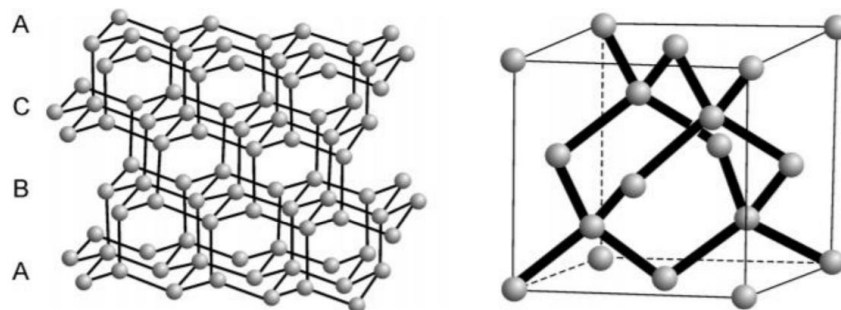
Σχήμα 1.4: Οι δομές του γραφίτη, (a) α -γραφίτης και (b) β -γραφίτης. ^[10]

Πρόκειται για ένα ανισότροπο υλικό, καθώς έχει υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα σε διευθύνσεις παράλληλες προς τα γραφίτικα επίπεδα, ενώ έχει χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κάθετα αυτών. Η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται στην κατανομή των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλό του (διπλός δεσμός C=C από το π τροχιακό που προκύπτει από την ένωση των δύο p_z ατομικών τροχιακών γειτονικών ατόμων). Πιο αναλυτικά, αυτό εξηγείται από την ύπαρξη συζυγών διπλών δεσμών στο πλέγμα, που προκαλούν απεντοπισμό των π ηλεκτρονίων εκατέρωθεν του πλέγματος, το οποίο διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων και αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη. Το φαινόμενο αυτό του απεντοπισμού εξηγεί και τη χαμηλή σκληρότητα του γραφίτη (1 στην κλίμακα Mohs). Επιπλέον, ο γραφίτης έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, παρουσιάζει χημική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και μη-οξειδωτικές ατμόσφαιρες και καλή μηχανική επεξεργασιμότητα. ^{[9][3]}

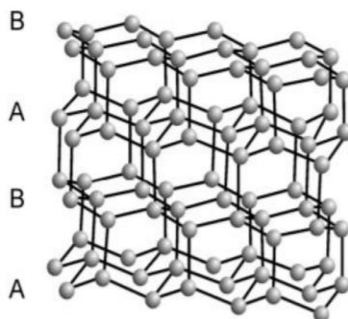
Στη σύγχρονη εποχή, χρησιμοποιείται από την κατασκευή μολυβίων γραφής, μέχρι τους πυρηνικούς αντιδραστήρες ως επιβραδυντής νετρονίων, την κατασκευή ηλεκτροδίων για ηλεκτρολύσεις, την κατασκευή μπαταριών και πυρίμαχων υλικών. ^[11]

1.3.2 Διαμάντι (Αδάμας)

Το διαμάντι (diamond) ή αδάμας αποτελείται από άτομα C sp^3 υβριδισμού (έχει 4 sp^3 υβριδικά, που σχηματίζουν ισχυρούς σ ομοιοπολικούς δεσμούς), στον οποίο οφείλεται η τετραεδρική συμμετρία που χαρακτηρίζει την ατομική δομή του. Πιο συγκεκριμένα, κάθε άτομο άνθρακα βρίσκεται στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και συνδέεται με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα, τα οποία βρίσκονται στις κορυφές του τετραέδρου. Το μήκος των δεσμών των ατόμων είναι ίσο με 1,5445 Å. Για το σχηματισμό της τρισδιάστατης μορφής του διαμαντιού κάθε τετράεδρο ενώνεται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερα άλλα τετράεδρα σχηματίζοντας έτσι μία εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή. Παραδόξως, αυτός δεν είναι ο μοναδικός τρόπος σχηματισμού μοναδιαίας κυψελίδας για το διαμάντι (Σχήμα 1.5). Έχει ανακαλυφθεί και μία παραλλαγή της κλασικής εδροκεντρωμένης κυβικής δομής, η οποία είναι εξαγωνικού τύπου και συναντάται πολύ σπάνια. Τα διαμάντια σχηματίζονται στη φύση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε βάθη 140-190 χιλιόμετρα κάτω από την επιφάνεια της γης, καθώς εικάζεται πως είναι προϊόν κρυστάλλωσης ενός μάγματος κιμπερλιτικής σύστασης. ^{[8][12]}



Σχήμα 1.5: Η δομή πλέγματος κυβικού διαμαντιού (αριστερά) και η δομή της μοναδιαίας κυψελίδας (δεξιά). ^[8]



Σχήμα 1.6: Η δομή πλέγματος του εξαγωνικού τύπου διαμαντιού. ^[8]

Το όνομά του προέρχεται από το “δαμάζω” και το στερητικό “α”, που σημαίνει αήττητος και προκύπτει από την ιδιότητα του διαμαντιού να είναι πολύ σκληρό. Συγκεκριμένα, κατέχει τον μεγαλύτερο βαθμό σκληρότητας μεταξύ των ορυκτών (10 στην κλίμακα Mohs). Εκτός από την υψηλή σκληρότητα το διαμάντι παρουσιάζει πληθώρα άλλων χρήσιμων ιδιοτήτων, όπως η καλή θερμική αγωγιμότητα (ασυνήθιστα υψηλή για αμέταλλο στοιχείο, η υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα όλων των στερεών σε θερμοκρασία δωματίου), ο υψηλός δείκτης διάθλασης, καθώς και η ικανότητα να μεταδώσει το φως από το υπέρυθρο έως το υπεριώδες φάσμα. Ωστόσο, έχει πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και σε αντίθεση με τον γραφίτη είναι διαφανές ή ημιδιαφανές. ^[13]

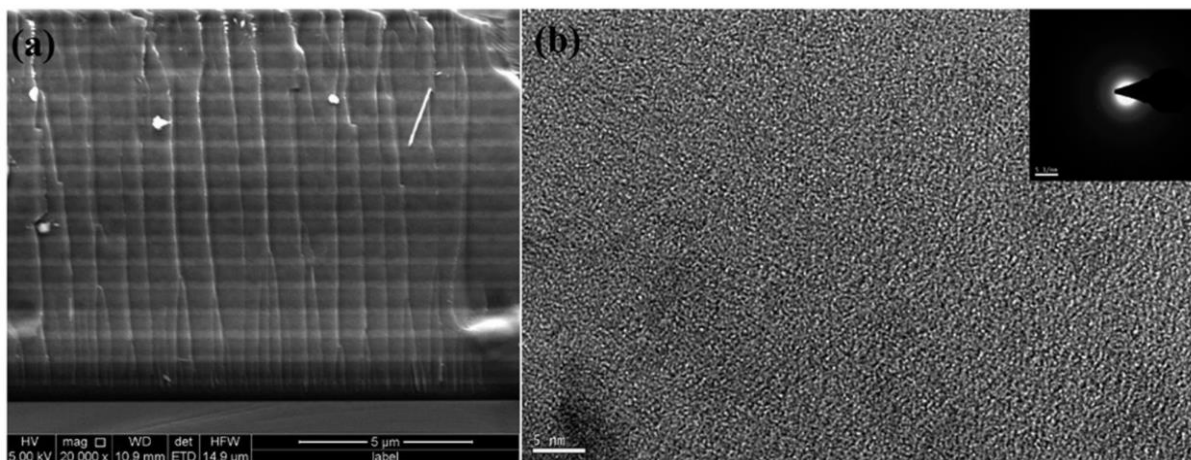
Κυρίως χάρη στην σκληρότητά του χρησιμοποιείται σε εργαλεία κοπής, λειαντικά μέσα, πριόνια κ.λπ., ενώ χάρη στον υψηλό δείκτη διάθλασης, τη λαμπρότητά του και την σπανιότητά του στην φύση αποτελεί βασικό υλικό για κοσμήματα, καθώς είναι από τους πιο περιζήτητους πολύτιμους λίθους. ^[14]

1.3.3 Άμορφος άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας (συχνά χρησιμοποιείται η συντόμευση aC από την αγγλική ορολογία amorphous carbon) είναι μια αλλοτροπική μορφή στην οποία τα άτομα άνθρακα έχουν διευθέτηση σε μη κρυσταλλική, υαλώδη κατάσταση. Αποτελεί κύριο συστατικό ουσιών, όπως ο ενεργός άνθρακας, η αιθάλη, το κάρβουνο και άλλα. Ο άμορφος άνθρακας είναι τελείως ιστροπικός και τα άτομά του εμφανίζουν κυρίως sp^3 , λιγότερο sp^2 υβριδισμούς, ενώ υπάρχει ένα μικρό ποσοστό sp -υβριδισμένων ατόμων. Ανάλογα με τον λόγο sp^2/sp^3 ο άμορφος άνθρακας προσεγγίζει τη δομή του διαμαντιού ή του γραφίτη και παρουσιάζει αντίστοιχα χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Γενικά, χαρακτηρίζεται ως κακός αγωγός του ηλεκτρισμού, ενώ η καθαρότητά του καθορίζει ιδιότητες όπως η σκληρότητα και το χρώμα. Δύναται να σταθεροποιηθεί σχηματίζοντας π δεσμούς με αναγωγή με χρήση υδρογόνου. ^{[15][16][17]}

Το 1985 ανακαλύφθηκε πως ο άμορφος άνθρακας δεν έχει παντελή έλλειψη κρυσταλλικότητας, σύμφωνα με τους εφευρέτες Curl, Kroto και Smalley (βραβείο Nobel, για την ανακάλυψη του φουλερενίου). Όπως διαπιστώθηκε υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού μικρής τάξης ατομικής

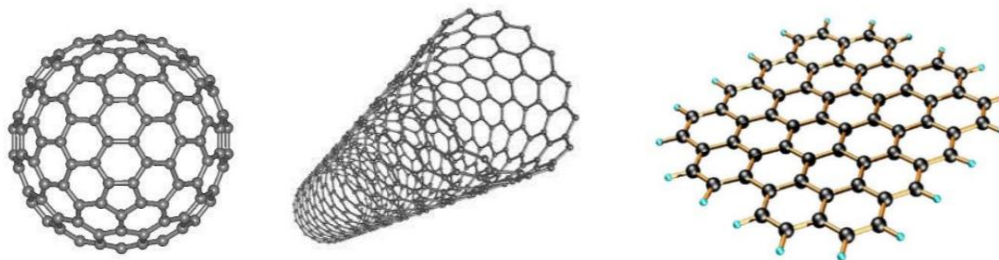
διάταξης στην κλίμακα των νανόμετρων, γι' αυτό και όταν συμβαίνει κάτι τέτοιο τα υλικά που δημιουργούνται είναι πολυκρυσταλλικά ή νανοκρυσταλλικά. [18][19]



Εικόνα 1.7: Εικόνες SEM (a) και TEM (b) άμορφου άνθρακα. [20]

1.4 Νανοαλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '70, ως αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα ήταν γνωστές μόνο ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Τα τελευταία χρόνια, όμως, έχουν ανακαλυφθεί νέες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, μεταξύ των οποίων είναι το φουλερένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι μορφές αυτές ανήκουν στην κατηγορία των νανοϋλικών και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, λόγω των ιδιοτήτων τους και των πολυποίκιλων εφαρμογών τους. [21]

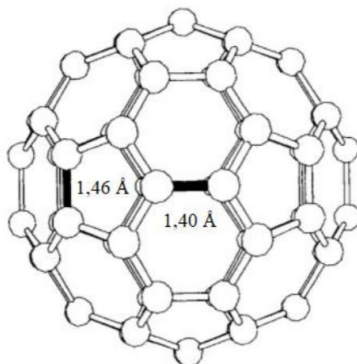


Σχήμα 1.8: Νανοαλλοτροπικές μορφές άνθρακα (φουλερένιο, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο). [20]

1.4.1 Νανοδομές μηδενικών διαστάσεων-Φουλερένιο

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν νανοδομές άνθρακα, όπως φουλερένια, «κρεμμύδια άνθρακα» (onion-like carbon, OLC), κβαντικές τελείες άνθρακα (C-dots), οι οποίες αναλύονται εκτενώς στο Κεφάλαιο 2 και τα νανοδιαμάντια. Η διασημότερη από αυτές τις δομές είναι ίσως το φουλερένιο (C₆₀), το οποίο ανακαλύφθηκε το 1985 και πήρε το όνομά του προς τιμή του αρχιτέκτονα Fuller, ο οποίος σχεδίαζε τρούλους με εμφάνιση παρόμοια με αυτή της δομής του φουλερενίου. Το μόριο του φουλερενίου αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα, διαθέτει 90 κορυφές και 32 έδρες, από τις

οποίες οι 12 είναι πενταγωνικές και οι 20 εξαγωνικές, οπότε η δομή του προσομοιάζει με αυτή της μπάλας ποδοσφαίρου. Τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν υβριδισμό sp^2 είναι διατεταγμένα με σφαιρική γεωμετρία και διάμετρο ~ 1 nm. Στο σφαιρικό αυτό μόριο υπάρχουν οι απλοί δεσμοί που μοιράζονται από έναν πενταμελή και έναν εξαμελή δακτύλιο και έχουν μήκος 1,47 Å και οι δεσμοί που μοιράζονται από δύο εξαμελείς δακτυλίους και έχουν μήκος 1,36 Å. Κατά κύριο λόγο, τα φουλερένια είναι σταθερά, αλλά υπάρχει η δυνατότητα να αντιδράσουν ακολουθώντας τον μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στους διπλούς δεσμούς C=C μεταξύ δύο εξάγωνων, μεταβάλλοντας τους sp^2 άνθρακες σε sp^3 . Μέλη της οικογένειας των φουλερενίων είναι επίσης τα σφαιρικά μόρια C_{20} , C_{26} , C_{70} , C_{76} , C_{82} και C_{84} .^{[22] [23] [24]}



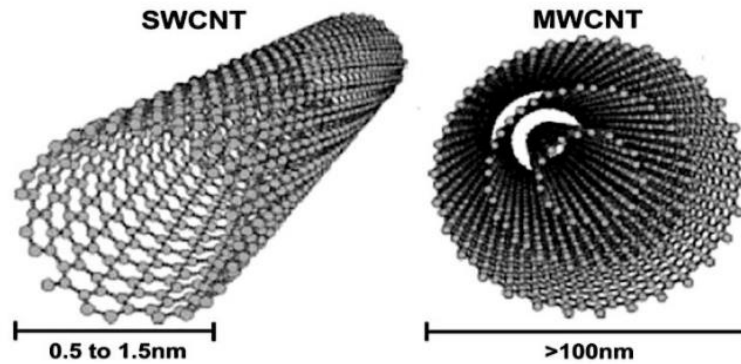
Σχήμα 1.9: Η δομή ενός μορίου φουλερενίου.^[23]

Μία βασική ιδιότητα του φουλερενίου είναι η υψηλή αντοχή του, αφού μπορεί να επανέλθει στο αρχικό σχήμα του ύστερα από άσκηση υψηλών πιέσεων. Η χαρακτηριστική καμπυλότητα του μορίου παραμορφώνει το νέφος των π ηλεκτρονίων, προσδίδοντας στο μόριο μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και καθιστώντας το ιδιαίτερα χημικά ενεργό. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει συμπεριφορά ημιαγωγού. Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδανικό υλικό για εφαρμογές, όπως κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων, ενίσχυση μετάλλων, αποθήκευση αερίου υδρογόνου και άλλα. Το φουλερένιο τα τελευταία χρόνια βρίσκει πολλές εφαρμογές και στον τομέα της βιοϊατρικής, όπως για παράδειγμα στην ακτινογράφιση με ακτίνες Χ.^[25]

1.4.2 Μονοδιάστατες νανοδομές-Νανοσωλήνες άνθρακα

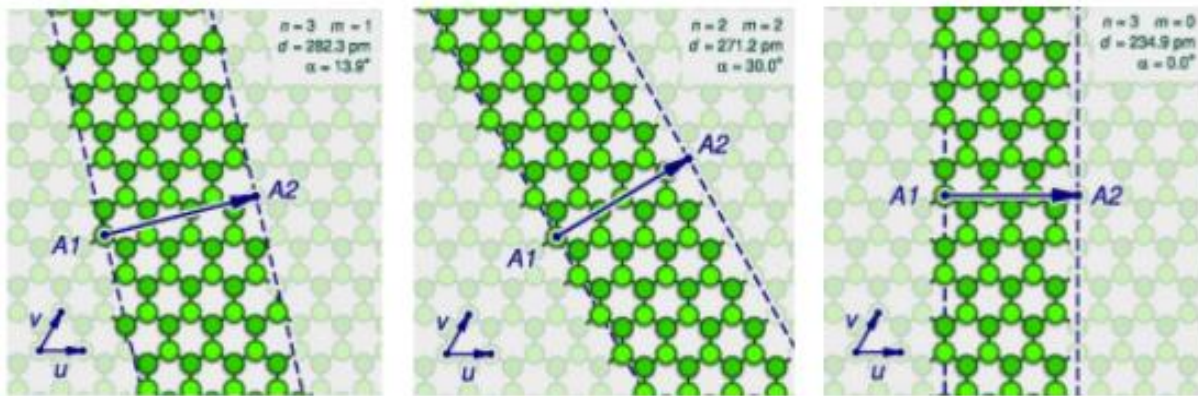
Σε αυτήν την κατηγορία νανοδομών 1-D ανήκουν υλικά όπως, οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs), οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs), «νανοκέρατα» μονού τοιχώματος (single walled nanohorns, SWNHs). Μεγάλο ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Η συγκεκριμένη δομή ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima, ενώ είχε παρατηρηθεί και νωρίτερα.^{[26] [27]} Οι νανοσωλήνες άνθρακα προκύπτουν από την αναδίπλωση γραφιτικών επιπέδων πάχους ενός ατόμου και είναι κενοί στο εσωτερικό τους. Αποτελούνται από άτομα άνθρακα sp^2 υβριδισμού, τα οποία σχηματίζουν εξαγωνική δομή. Το όνομά τους προκύπτει από το πολύ μεγάλο τους μήκος, το οποίο μπορεί να είναι μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους κατά χίλιες ή και εκατομμύρια φορές. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs), των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 0.5–1.5 nm και στους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs), των οποίων η διάμετρος έχει εύρος 2–100 nm. [29] [30]



Σχήμα 1.10: Περιέλιξη ενός και περισσότερων γραφιτικών φύλλων προς σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα. [31]

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο περιελίσσεται το δισδιάστατο γραφιτικό φύλλο, οι SWCNTs διακρίνονται σε τρεις τύπους: zig-zag, armchair και chiral. Ο τελικός τύπος του SWCNT εξαρτάται από το χειρικό διάνυσμα, άρα από τα μοναδιαία διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφιτικού επιπέδου.



Σχήμα 1.11: Από αριστερά προς τα δεξιά παρουσιάζονται οι δομές SWCNT, όπως προκύπτουν ανάλογα με τη γωνία που σχηματίζει το χειρικό διάνυσμα και το διάνυσμα του εξαγωνικού πλέγματος: chiral, armchair, zig-zag. [31]

Η δομή τους θυμίζει πράγματι σωλήνα, με διαφοροποιήσεις να παρατηρούνται στα άκρα της κάθε δομής. Τα τελευταία έχουν συνήθως επίπεδη μορφή με έναν δακτύλιο από πεντάγωνα στο σύνορο επαφής με το κυλινδρικό τμήμα, ενώ καμιά φορά έχουν ημισφαιρικό σχήμα και δομή μισού μορίου φουλερενίου. Σε κάποιες περιπτώσεις τα άκρα μπορεί να είναι και τελείως ανοιχτά. Για να

δημιουργούνται κλειστά άκρα σωλήνα θα πρέπει να συνδυαστούν εξάγωνα με τουλάχιστον 6 πεντάγωνα. [32] [33]

Τόσο οι SWCNTs, όσο και οι MWCNTs παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες (μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές και θερμικές), με αποτέλεσμα να διερευνώνται όλο και περισσότερο σε θεωρητικό και σε πειραματικό επίπεδο από την επιστημονική κοινότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια αυτά παρουσιάζουν εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες, όπως πολύ υψηλό μέτρο Young και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Επίσης, επιδεικνύουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες, εφόσον μπορούν να συμπεριφερθούν είτε ως αγωγοί είτε ως ημιαγωγοί, ανάλογα τον τύπου του μονοστρωματικού νανοσωλήνα. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί η “πρωτιά” που έχουν πετύχει οι νανοσωλήνες άνθρακα αναφορικά με τη θερμική αγωγιμότητα: έχουν ξεπεράσει το διαμάντι ως θερμικό αγωγό, καθώς εμφανίζουν αγωγιμότητα της τάξης των 3.000-3.500 W/m·K. [29] [34]

Οι εφαρμογές στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι αρκετές, αλλά βασικό εμπόδιο στη χρήση τους είναι το υψηλό τους κόστος. Μία ακόμα δυσκολία σχετικά με τη μαζική χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί το γεγονός πως κατά τη διαδικασία σύνθεσής τους δεν μπορούν να αποφευχθούν ατέλειες στη δομή τους. Ατέλειες στους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να προέρχονται από δακτυλίους 5 ή 7 ανθράκων, sp^3 υβριδισμένους άνθρακες ή την παρουσία καρβοξυλικών ομάδων στα άκρα τους ή σε άλλα σημεία της δομής τους ως αποτέλεσμα οξείδωσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται σημαντικά οι ιδιότητές τους. [34]

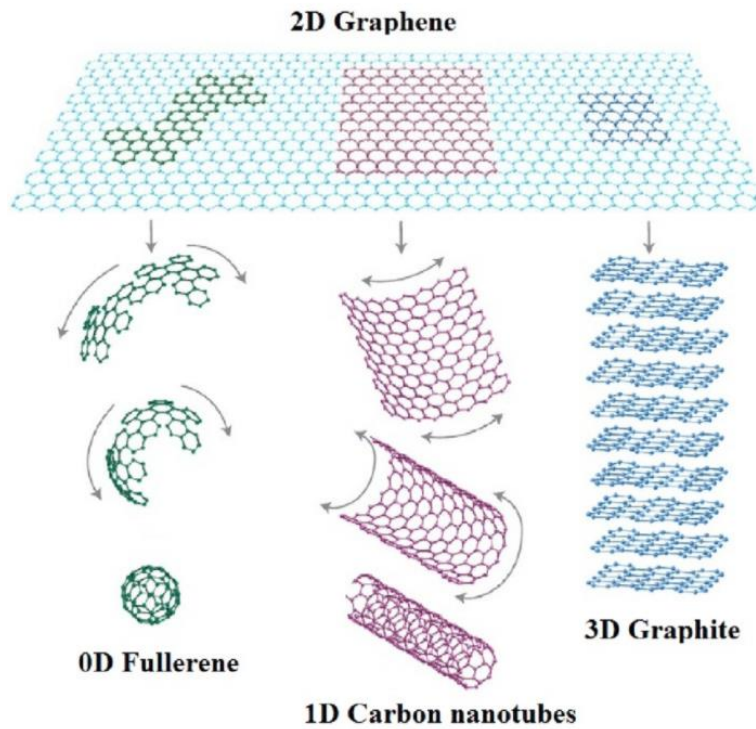
1.4.3 Δισδιάστατες νανοδομές-Γραφένιο

Στις 2-D νανοδομές άνθρακα ανήκει το γραφένιο (graphene) καθώς και το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO). Το γραφένιο αποτελεί μία από τις πιο πρόσφατες προσθήκες στις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, καθώς ανακαλύφθηκε το 2004 παρόλο που μελετώνται θεωρητικά αρκετές δεκαετίες πριν. Αποτελεί τη δομική μονάδα όλων των γραφιτικών υλικών ανεξαρτήτου διάστασης και σήμερα βρίσκεται ακόμα στο προσκήνιο επιστημονικών ερευνών, λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων. Η ανακάλυψή του είναι σημαντική για έναν επιπλέον λόγο, καθώς ήταν η πρώτη φορά που επιτεύχθηκε απομόνωση δισδιάστατου υλικού πειραματικά. [35]

Όπως αναφέρθηκε, πρόκειται για 2-D υλικό, το οποίο αποτελείται από ένα μονοατομικού πάχους γραφιτικό επίπεδο. Όπως ο γραφίτης, έτσι και το γραφένιο αποτελείται από άτομα C που έχουν υβριδισμό sp^2 . Για το λόγο αυτό παρατηρείται έντονος απεντοπισμός π μοριακών τροχιακών. Σε ένα φύλλο γραφενίου, κάθε άτομο C είναι συνδεδεμένο με τρεις εγγύς γείτονες μέσω σ δεσμού και συνεισφέρει με ένα ηλεκτρόνιο στον δομικό δεσμό, που εκτείνεται σε ολόκληρο το φύλλο. [36]

Το γραφένιο έχει εξαιρετικές ιδιότητες, όπως η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η απορρόφηση φωτός από όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος (ενώ ένα μοναδικό φύλλο γραφενίου είναι σχεδόν διαφανές, λόγω του πολύ μικρού του πάχους) και μεγάλη σκληρότητα. [37] [38]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η απεικόνιση του γραφενίου ως δομική μονάδα για τον γραφίτη, τους νανοσωλήνες άνθρακα και το φουλερένιο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12 αν τοποθετηθεί κατάλληλα στο χώρο μπορεί να σχηματίσει και τις τρεις άλλες δομές.



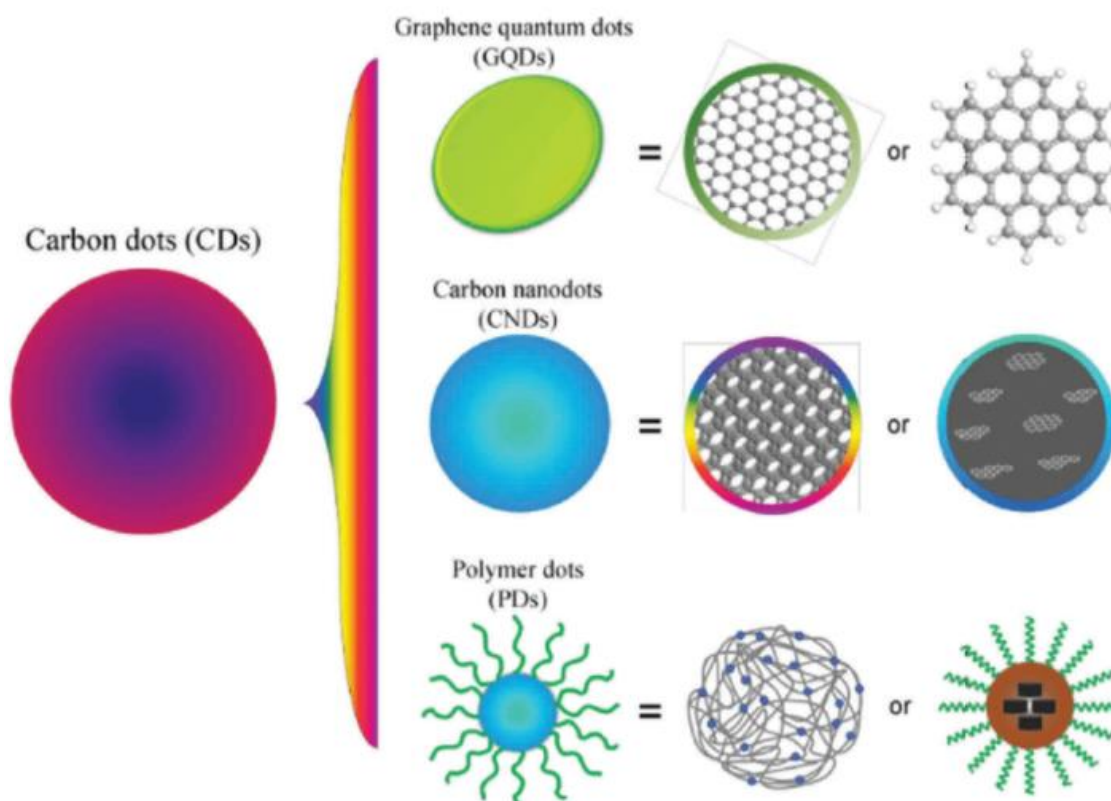
Σχήμα 1.12: Το γραφένιο ως δομική μονάδα για το φουλερένιο, τους νανοσωλήνες άνθρακα και τον γραφίτη.^[39]

Κεφάλαιο 2. Κβαντικές τελείες άνθρακα

2.1 Εισαγωγή

Η πρώτη κβαντική δομή που κατασκευάστηκε και μελετήθηκε ήταν το κβαντικό πηγάδι (Quantum Well, QW), το οποίο είναι ένα πολύ λεπτό στρώμα ημιαγωγού ανάμεσα σε παχύτερες στρώσεις μόνωσης και θεωρείται υλικό δύο διευθύνσεων. Οι κβαντικές τελείες (Quantum Dots, QDs) είναι το αδιάστατο ανάλογο του κβαντικού πηγαδιού και ουσιαστικά αποτελούν συμπλέγματα νανομετρικών διαστάσεων, που παρασκευάζονται σε ημιαγώγιμα συστήματα.

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon Quantum Dots, C-QDs ή CDs) ανακαλύφθηκαν τυχαία το 2004 από τον Xu και την ερευνητική ομάδα του κατά τη διαδικασία καθαρισμού SWCNTs. Τα βασικά τους χαρακτηριστικά είναι το μικρό τους μέγεθος και οι εξαιρετικές οπτικές τους ιδιότητες. Οι κύριες κατηγορίες C-QDs που μελετώνται από την ερευνητική κοινότητα είναι οι κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs), οι νανοτελείες άνθρακα (CNDs) και οι πολυμερικές τελείες (PDs) (Σχήμα 2.1).^{[40][41][42]}



Σχήμα 2.1: Οι τρεις βασικές κατηγορίες κβαντικών τελειών άνθρακα.^[43]

Πιο αναλυτικά, οι κβαντικές τελείες γραφενίου είναι νανοσωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 100 nm, που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφενίου. Πρόκειται για σταθερά

μόρια από χημική και φυσική άποψη, ενώ έχουν μεγάλο λόγο επιφάνειας προς μάζα και διαλυτοποιούνται εύκολα στο νερό. Οι GQDs έχουν σχήμα δίσκου και διαθέτουν ένα ή λίγα π-συζευγμένα στρώματα γραφενίου με ανισότροπη διάσταση. Κρατούν κάποιες από τις βασικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου και χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές βιολογίας, ιατρικής, οπτοηλεκτρονικής και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η ιδιότητα φθορισμού εκτείνεται σε ευρύ φάσμα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος, που περιλαμβάνει το υπεριώδες, το ορατό και το υπέρυθρο. Η ηλεκτρονιακή τους δομή εξαρτάται από τον τύπο γραφενίου, από τον οποίο παράγονται. Ωστόσο, ακόμα μελετάται το επίπεδο τοξικότητάς τους. ^[44]

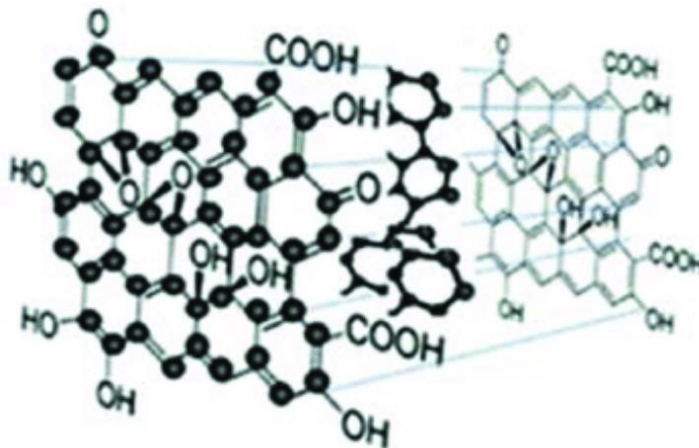
Η δεύτερη μεγάλη κατηγορία κβαντικών τελειών άνθρακα αποτελείται από τις πολυμερικές κβαντικές τελείες. Οι PCDs είναι συσσωματωμένα ή διασυνδεδεμένα πολυμερή νανοσωματίδια που προέρχονται από γραμμικό πολυμερές ή μονομερή. Πρόκειται για μια συσσωμάτωση του πυρήνα άνθρακα και των διασυνδεδεμένων αλυσίδων πολυμερούς. Η σταθερότητα των PCDs είναι υψηλότερη από εκείνη των πολυμερών λόγω της ανθρακοποίησης. Είναι από τις πλέον υποσχόμενες κατηγορίες κβαντικών τελειών για περιβαλλοντικές και βιολογικές εφαρμογές, αφού είναι κατά βάση βιοσυμβατές και μη τοξικές. Επίσης, κατά τη σύνθεσή τους φαίνεται να μπορούν να ελεγχθούν και να προβλεφθούν σε ικανοποιητικό βαθμό οι ιδιότητές τους. ^[45]

Στις κβαντικές τελείες άνθρακα εντάσσονται και οι CNDs ή C-QDs, οι οποίες ονομάζονται νανοτελείες άνθρακα. ^[46] Πρόκειται για νανοσωματίδια με χαρακτηριστικό μέγεθος μικρότερο των 10 nm και αποτελούν το κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Για τον λόγο αυτό, στην συνέχεια του συγκεκριμένου κεφαλαίου γίνεται εκτενής αναφορά σε αυτές.

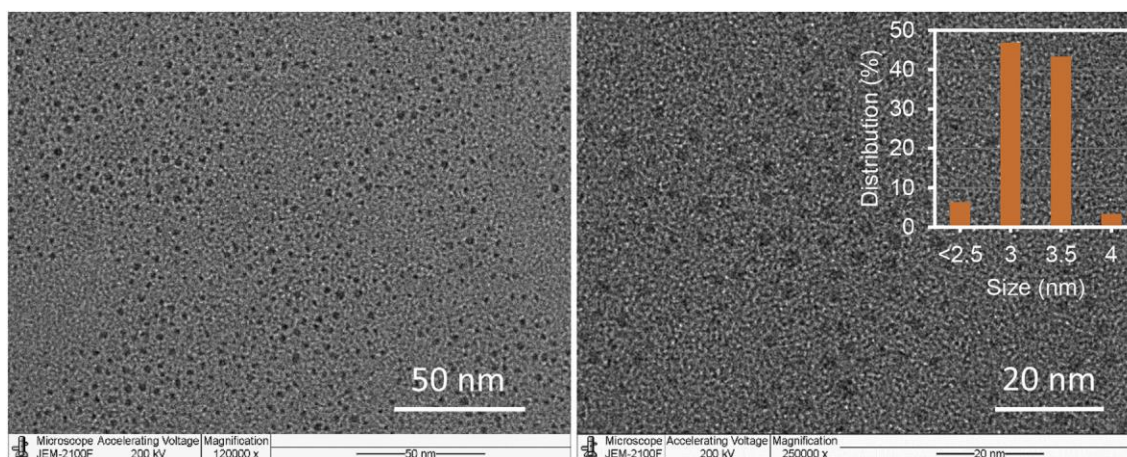
2.2 Δομή και ιδιότητες κβαντικών τελειών άνθρακα

Γενικά, η δομή των C-QDs δεν είναι ακόμα πλήρως σαφής και διευκρινισμένη. Ωστόσο, θεωρείται ότι αποτελούνται από νανοκρυσταλλικούς πυρήνες ατόμων άνθρακα με αρκετές ατέλειες. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι κατά τη διαδικασία σύνθεσής τους υπάρχει η δυνατότητα να ελεγχθεί η τελική τους δομή και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που περιέχουν. ^[47]

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι η επιφάνεια των C-QDs είναι πλούσια σε οξυγονούχες ομάδες, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν εξαιρετική υδατοδιαλυτότητα. Επιπλέον, πολύ συχνά συναντώνται στην βιβλιογραφία οι νοθευμένες C-QDs (doped C-QDs). Η νόθευση ή αλλιώς το ντοπάρισμα (doping) αποτελεί μία τεχνική παρεμβολής ετεροατόμων (π.χ. N, S, B) στη δομή των C-QDs με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Συνήθως, το σχήμα των C-QDs είναι σφαιρικό (προσομοιάζουν με άτομα) ή ημισφαιροειδές ενώ το μέγεθός τους είναι μικρότερο των 10 nm, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 2.1.



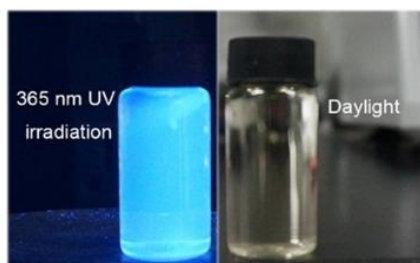
Σχήμα 2.2: Η τυπική χημική δομή των C-QDs. [48]



Εικόνα 2.1: Τυπικές εικόνες TEM των C-QDs. [48]

Οι οπτικές ιδιότητες αποτελούν ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των C-QDs, τα οποία μελετά συστηματικά η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι οπτικές ιδιότητες των C-QDs εξαρτώνται από την μέθοδο σύνθεσης, τις συνθήκες σύνθεσης (π.χ. θερμοκρασία, χρόνος), τις πρόδρομες ενώσεις, τον παράγοντα νόθευσης, το μέγεθός τους, κ.α. [49]

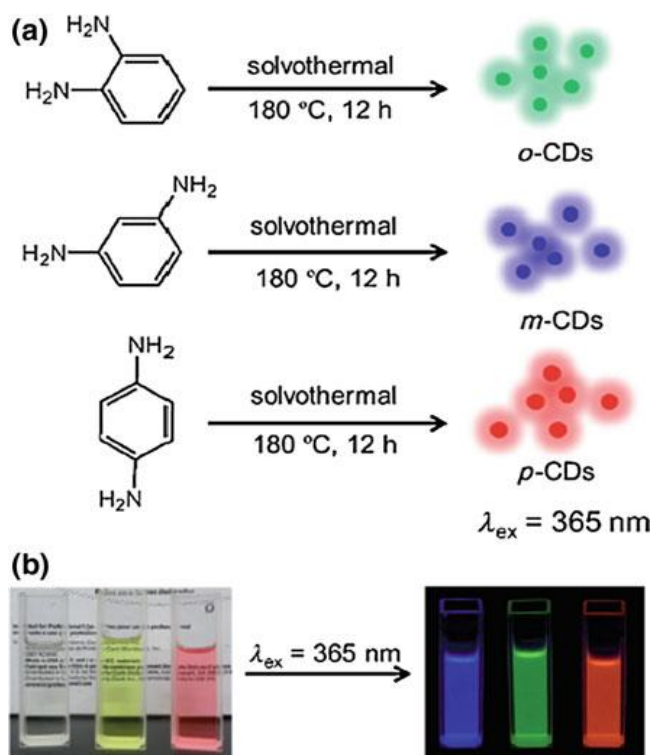
Η εμφάνιση φωτοφωταύγειας (photoluminescence, PL) των C-QDs έχει μελετηθεί εκτεταμένα. Το φαινόμενο της φωταύγειας βασίζεται στην απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια ενός συστήματος, όπου επέρχεται ηλεκτρονιακή διέγερση αυτών, και στη συνέχεια δια της αποδιέγερσης των μορίων εκπέμπεται ενέργεια υπό μορφή φωτονίων. Αν η πηγή της διέγερσης είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η φωταύγεια καλείται φωτοφωταύγεια. Η φωτοφωταύγεια εμφανίζεται με δύο μορφές, τον φθορισμό (fluorescence) και τον φωσφορισμό (phosphorescence). Στον φθορισμό η εκπομπή φωτός σταματά με την απομάκρυνση της πηγής διέγερσης, ενώ στον φωσφορισμό η εκπομπή φωτός συνεχίζεται για λίγο και μετά την παύση της διέγερσης. [50]



Εικόνα 2.2: Εμφάνιση φθορισμού σε διάλυμα C-QDs, το οποίο ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία (αριστερά) και το ίδιο διάλυμα στο φως της ημέρας (δεξιά).^[48]

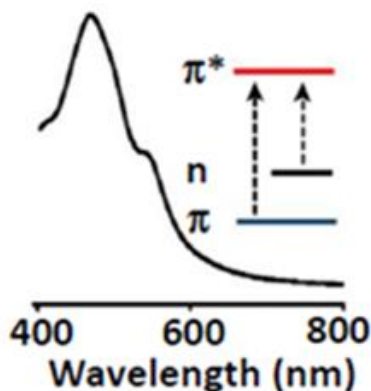
Ωστόσο, μέχρι και σήμερα ο μηχανισμός της φωτοφωταύγειας εξακολουθεί να μην έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, πιθανόν αποδίδεται σε διάφορους λόγους, μεταξύ των οποίων είναι η παρουσία επιφανειακών ομάδων (π.χ. C=O, C=N), η επιφανειακή παθητικοποίηση, η εμφάνιση παραπροϊόντων, η παρουσία “παγίδων” επιφανειακής ενέργειας ως αποτέλεσμα της παθητικοποίησης της επιφάνειας, κλπ.

Όπως, αναφέρθηκε ανωτέρω, οι οπτικές ιδιότητες των C-QDs εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες. Μεταξύ αυτών είναι και οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία της σύνθεσης. Σε εργασία τους, οι Jiang et al., συνέθεσαν C-QDs χρησιμοποιώντας διαφορετικά ισομερή της φαινυλενοδιαμίνης. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση την παρα-φαινυλενοδιαμίνη, την ορθο-φαινυλενοδιαμίνη και την μετα-φαινυλενοδιαμίνη συνέθεσαν C-QDs, οι οποίες φθόριζαν πράσινο, μπλε και κόκκινο, αντίστοιχα, υπό διέγερση υπεριώδους ακτινοβολίας.^[51]



Σχήμα 2.3: C-QDs που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικά ισομερή της φαινυλενοδιαμίνης.^[51]

Στο Σχήμα 2.4 μπορεί να παρατηρηθεί ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των C-QDs. Η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης αποδίδεται σε μεταπηδήσεις ηλεκτρονίων π - π^* των sp^2 δεσμών άνθρακα, ενώ η κορυφή χαμηλότερης απορρόφησης οφείλεται σε n - π^* ηλεκτρονιακές μεταβάσεις των δεσμών C=O ή άλλων (π.χ. με ετεροάτομο όπως N, S, P, κλπ.). Ανάλογα με την δομή και τα χαρακτηριστικά των C-QDs (π.χ. παράγοντας νόθευσης), καθώς και τις συνθήκες σύνθεσης αυτών, οι παραπάνω κορυφές απορρόφησης μετατοπίζονται σε διαφορετικά μήκη κύματος. Γενικά, η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού μπορεί να ελεγχθεί μέσω επιφανειακής παθητικοποίησης ή διαδικασίας τροποποίησης. [52]



Σχήμα 2.4: Φάσμα UV-Vis των C-QDs. [53]

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η μείωση του μεγέθους των C-QDs μετατοπίζει την κορυφή απορρόφησης προς την υπεριώδη ακτινοβολία του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Πιο συγκεκριμένα, το μικρό μέγεθος των C-QDs συνεπάγεται μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος και κατ' επέκταση αύξηση του ενεργειακού χάσματος. [54]

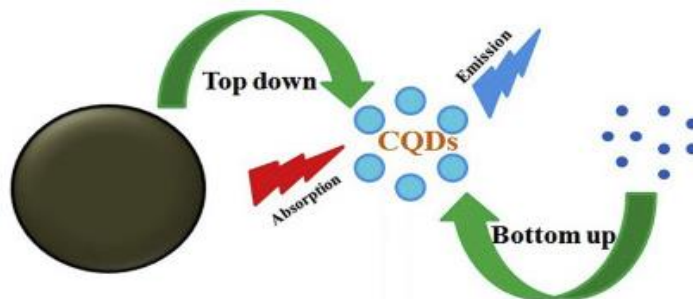
Επίσης, η επιφάνεια των C-QDs είναι πλούσια σε οξυγονούχες ομάδες. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό, εκτός από υψηλή υδατοδιαλυτότητα προσδίδει στις C-QDs και βιοσυμβατότητα. Επιπρόσθετα, οι C-QDs παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η δυνατότητα χρήσης τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Τέλος, μία πρόσφατη ιδιότητα που ανακαλύφθηκε είναι η μεγάλη θερμική αντοχή αυτών, γεγονός το οποίο προωθεί τις έρευνες για εφαρμογή των C-QDs σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών. [47]

2.3 Μέθοδοι σύνθεσης κβαντικών τελειών άνθρακα

2.3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια γίνονται πολλές προσπάθειες μελέτης και σύνθεσης κβαντικών τελειών άνθρακα με σκοπό τη χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών. Σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται το τελικό υλικό να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες, άρα πρέπει και η δομή του να σχεδιαστεί ανάλογα. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τους επιστήμονες στη χρήση ενός μεγάλου αριθμού τρόπων

σύνθεσης των C-QDs. Ως επί των πλείστων οι διάφορες μέθοδοι σύνθεσης μπορούν να ομαδοποιηθούν στις εξής δύο προσεγγίσεις: bottom-up και top-down (Σχήμα 2.5). Και στις δύο περιπτώσεις συχνά απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του τελικού προϊόντος με σκοπό τον καθαρισμό της επιφάνειας, την τροποποίηση με διάφορες λειτουργικές ομάδες αλλά και την βελτίωση της κβαντικής απόδοσης των C-QDs. ^[55]



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση των δύο βασικών κατηγοριών μεθόδων σύνθεσης κβαντικών τελειών άνθρακα. ^[56]

Γενικά, κάθε μέθοδος σύνθεσης έχει ορισμένες δυσκολίες τις οποίες καλείται να ξεπεράσει ένας επιστήμονας. Οι κυριότερες είναι η δημιουργία συσσωματωμάτων (clusters) κατά την ανθρακοποίηση, ο έλεγχος του μεγέθους και η παρόμοια κατανομή υλικού σε όλη τη διάσταση, καθώς και οι επιφανειακές ιδιότητες, που πρέπει να επιτευχθούν. ^[57]

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται μερικές από τις κυριότερες μεθόδους σύνθεσης των C-QDs, ενώ παράλληλα παρατίθενται ορισμένα πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα αυτών.

Πίνακας 2.1: Κυριότερες μέθοδοι σύνθεσης των C-QDs και χαρακτηριστικά αυτών.

| Μέθοδος Σύνθεσης | Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|----------------------------|---|--|
| Χημική οξείδωση | Υψηλή διαθεσιμότητα, Χρήση άφθονων πηγών άνθρακα | Δύσκολες συνθήκες, δραστηκές διαδικασίες, πολλαπλά βήματα, Αδυναμία ελέγχου τελικού μεγέθους |
| Ηλεκτρόλυση | Έλεγχος μεγέθους και νανοδομής, τεχνική ενός βήματος | Λίγοι μικρομοριακοί πρόδρομοι |
| Αποκόλληση με Laser | Γρήγορη, αποτελεσματική, ρυθμιζόμενη κατάσταση επιφάνειας | Χαμηλές κβαντικές αποδόσεις, αδυναμία ελέγχου τελικού μεγέθους, απαιτείται τροποποίηση |
| Ακτινοβολία με μικροκύματα | Γρήγορη, δυνατότητα επέκτασης σε βιομηχανικό επίπεδο, οικολογική, χαμηλού κόστους | Αδυναμία ελέγχου τελικού μεγέθους |
| Υδροθερμική/Διαλυτοθερμική | Χαμηλού κόστους, οικολογική, μη τοξική | Αδυναμία ελέγχου τελικού μεγέθους |

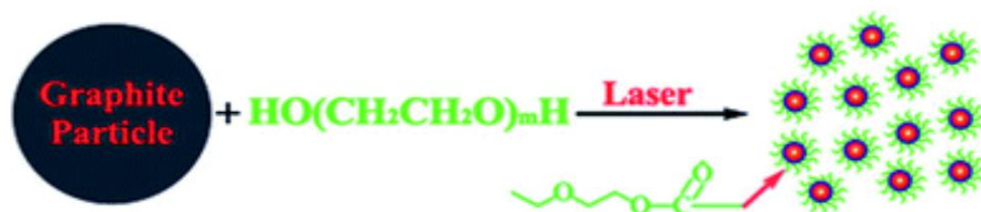
2.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης top-down

Οι μέθοδοι σύνθεσης «top-down» των C-QDs περιλαμβάνουν τη διάσπαση υλικών άνθρακα, (sheet-like ή bulk) όπως ο γραφίτης, οι νανοσωλήνες άνθρακα, κλπ., μέσω χημικών, ηλεκτροχημικών ή φυσικών προσεγγίσεων.

2.3.2.1 Αποκόλληση με λέιζερ

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά για τη σύνθεση C-QDs λόγω της ταχύτητας της διαδικασίας, της αποτελεσματικότητάς της, καθώς και της δυνατότητας ρύθμισης της επιφανειακής κατάστασης των C-QDs. Κατά την μέθοδο αυτή, ο στερεός στόχος άνθρακα, ο οποίος βρίσκεται σε υγρό ή αέριο περιβάλλον ακτινοβολείται από λέιζερ υψηλής ενέργειας.

Πειραματικά έχουν δοκιμαστεί διάφοροι τρόποι υλοποίησης της μεθόδου. Σε ορισμένες περιπτώσεις η διαδικασία ολοκληρώνεται σε ένα βήμα, ενώ σε άλλες απαιτούνται τρία διακριτά στάδια. Έχει παρατηρηθεί ότι η σύνθεση των C-QDs είναι επιτυχής τόσο παρουσία οργανικού διαλύτη, όσο και παρουσία νερού σε αέρια κατάσταση με αργό ως φέρον αέριο (στους 900 °C και 75 kPa). Όπως έχει αποδειχθεί, η διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε οργανικό διαλύτη διευκολύνει τη ρύθμιση της επιφάνειας των C-QDs με τρόπο ώστε να ελεγχθεί η κορυφή απορρόφησης φωτός, στην οποία το υλικό δίνει τη βέλτιστη εικόνα για συγκεκριμένο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Στην περίπτωση όπου η τεχνική πραγματοποιείται σε τρία στάδια, αυτά είναι τα εξής: (1) η πρώτη ύλη άνθρακα απορροφά υψηλή ενέργεια από το λέιζερ, (2) τα ηλεκτρόνια αποσπώνται από τα άτομα μέσω φωτοηλεκτρικής και θερμοτονικής εκπομπής και (3) ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο παράγει μία ισχυρή απωστική δύναμη μεταξύ θετικών ιόντων και στερεού υλικού, προκαλώντας διάσπαση σε C-QDs. [58] [59]

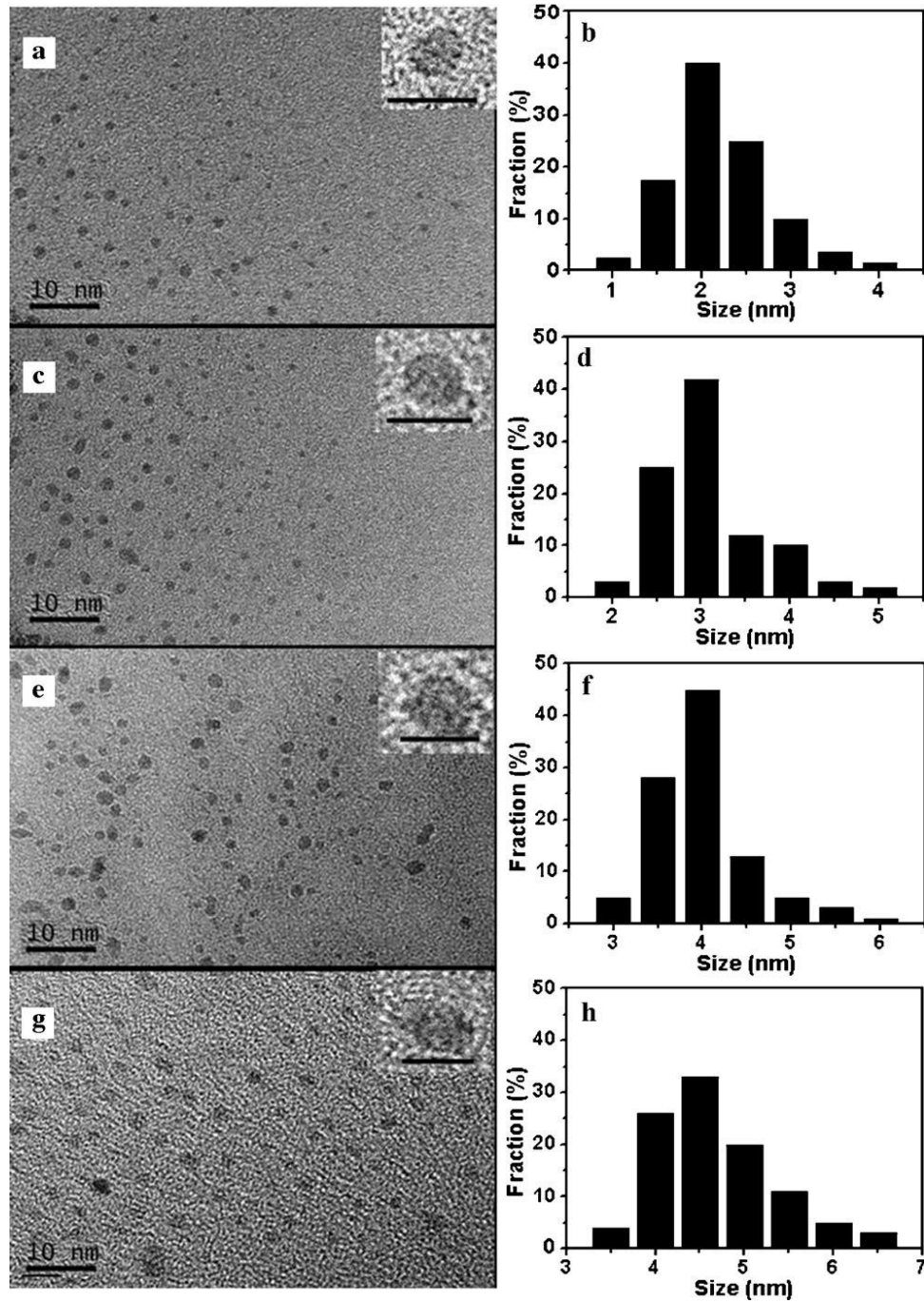


Σχήμα 2.6: Σύνθεση C-QDs με την τεχνική αποκόλλησης με λέιζερ ενός βήματος. [60]

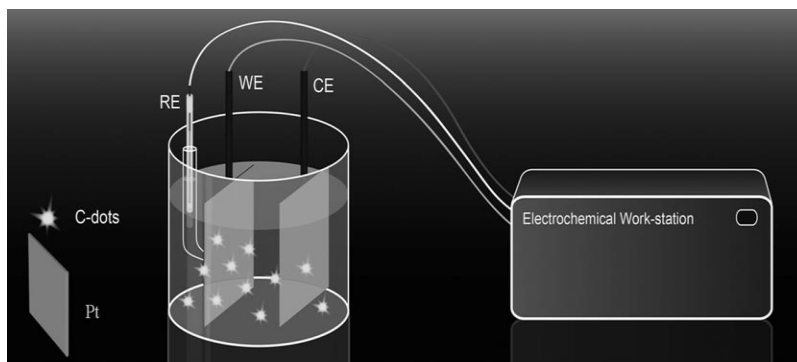
2.3.2.2 Ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτροχημική ανθρακοποίηση (electrochemical soaking) αποτελεί μια top-down μέθοδο σύνθεσης των C-QDs, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα γραφίτη, νανοσωλήνες άνθρακα ή ίνες άνθρακα. Ωστόσο, οι C-QDs που προκύπτουν αποτελούνται από διαφορετικά μεγέθη με αποτέλεσμα να απαιτείται επιπλέον ο διαχωρισμός αυτών (π.χ. μέσω χρωματογραφίας). Προκειμένου να ξεπεραστεί ο συγκεκριμένος περιορισμός, οι Deng et al. πρότειναν τη σύνθεση των C-QDs μέσω της ηλεκτροχημικής ανθρακοποίησης, χρησιμοποιώντας χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες. Όπως διαπίστωσαν, το μέγεθος των τελικών C-QDs μπορούσε να ελεγχθεί

προσαρμόζοντας το δυναμικό, ενώ η κβαντική απόδοση έφτασε το 15,9 %. Πιο αναλυτικά, δύο φύλλα Pt χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδιο εργασίας και βοηθητικό ηλεκτρόδιο, αντίστοιχα, και ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Οι αλκοόλες μετατρέπονται σε C-QDs μετά από ηλεκτροχημική ανθρακοποίηση υπό βασικές συνθήκες. Το μέγεθος των παραγόμενων C-QDs αυξάνεται με αύξηση της τιμής του εφαρμοσμένου δυναμικού. [61]



Εικόνα 2.3: Εικόνες TEM των C-QDs που συντέθηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιώντας διαφορετικές τιμές δυναμικού και κατανομή του μεγέθους τους. [61]



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης. ^[61]

2.3.2.3 Χημική οξείδωση

Η χημική οξείδωση είναι μια top-down μέθοδος σύνθεσης C-QDs, κατά την οποία υλικά άνθρακα υπόκεινται σε μία επεξεργασία, χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως το νιτρικό οξύ, το θειικό οξύ και το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά εύχρηστη και γρήγορη, ενώ παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής C-QDs σε μεγάλη κλίμακα.

Οι Liu et al. συνέθεσαν πρώτοι, μέσω της χημικής οξείδωσης, C-QDs κβαντικής απόδοσης 0,8-1,9% και διαμέτρου μικρότερης των 2 nm. ^[62] Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν αιθάλη από κερί, την οποία επεξεργάστηκαν με 5M HNO₃. ^[63] Αντίστοιχα, σε εργασία τους οι Peng και Travas-Sejdic αναφέρουν μια απλή διαδικασία παρασκευής C-QDs με αφυδάτωση υδατανθράκων χρησιμοποιώντας πυκνό H₂SO₄, και διάσπαση των ανθρακούχων υλικών σε μεμονωμένες C-QDs με HNO₃. ^[64]

2.3.3 Μέθοδοι σύνθεσης bottom-up

Μερικές από τις κυριότερες μεθόδους σύνθεσης των C-QDs μέσω bottom-up προσέγγισης είναι η υδροθερμική/διαλυτοθερμική μέθοδος, η ακτινοβολία με μικροκύματα και η κατεργασία με θέρμανση υπό διαλύτη, κλπ., οι οποίες περιλαμβάνουν την πυρόλυση ή την ενανθράκωση μικρών οργανικών μορίων (π.χ. πολυμερή). Οι τεχνικές αυτές συνήθως έχουν χαμηλότερο κόστος και είναι απλές διαδικασίες.

2.3.3.1 Υδροθερμική/Διαλυτοθερμική μέθοδος

Σύμφωνα με τους Byrappa και Yoshimura, η υδροθερμική μέθοδος (hydrothermal method) ορίζεται ως μία οποιαδήποτε ετερογενής χημική αντίδραση παρουσία υδατικού διαλύτη, η οποία διεξάγεται σε κλειστό σύστημα. Στην περίπτωση όπου η αντίδραση λαμβάνει χώρα παρουσία μη-υδατικού διαλύτη, η μέθοδος ονομάζεται διαλυτοθερμική (solvothermal method). Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της υδροθερμικής/διαλυτοθερμικής μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι μέσω αυτής επιτυγχάνεται η παρασκευή νανοσωματιδίων υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας καθώς και η δυνατότητα ελέγχου των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους. Επιπλέον, πρόκειται για μία μέθοδο χαμηλού κόστους, φιλική προς το περιβάλλον και μη τοξική. ^[64]

Κατά την υδροθερμική/διαλυτοθερμική μέθοδο σύνθεσης των C-QDs, ένα υδατικό ή μη-υδατικό διάλυμα οργανικού προδρόμου (π.χ. κιτρικό οξύ, χιτοζάνη, χυμός μπανάνας, πρωτεΐνες, κλπ.) σφραγίζεται σε αυτόκλειστο δοχείο (Εικόνα 2.5) και αντιδρά σε υψηλή θερμοκρασία. [65] [66] [67] [68] [69]



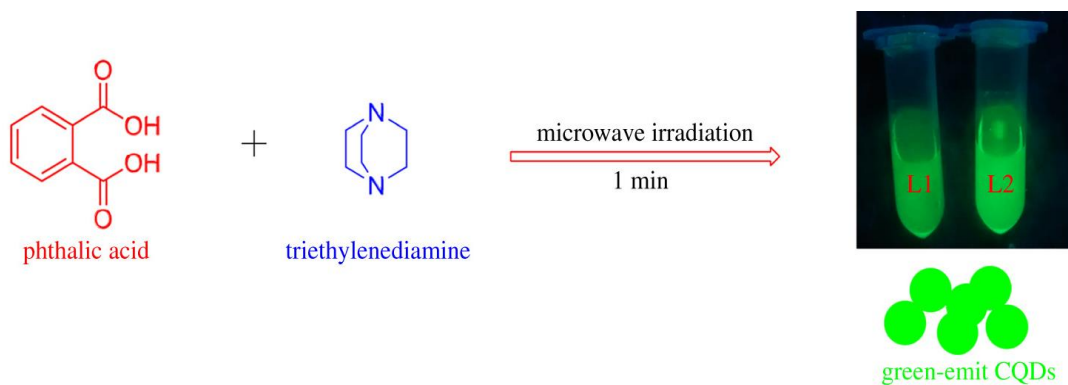
Εικόνα 2.5: Αυτόκλειστο δοχείο που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή της υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής αντίδρασης.

Για παράδειγμα, οι Mohapatra et al. παρασκεύασαν υψηλής φωτοφωταύγειας C-QDs, με κβαντική απόδοση 26 %, μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιού και παραλαβή του τελικού προϊόντος μέσω φυγοκέντρωσης. [70] Οι C-QDs που παρήχθησαν με μεγέθη 1,5-4,5 nm μελετήθηκαν για πιθανή χρήση αυτών στην βιοαπεικόνιση λόγω της υψηλής φωτοσταθερότητας και της χαμηλής τοξικότητας. Αντίστοιχα, οι Liu et al. αναφέρουν τη σύνθεση C-QDs νοθευμένων με N, μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας της χιτοζάνης σε θερμοκρασία 180 °C για 12 ώρες, με σκοπό τη χρήση τους στην βιοαπεικόνιση. [65]

2.3.3.2 Ακτινοβολία με μικροκύματα

Η σύνθεση των C-QDs μέσω ακτινοβολίας μικροκυμάτων είναι ίσως η πιο γρήγορη και οικονομική μέθοδος σύνθεσης. Πολλές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή άνθρακα όπως το κιτρικό οξύ, η ουρία, η γλυκερόλη, οι πολυαμίνες κλπ. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι ο χρόνος έκθεσης στην μικροκυματική ακτινοβολία αλλά και η ένταση αυτής επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες των C-QDs. [71] [72]

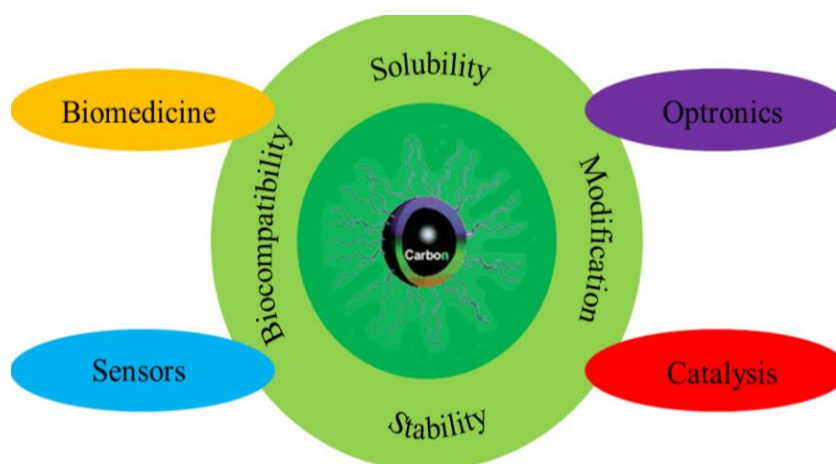
Για παράδειγμα, οι Tingting Yu et al. σε εργασία τους αναφέρουν τη σύνθεση C-QDs χρησιμοποιώντας οικιακό φούρνο μικροκυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν φθαλικό οξύ και τρι-αιθυλενοδιαμίνη (σε διαφορετικές αναλογίες). Τα αντιδρώντα διαλυτοποιήθηκαν σε απιονισμένο νερό και εν συνεχεία, το ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε το διάλυμα τοποθετήθηκε σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων (700W) και ακολούθησε η θέρμανση για 1 min. [73]



Σχήμα 2.8: Σύνθεση C-QDs χρησιμοποιώντας οικιακό φούρνο μικροκυμάτων. ^[73]

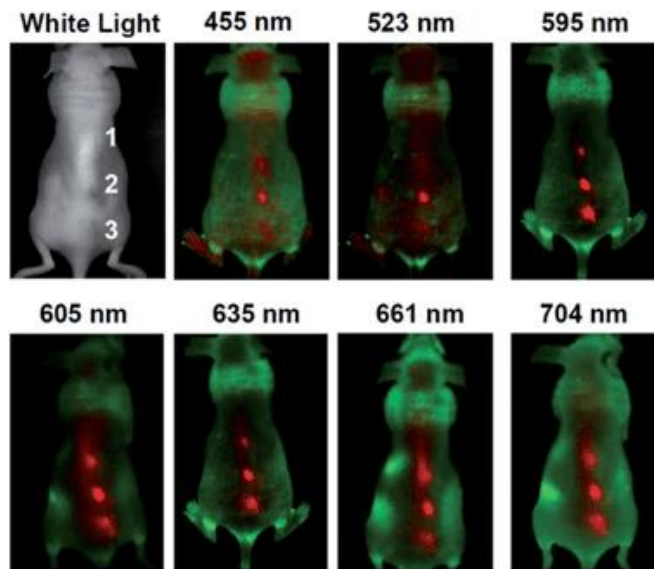
2.4 Εφαρμογές κβαντικών τελειών άνθρακα

Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων, οι C-QDs θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς. Οι κυριότερες ιδιότητες πάνω στις οποίες στηρίζεται η ερευνητική κοινότητα προκειμένου να μελετηθούν οι πιθανές εφαρμογές των C-QDs είναι: η διαλυτότητα, η σταθερότητα, η βιοσυμβατότητα και η δυνατότητα τροποποίησης της επιφάνειάς τους. Κατά συνέπεια, οι C-QDs θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην οπτοηλεκτρονική, στην κατάλυση ή/και φωτοκατάλυση, σε αισθητήρες, στην βιοϊατρική, κλπ. ^[74]



Σχήμα 2.9: Πιθανές εφαρμογές των C-QDs με βάση τις αντίστοιχες ιδιότητες. ^[74]

Μία από τις κυριότερες εφαρμογές που έχει μελετηθεί εκτεταμένα είναι η χρήση των C-QDs σε στον τομέα της βιοαπεικόνισης, λόγω των εξαιρετικών οπτικών τους ιδιοτήτων. Λόγω του έντονου φθορισμού που παρουσιάζουν (ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης, τον παράγοντα νόθευσης, κλπ.), της χαμηλής τοξικότητας και της καλής βιοσυμβατότητας, οι C-QDs θα μπορούσαν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν σε *in vivo* πειράματα. Οι ερευνητές τα τελευταία χρόνια μελετούν συστηματικά τις κυτταρικές διεργασίες στο επίπεδο ενός μόνο μορίου, με σκοπό να βελτιώσουν σημαντικά τη διάγνωση και την θεραπεία ασθενειών, όπως ο καρκίνος. Έτσι, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χρήση των C-QDs ως μεταφορείς φαρμάκων στα κύτταρα. ^{[74] [75] [76]}



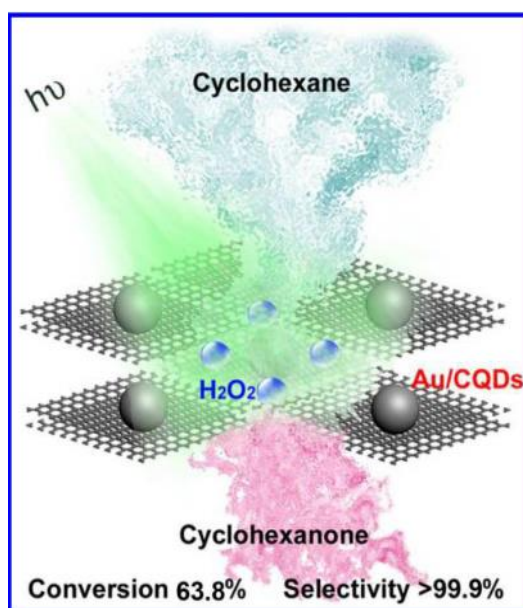
Εικόνα 2.6: Χρήση των C-QDs στον τομέα της βιο-απεικόνισης. ^[74]

Κεφάλαιο 3. Νανοϋβριδικά υλικά κβαντικών τελειών άνθρακα

3.1 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Νανοδομάτια Μετάλλων

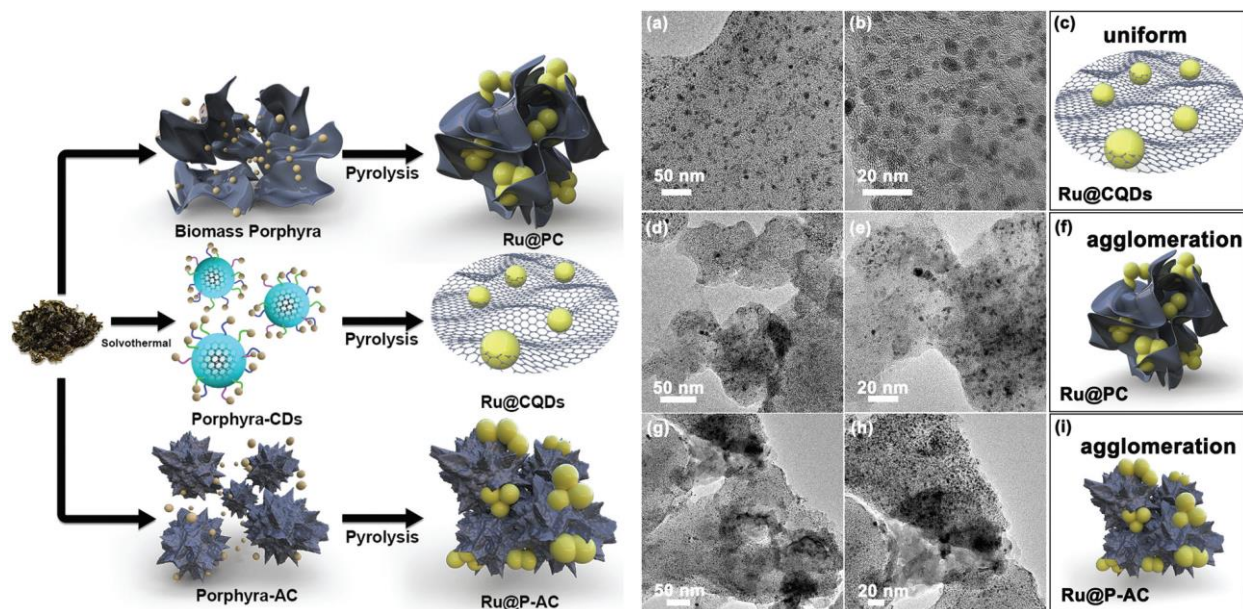
Στην βιβλιογραφία συναντάται συχνά ο συνδυασμός των C-QDs με μεταλλικά νανοδομάτια, καθώς παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες, πάνω στις οποίες θα μπορούσε να βασιστεί η χρήση τους σε διάφορους τομείς. Επιπλέον, ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα του συνδυασμού των C-QDs με νανοδομάτια μετάλλων είναι η αποφυγή συσσωμάτωσης των τελευταίων και η βέλτιστη σταθεροποίησή τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν, για παράδειγμα, τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Au, C-QDs/Ru, και C-QDs/Ag, για τα οποία γίνεται αναφορά ακολούθως.

Σε εργασία τους οι Liu et al. αναφέρουν την χρήση του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/Au ως φωτοκαταλύτη με σκοπό την εκλεκτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε κυκλοεξανόνη (Σχήμα 3.1). Οι C-QDs, οι οποίες έχουν πλούσιες φθορίζουσες και φωτο-ηλεκτροχημικές ιδιότητες, δρουν είτε ως δέκτες είτε ως δότες ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, μπορούν να λειτουργήσουν όχι μόνο ως αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης για εκλεκτική οξείδωση, αλλά και ως πολυλειτουργικό συστατικό στον σχεδιασμό αυτού. Αντίστοιχα, τα μεταλλικά νανοδομάτια (π.χ. Au, Cu, κ.λπ.) είναι γνωστό ότι διαθέτουν καταλυτικές ιδιότητες για εκλεκτικές αντιδράσεις οξείδωσης. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας έδειξαν ότι η χρήση του φωτοκαταλύτη C-QDs/Au επέφερε ποσοστό εκλεκτικής οξείδωσης του κυκλοεξανίου σε κυκλοεξανόνη της τάξεως του 63,8 % και >99% εκλεκτικότητα παρουσία H₂O₂, υπό ορατό φως και σε θερμοκρασία δωματίου. [77]



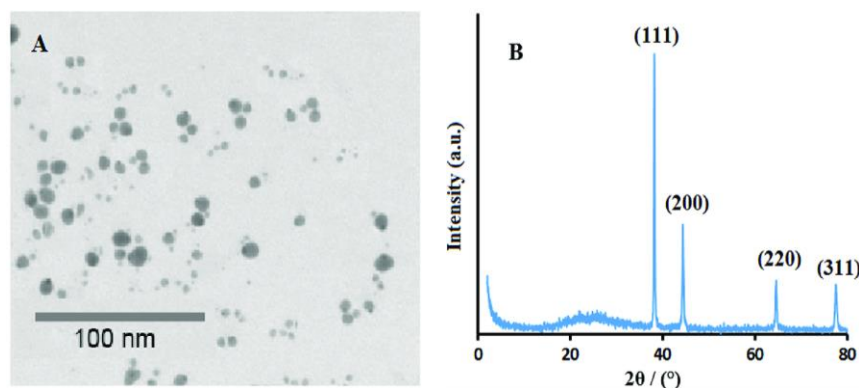
Σχήμα 3.1: Χρήση του φωτοκαταλύτη C-QDs/Au για εκλεκτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε κυκλοεξανόνη. [77]

Επιπλέον, ο συνδυασμός των C-QDs με μεταλλικά νανοσωματίδια έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση φαινομένων συσσωμάτωσης που παρατηρούνται στα τελευταία. Για παράδειγμα, οι Weidong Li et al., αναφέρουν ότι οι άφθονες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των C-QDs λειτουργούν ως δομικά στοιχεία προκειμένου να σχηματίσουν μια δομή μεμβράνης, η οποία προστατεύει τα νανοσωματίδια Ru από την μεταξύ τους συσσωμάτωση.^[78]



Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση και εικόνες TEM του συνδυασμού Ru με διάφορες δομές άνθρακα. Το νανοϋβριδικό υλικό C-QDs/Ru παρουσιάζει την καλύτερη ομοιομορφία.^[78]

Σε ένα άλλο παράδειγμα, συναντάται το νέο νανοϋβριδικό υλικό C-QDs/Ag (Εικόνα 3.2) που συντέθηκε από τους M. Jahanbakhshi et al. με σκοπό την κατασκευή ενός αισθητήρα H_2O_2 . Οι φωτοεπαγόμενες ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων, η υψηλή σταθερότητα, οι άφθονες επιφανειακές λειτουργικές ομάδες και η μεγάλη ειδική επιφάνειά τους, καθιστούν τις C-QDs κατάλληλες για χρήση σε ηλεκτροκαταλύτες, αισθητήρες κ.α. Από την άλλη πλευρά, τα νανοσωματίδια Ag έχουν προσελκύσει την προσοχή λόγω των χαρακτηριστικών των ευγενών μετάλλων (π.χ. ανθεκτικά στην οξείδωση) καθώς και της εξαιρετικής ηλεκτροκαταλυτικής τους δραστηριότητας, ειδικά στην αναγωγή του H_2O_2 . Ο συνδυασμός λοιπόν των C-QDs, Ag μπορεί να αναδείξει νέες ιδιότητες. Και σε αυτήν την περίπτωση, οι C-QDs παρέχουν εκτεταμένη επιφάνεια πάνω στην οποία τα νανοσωματίδια Ag μπορούν να διασκορπιστούν ομοιόμορφα. Στην συγκεκριμένη εργασία οι C-QDs συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα σαλέπι. Εν συνεχεία, τα νανοσωματίδια Ag προστέθηκαν στην επιφάνεια των C-QDs ύστερα από προσθήκη $AgNO_3$ στο διάλυμα των C-QDs και έκθεση αυτού σε υπεριώδη ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το C-QDs/Ag έχει αξιοθαύμαστη καταλυτική δραστηριότητα έναντι της ηλεκτρο-αναγωγής H_2O_2 και μπορεί να εφαρμοστεί για την παρασκευή ενός αισθητήρα H_2O_2 με εξαιρετικά ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά, όπως υψηλή σταθερότητα και ευαισθησία, επαρκή επιλεκτικότητα και επιθυμητή επαναληψιμότητα.^[79]

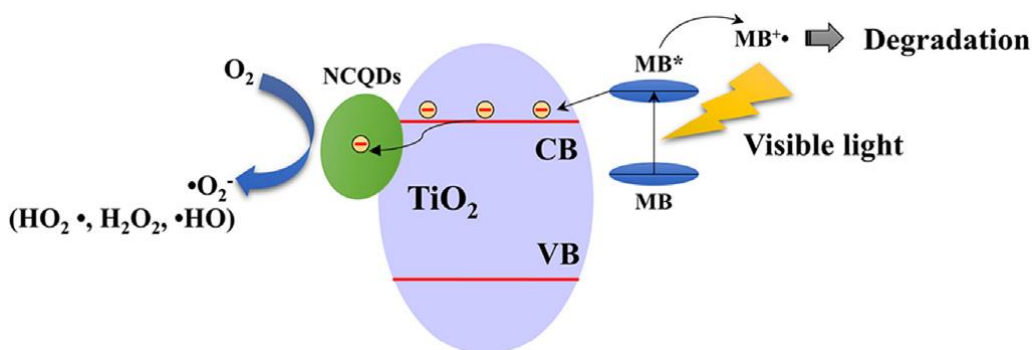


Εικόνα 3.2. Εικόνα TEM (A) και φάσμα XRD (B) του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/Ag. [79]

3.2 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Νανοςωματίδια Οξειδίων Μετάλλων

Εφόσον οι μελέτες του συνδυασμού των C-QDs με νανοςωματίδια μετάλλων έδειξαν να έχουν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα, η έρευνα επεκτείνεται και στο συνδυασμό αυτών με νανοςωματίδια οξειδίων μετάλλων. Βασικό πλεονέκτημα που φαίνεται να προκύπτει από ποικίλους συνδυασμούς τέτοιου τύπου είναι η ενίσχυση των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

Σε αυτή την κατηγορία νανοϋβριδικών υλικών, ένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελεί ο συνδυασμός των C-QDs με νανοςωματίδια TiO_2 , με σκοπό την χρήση τους στην φωτοκατάλυση αλλά και στην βιοιατρική. Για παράδειγμα, οι Zhang et al. παρασκεύασαν N-doped C-QDs/ TiO_2 και μελέτησαν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του νανοϋβριδικού υλικού χρησιμοποιώντας το μπλε του μεθυλενίου (MB) ως ρύπο-στόχο. Η απόδοση φωτοαποικοδόμησης του MB ήταν πολύ υψηλότερη από εκείνη των νανοςωματιδίων TiO_2 . Αυτό υποδηλώνει ότι οι N-doped C-QDs έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην υποβάθμιση του MB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Οι βελτιωμένες ιδιότητες του τελικού νανοϋβριδικού υλικού αποδίδονται στην επιφανειακή μεταφορά φορτίων από την αγώγιμη ζώνη (CB) του TiO_2 σε N-doped C-QDs, οδηγώντας σε αποτελεσματικό διαχωρισμό φόρτισης του TiO_2 . [80]



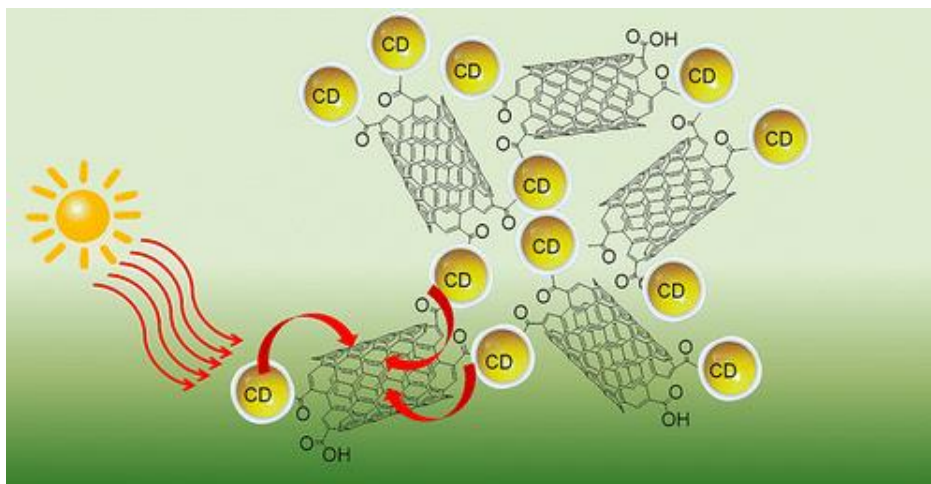
Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού απορρόφησης του MB από το νανοϋβριδικό υλικό N-doped C-QDs/ TiO_2 . [80]

Παρόμοια, γίνονται βιβλιογραφικές αναφορές για τον συνδυασμό των C-QDs με ZnO. Στην πρόσφατη εργασία των Hang Yu et al., το νανοϋβριδικό υλικό ZnO/C-QDs παρασκευάστηκε με υδροθερμική επεξεργασία ενός σταδίου, ενώ χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση τοξικού αερίου (βενζόλιο και μεθανόλη) υπό ορατό φως σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παρουσιάζει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια ZnO αλλά και το N-doped C-QDs/TiO₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.^[81]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει, επίσης, η μελέτη των Dangge Gao et al., η οποία αποδεικνύει ότι η αντιβακτηριακή αποτελεσματικότητα του ZnO/C-QDs (έναντι *S.aureus* και *E.coli*), υπό ακτινοβολία ορατού φωτός είναι υψηλότερη σε σχέση με τα νανοσωματίδια ZnO. Το νανοϋβριδικό υλικό ZnO/C-QDs έδειξε εξαιρετική αντιβακτηριακή δραστηριότητα με ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση έναντι των *S.aureus* και *E.coli*. Στην ίδια εργασία μελετήθηκε, επίσης, η απόκριση φωτός των ZnO/C-QDs κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία ήταν εντυπωσιακή. Το ZnO σε συνδυασμό με τις C-QDs μπορεί να ενισχύσει την απορρόφηση του φωτός και να καταστέλλει τον ανασυνδυασμό των ηλεκτρονικών-οπών, με αποτέλεσμα την ενίσχυση των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων.^[82]

3.3 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Νανοδομές Άνθρακα

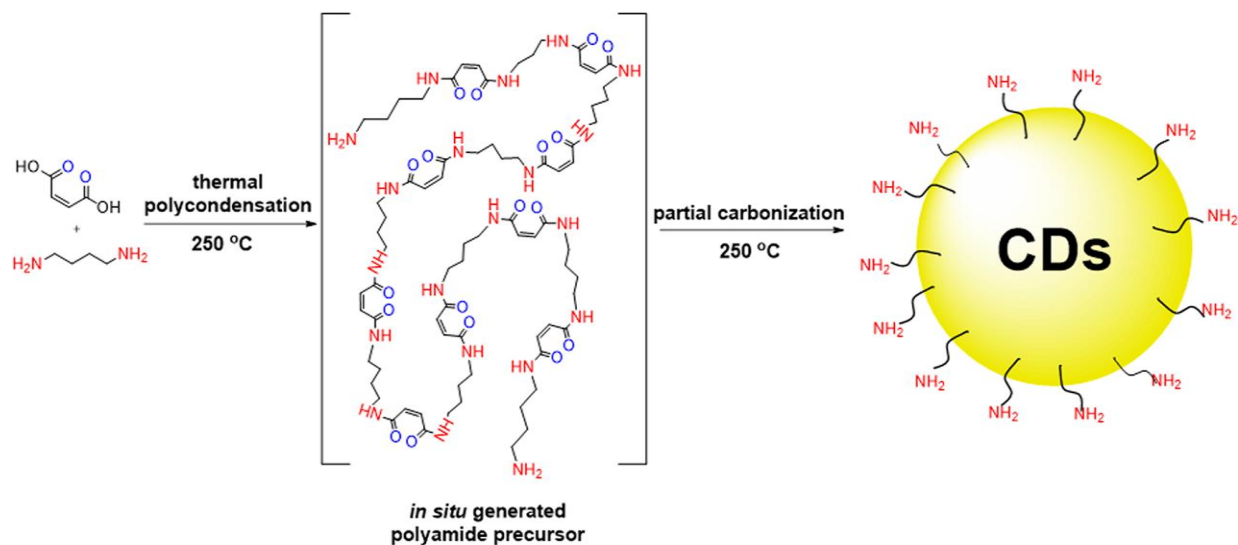
Ένας ακόμα δημοφιλής συνδυασμός των C-QDs είναι αυτός με άλλες νανοδομές άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο ή το οξειδίο του γραφενίου.



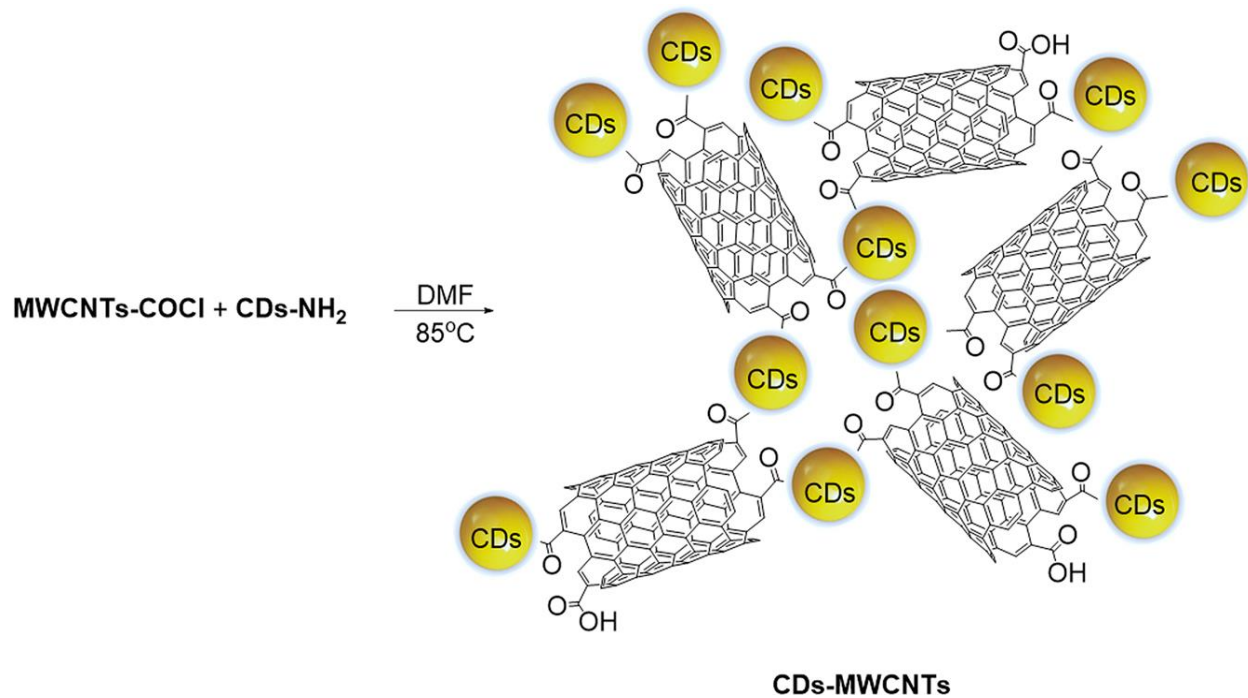
Σχήμα 3.3: Συνδυασμός των C-QDs με νανοσωλήνες άνθρακα.^[83]

Στην εργασία των Skaltsas et al. γίνεται αναφορά στην σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/MWCNTs. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4, οι C-QDs που παρήχθησαν διαθέτουν έναν μεγάλο αριθμό από -NH₂ λειτουργικές ομάδες, οι οποίες προσδίδουν αυξημένη διαλυτότητα σε υδατικό περιβάλλον. Η παρουσία των αμινομάδων στη επιφάνεια των C-QDs δρα αποτελεσματικά στην ομοιοπολική σύνδεση αυτών με οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, με

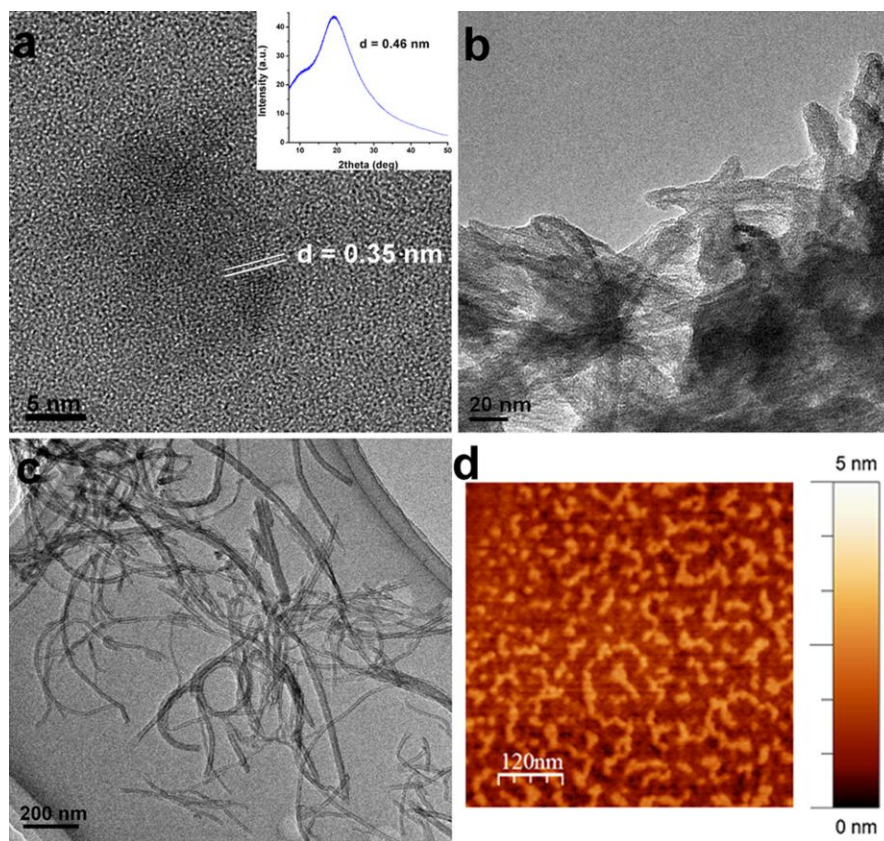
αποτέλεσμα να προκύπτει το τελικό νανοϋβριδικό υλικό C-QDs/MWCNTs (Σχήμα 3.5). Το νέο αυτό υλικό παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα σχετικά με τη διάρκεια ζωής της φωταύγειας και αναφορικά με τον προσδιορισμό ηλεκτροχημικής ζώνης κενού. [83]



Σχήμα 3.4: Αναπαράσταση του μηχανισμού σύνθεσης των C-QDs, η επιφάνεια των οποίων είναι πλούσια σε αμινομάδες. [83]

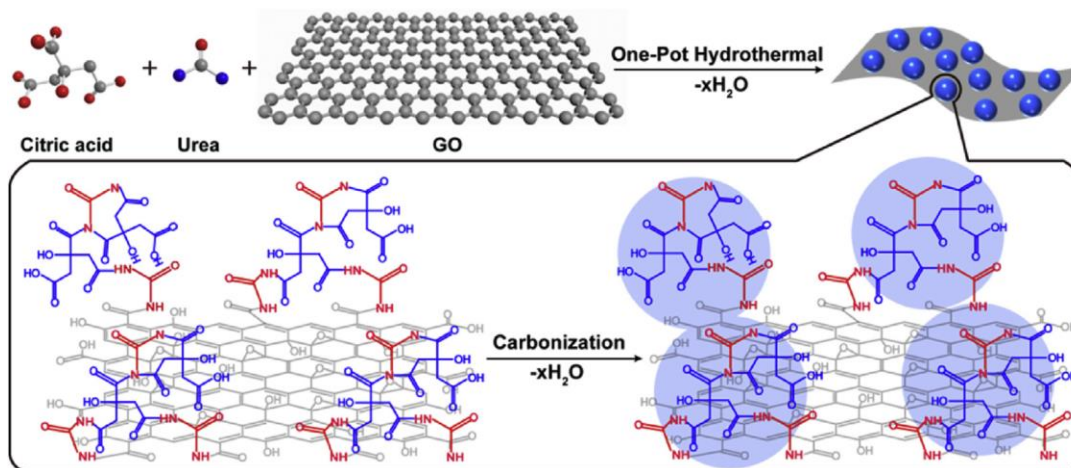


Σχήμα 3.5: Αναπαράσταση του μηχανισμού σύνθεσης του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/MWCNTs. [83]



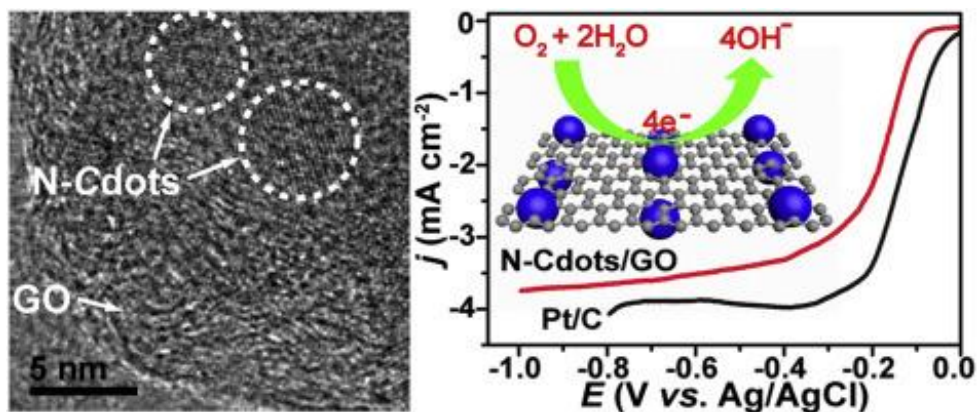
Εικόνα 3.3: Εικόνες TEM των (a) C-QDs, (b) C-QDs/MWCNTs, (c) MWCNTs και AFM (d) του C-QDs/MWCNTs. [83]

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει, επίσης, ο συνδυασμός των κβαντικών τελειών άνθρακα με το οξείδιο του γραφενίου. Για παράδειγμα, οι Niu et al. αναφέρουν τη χρήση του νανοϋβριδικού υλικού N-CQDs/GO (Σχήμα 3.6) ως ηλεκτροκαταλύτη στην αντίδραση αναγωγής του O_2 (oxygen reduction reaction, ORR).



Σχήμα 3.6: Αναπαράσταση του σχηματισμού του νανοϋβριδικού υλικού N-CQDs/GO. [84]

Γενικά, είναι γνωστό ότι ο συνδυασμός Pt/C αποτελεί έναν ιδιαίτερα αποδοτικό ηλεκτροκαταλύτη. Ωστόσο, αρκετά μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων το υψηλό κόστος κατασκευής, παρεμποδίζουν την ευρύτερη εφαρμογή. Επομένως, η ανάπτυξη χαμηλού κόστους, ανθεκτικών και εξαιρετικά δραστικών ηλεκτροκαταλυτών ORR είναι υψίστης σημασίας. Σε πρόσφατες έρευνες αναφέρεται ότι το νοθευμένο με άζωτο γραφένιο παρουσιάζει αξιοσημείωτη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, συγκρίσιμη με το εμπορικό Pt/C. Ωστόσο, η αναπόφευκτη συσσωμάτωση των φύλλων γραφενίου οδηγεί σε αρκετά μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων η χαμηλή απόδοση. Κατά συνέπεια, ο συνδυασμός του γραφενίου με άλλα υλικά είναι αναγκαίος για την επίτευξη υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας ORR. Για τον λόγο αυτό έχουν προταθεί κβαντικές τελείες άνθρακα ή κβαντικές τελείες γραφενίου νοθευμένες με άζωτο. Το υβριδικό υλικό N-CQDs/GO παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα ORR με μεγαλύτερο θετικό δυναμικό έναρξης, πολύ καλή κυκλική σταθερότητα και παρόμοια πυκνότητα ρεύματος με τον εμπορικό ηλεκτροκαταλύτη Pt/C σε αλκαλικά μέσα. ^[84]

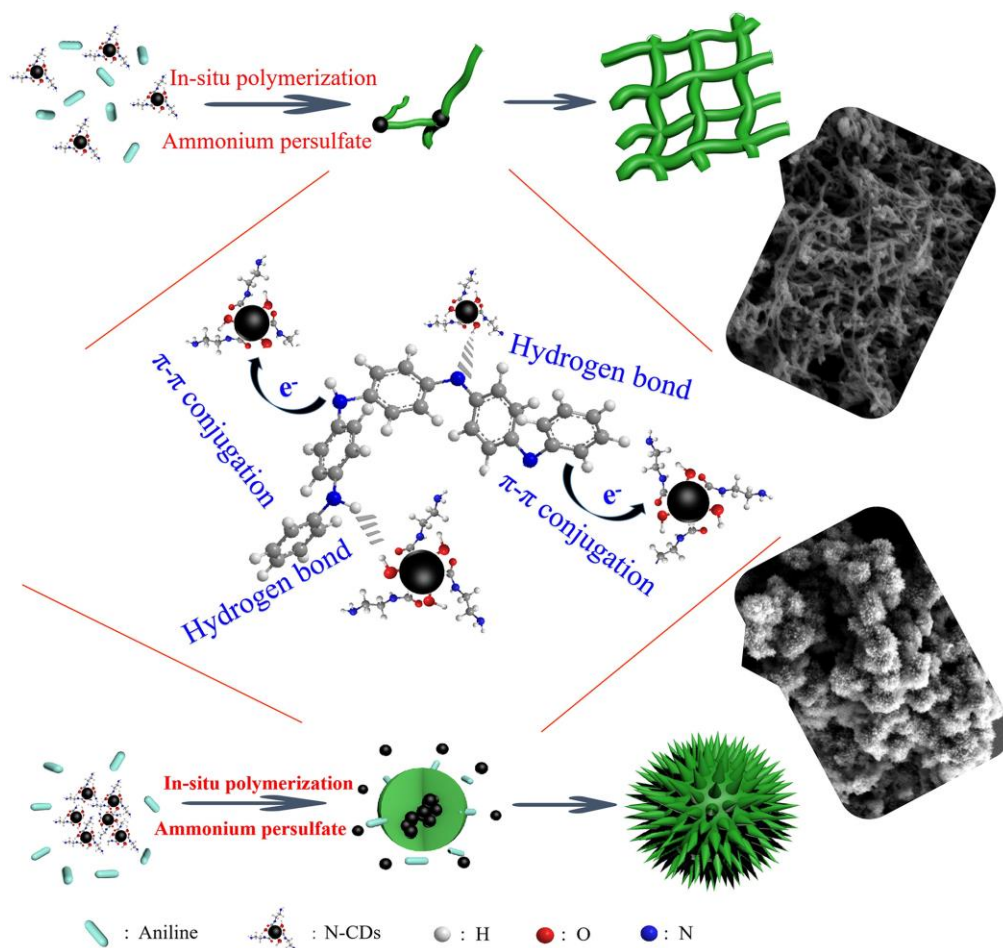


Εικόνα 3.4: TEM του νανοϋβριδικού υλικού N-CQDs/GO και σύγκριση αυτού με τον εμπορικό ηλεκτροκαταλύτη Pt/C. ^[84]

3.4 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Πολυμερή

Σημαντικές μελέτες έχουν γίνει, επίσης, γύρω από τον συνδυασμό των C-QDs με πολυμερή. Η συγκεκριμένη κατηγορία νανοϋβριδικών υλικών έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας κυρίως λόγω των εντυπωσιακών ηλεκτρικών εφαρμογών. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της κατηγορίας αυτής αποτελεί η εργασία των Fei Xie et al., οι οποίοι συνδύασαν το αγωγίμο πολυμερές της πολυανιλίνης (PANI) με N-doped C-QDs. Όπως είναι γνωστό, το PANI χαρακτηρίζεται από υψηλή ειδική χωρητικότητα, αγωγιμότητα, περιβαλλοντική σταθερότητα και χαμηλό κόστος. Ωστόσο, έπειτα από αλληπάλληλη χρήση η χωρητικότητά του μειώνεται σε σημαντικό βαθμό, γεγονός που δεν το καθιστά ικανό για πολλαπλές χρήσεις και περιορίζει την εφαρμογή του σε υπερπυκνωτές. Ο μηχανισμός λειτουργίας του συγκεκριμένου φαινομένου δεν είναι ακόμα ξεκάθαρος, παρόλα αυτά μπορεί να εξηγηθεί μέσω του εξής συλλογισμού: η αλυσίδα του PANI μπορεί να σπάσει λόγω της διόγκωσης ή της συρρίκνωσης κατά τη διαδικασία εισαγωγής ή αφαίρεσης ιόντων, με αποτέλεσμα να αποδυναμώνεται σοβαρά

την σταθερότητα του κύκλου και να περιορίζει την εφαρμογή του. Προκειμένου να ξεπεραστεί ο περιορισμός αυτός και να βελτιωθεί η σταθερότητα του κύκλου του PANI ως υλικό ηλεκτροδίων, έχει προταθεί ο συνδυασμός του με διάφορα υλικά, μεταξύ των οποίων και οι C-QDs. Οι κβαντικές τελείες άνθρακα, οι οποίες επιδεικνύουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και όπως προαναφέρθηκε δρουν τόσο ως δέκτες όσο και ως δότες ηλεκτρονίων, είναι κατάλληλες για χρήση σε υλικά μεγάλης χωρητικότητας ρεύματος. Ο συνδυασμός των N-doped C-QDs με PANI παρουσίασε αυξημένη τιμή ειδικής χωρητικότητας σε σύγκριση με το PANI. [85]



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση του συνδυασμού N-doped C-QDs με PANI. [85]

3.5 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα-Φερρίτες

Η συγκεκριμένη κατηγορία νανοϋβριδικών υλικών αποτελεί το κύριο αντικείμενο έρευνας της παρούσας διπλωματικής εργασίας και για τον λόγο αυτό στην συγκεκριμένη υποενοότητα ακολουθεί μία εκτενής ανάλυση των φερριτών, ενώ παράλληλα παρατίθενται διάφορα παραδείγματα νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/φερριτών που συναντώνται στη βιβλιογραφία. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στον συνδυασμό των C-QDs με νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4) καθώς και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές.

3.5.1 Φερρίτες

Οι φερρίτες είναι κεραμικά υλικά που κατασκευάζονται με ανάμιξη και έψηση μεγάλων ποσοτήτων οξειδίου του Fe (III) [Fe³⁺] αναμειγμένων με μικρές αναλογίες ενός ή περισσοτέρων πρόσθετων μεταλλικών στοιχείων, όπως βαρίου, μαγγανίου, νικελίου και ψευδαργύρου. Ανάλογα με την κρυσταλλική τους δομή, οι φερρίτες κατατάσσονται σε κυβικούς φερρίτες, σε εξαγωνικούς φερρίτες και σε γρανάτες. Η πιο διαδεδομένη κατηγορία φερριτών είναι οι κυβικοί φερρίτες με γενικό τύπο MFe₂O₄, όπου M αναπαριστά ένα δισθενές κατιόν.

Πρόκειται για σιδηριμαγνητικά υλικά, γεγονός που σημαίνει ότι εμφανίζουν μόνιμη μαγνήτιση. Επιπλέον, διαθέτουν υψηλή αντίσταση και διαπερατότητα και χρησιμοποιούνται με διάφορες μορφές τα τελευταία 50 χρόνια. Αν και η μαγνήτιση κορεσμού ενός φερρίτη είναι μικρότερη από αυτή των σιδηρομαγνητικών κραμάτων, έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως εφαρμογή σε υψηλότερη συχνότητα, υψηλή αντίσταση, μεγαλύτερη αντοχή στην θερμότητα και υψηλότερη αντοχή στην διάβρωση. Προκειμένου να καλυφθεί η ζήτηση συσκευών υψηλής απόδοσης, ένα σημαντικό βήμα ήταν η σύνθεση φερριτών σε μορφή νανοκλίμακας. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον οφείλεται στην χημική τους σταθερότητα, την βιολογική τους συμβατότητα, την σχετική ευκολία παρασκευής και πολλές εφαρμογές που σχετίζονται με αυτά.^[86]

Οι φερρίτες θεωρούνται θερμικά και χημικά σταθεροί σε υδατικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, τα διαγράμματα Rougbaix αποδεικνύουν ότι οι περισσότεροι φερρίτες είναι σταθεροί στα περισσότερα αλκαλικά ή ουδέτερα μέσα που χρησιμοποιούνται σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά. Ωστόσο, διαβρώνονται σε όξινα μέσα. Ανεξάρτητα από την κρυσταλλογραφική δομή, η μονο- ή δι-υποκατάσταση των κατιόντων εντός του φερρίτη είναι γνωστό ότι επηρεάζει πολλές από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, μεταξύ των οποίων, η αντίσταση (αγωγιμότητα), οι οπτικές ιδιότητες (ανακλαστικότητα), το ενεργειακό χάσμα, κλπ.^[86]

3.5.2 Παραδείγματα νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-φερριτών

Τα νανοϋβριδικά υλικά κβαντικών τελειών άνθρακα-φερριτών παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά, τα οποία τα καθιστούν κατάλληλα για περιβαλλοντικές εφαρμογές, τους για παράδειγμα η απομάκρυνση και η αποδόμηση ρύπων υπό το ορατό φως. Μερικά παραδείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

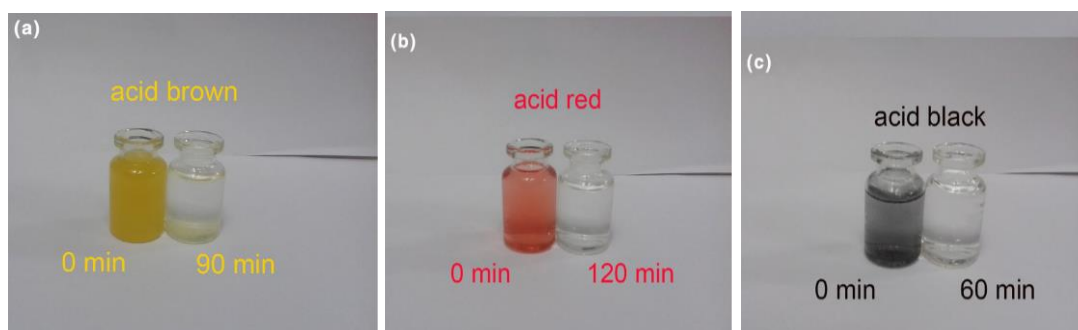
Πίνακας 3.1: Παραδείγματα νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-φερριτών και οι εφαρμογές τους.

| Υλικό | Εφαρμογή |
|---|---|
| ZnFe ₂ O ₄ /C-QDs | Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αέριου NO υπό την επίδραση ορατού φωτός ^[87] |
| CoFe ₂ O ₄ /C-QDs | Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MB παρουσία H ₂ O ₂ υπό την επίδραση ορατού φωτός ^[88] |

Συνέχεια Πίνακα 3.1: Παραδείγματα νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-φερριτών και οι εφαρμογές τους.

| | |
|---|--|
| NiFe ₂ O ₄ /C-QDs | Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MB υπό την επίδραση ορατού φωτός ^[89] |
| MnFe ₂ O ₄ /C-QDs | Απομάκρυνση U(VI) από υδατικά διαλύματα ^[90] |

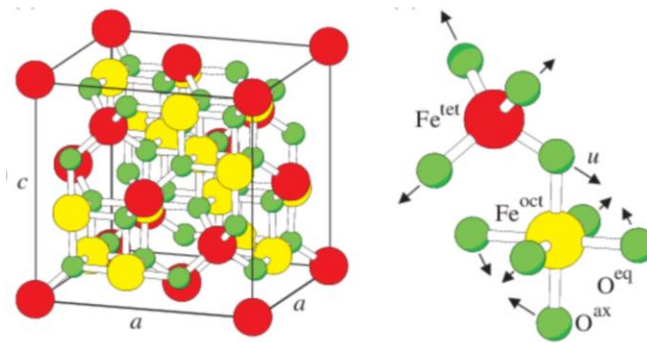
Γενικά, η υδροθερμική είναι μία μέθοδος που επιλέγεται πολύ συχνά για την σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/φερριτών λόγω της ευκολίας και του χαμηλού κόστους. Για παράδειγμα, οι Ahmadian-Fard-Fini et al. συνέθεσαν C-QDs/CoFe₂O₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα, αφού πρώτα συνέθεσαν τα νανοσωματίδια CoFe₂O₄ μέσω υδροθερμικής κατεργασίας, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις Co(CH₃CO₃)₄·4H₂O και Fe(NO₃)₃·9H₂O, στη συνέχεια ακολούθησε ο συνδυασμός αυτών με τις C-QDs. Έτσι, σε μία τυπική διαδικασία σύνθεσης του C-QDs/CoFe₂O₄, 0,1 g CoFe₂O₄ προστίθενται σε 10 mL υδατικού διαλύματος κουρκουμά, ο οποίος αποτελεί πηγή άνθρακα. Έπειτα, το εναιώρημα σφραγίζεται σε αυτόκλειστο δοχείο και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 200 °C για χρονικό διάστημα 24 h. Το συγκεκριμένο νανοϋβριδικό υλικό μελετήθηκε ως φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση διαφόρων ρύπων (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5: Αποικοδόμηση διαφόρων ρύπων χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη το νανοϋβριδικό υλικό C-QDs/CoFe₂O₄.

3.5.3 Μαγνητίτης

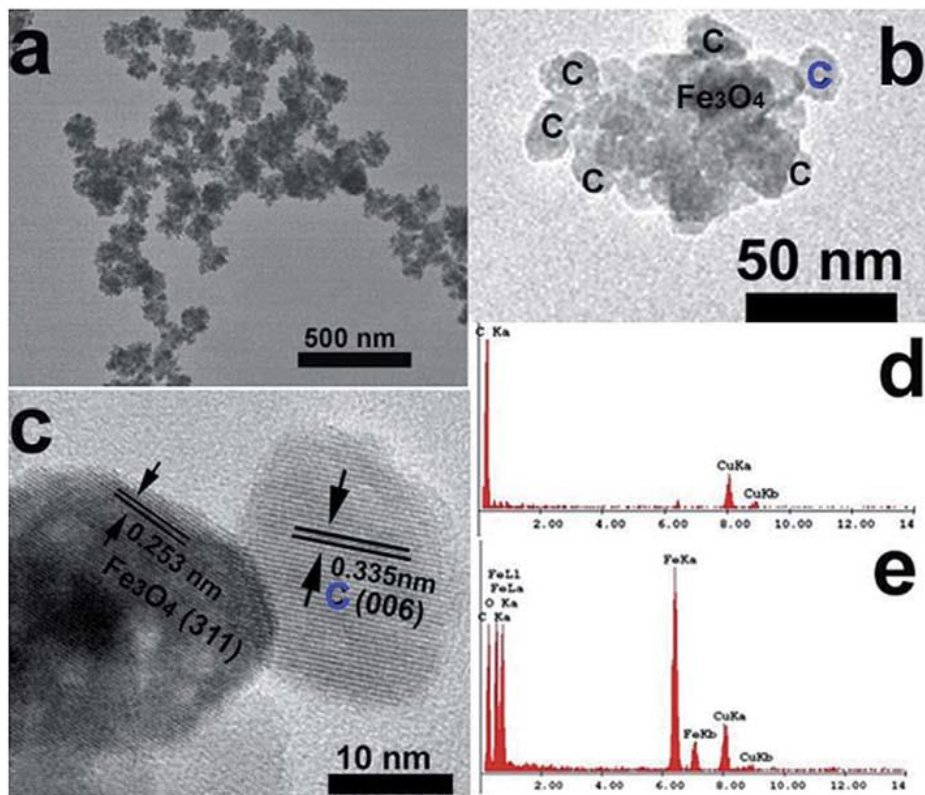
Στην οικογένεια των φερριτών ανήκει ο μαγνητίτης (Fe₃O₄), το πρώτο μαγνητικό υλικό που έγινε γνωστό στον άνθρωπο. Πλέον είναι ένα από τα σημαντικότερα μαγνητικά υλικά και χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές. Ο μαγνητίτης είναι ορυκτό του σιδήρου, το οποίο περιέχει περίπου 72,4 % Fe και 27,6 % O. Εμφανίζει τις καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες από οποιοδήποτε άλλο οξείδιο του σιδήρου. Επιπλέον, λόγω του ότι διαθέτει ιόντα σιδήρου σε δισθενή και τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα μπορεί να λειτουργήσει τόσο ως οξειδωτικό όσο και ως αναγωγικό μέσο. Τέλος, ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία κατά το κυβικό σύστημα, έχει χρώμα σιδηρόμαυρο και μεταλλική λάμψη. ^[91]



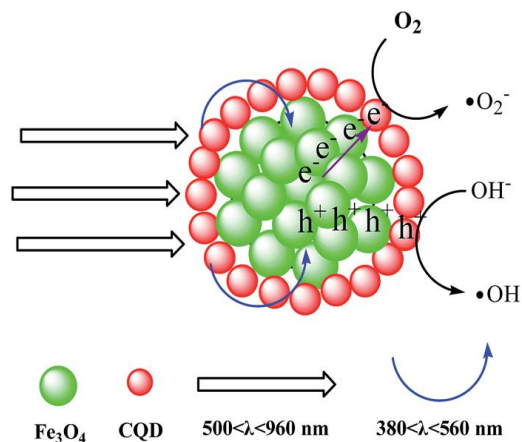
Σχήμα 3.8: Μοναδιαία κυψελίδα Fe_3O_4 , όπου φαίνεται η κρυστάλλωση του σε κυβικό σύστημα. ^[91]

3.5.4 Παραδείγματα νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-μαγνητίτη

Ένα παράδειγμα σύνθεσης νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/ Fe_3O_4 παρουσιάζεται στην εργασία των Wang et al., με σκοπό τη χρήση αυτού σε περιβαλλοντικές εφαρμογές λόγω της αυξημένης υδατοδιαλυτότητας και των αποδοτικών φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του. Οι νανοκρύσταλλοι Fe_3O_4 επιτρέπουν αποτελεσματικό μαγνητικό διαχωρισμό και ανακύκλωση του φωτοκαταλύτη, ενώ οι C-QDs ενισχύουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Το νανοϋβριδικό υλικό C-QDs/ Fe_3O_4 συντέθηκε μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου σε θερμοκρασία 200 °C και χρονικό διάστημα 48 h, χρησιμοποιώντας ακετονικό διάλυμα φερροκενίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. ^[92]

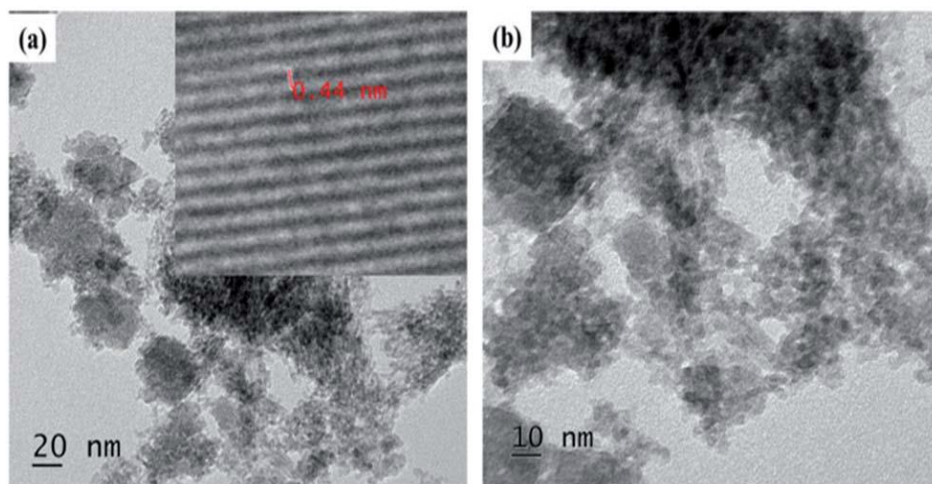


Εικόνα 3.6: TEM του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/ Fe_3O_4 . ^[92]

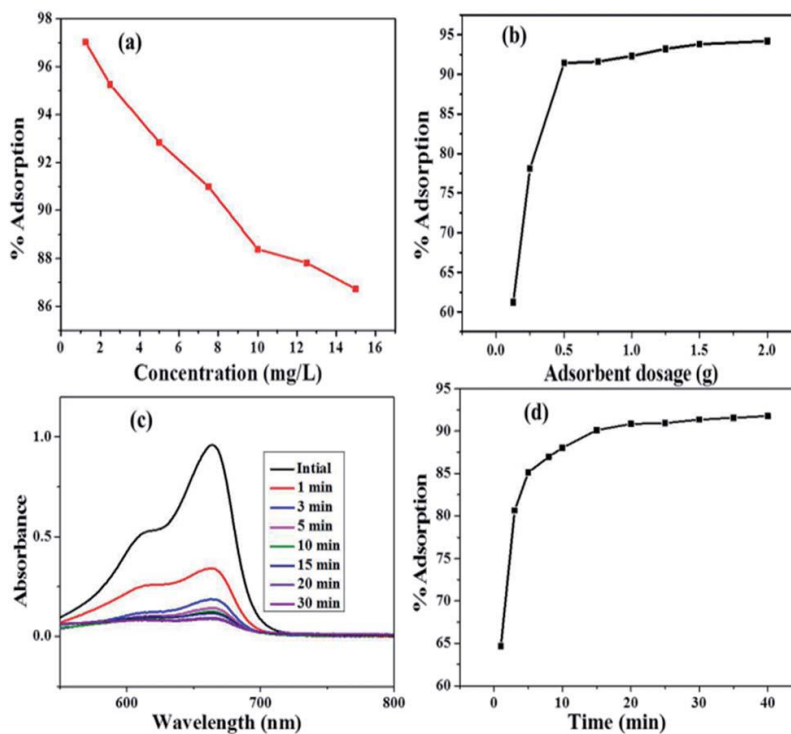


Σχήμα 3.9: Χρήση του C-QDs/Fe₃O₄ στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της MB χρωστικής. [92]

Ένα ακόμη παράδειγμα αποτελεί η έρευνα των Tadesse et al., οι οποίοι συνέθεσαν το νανοϋβριδικό υλικό N-doped C-QDs/ Fe₃O₄, με σκοπό την χρήση του στην απομάκρυνση της χρωστικής MB από το νερό. Αρχικά, παρασκευάστηκαν οι C-QDs μέσω της υδροθερμικής μεθόδου στους 200 °C για 3 h, χρησιμοποιώντας χυμό λεμονιού και αιθυλενοδιαμίνη. Η τελική «συναρμολόγηση» του νανοϋβριδικού υλικού έλαβε χώρα μέσω της αντίδρασης της συγκαταβύθισης. Πιο αναλυτικά, υδατικό διάλυμα ιόντων Fe³⁺ και Fe²⁺ αναδεύεται για 1 h στους 80 °C παρουσία αερίου αζώτου. Έπειτα, προστίθεται σε αυτό ποσότητα του υδατικού διαλύματος N-doped C-QDs, που προετοιμάστηκε προηγουμένως και η ανάδευση συνεχίζεται για 30 min. Μετά το πέρας των 30 min, ακολουθεί προσθήκη 2 M NaOH. Το ανωτέρω διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για 2 h στους 80 °C. Σε ό,τι αφορά τη μελέτη σχετικά με την ικανότητα του συγκεκριμένου υλικού να προσροφά την χρωστική ουσία MB, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μέσα σε 20 min η προσροφητική ικανότητα του N-doped C-QDs/Fe₃O₄ έφτασε το 90.84 %. [93]

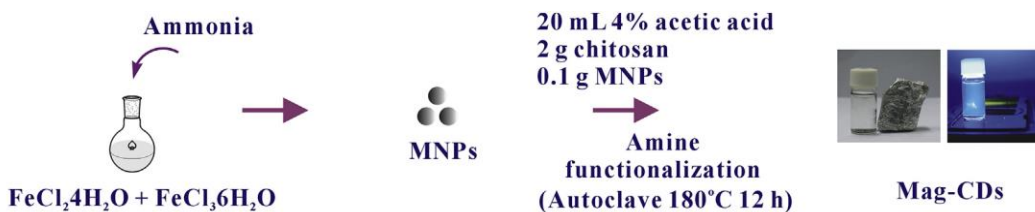


Εικόνα 3.7: TEM του νανοϋβριδικού υλικού N-doped C-QDs/Fe₃O₄.

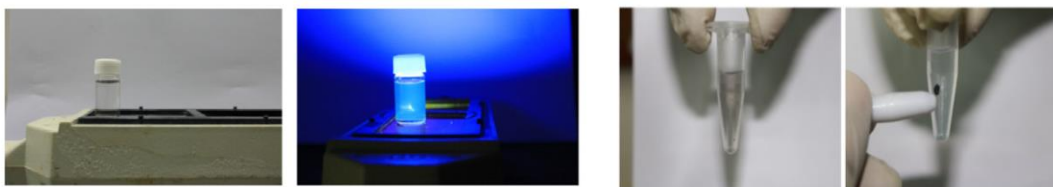


Σχήμα 3.10: Αποτελέσματα των πειραμάτων απορρόφησης MB για το νανοϋβριδικό υλικό N-doped C-QDs/Fe₃O₄. [93]

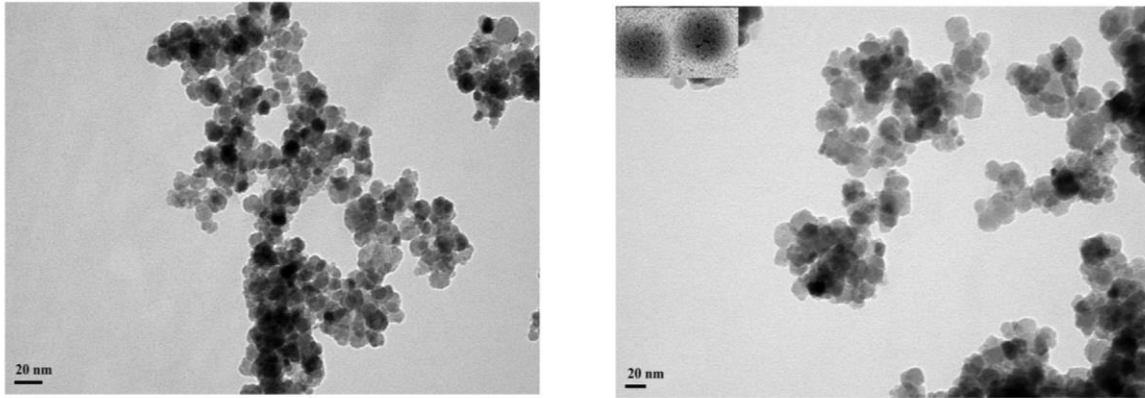
Τέλος, ένα ακόμα παράδειγμα μαγνητικών κβαντικών τελειών άνθρακα αναφέρεται ακολούθως. Οι Bhaïtare et al. συνέθεσαν το νανοϋβριδικό υλικό C-QDs/ Fe₃O₄ με σκοπό την χρήση του στην ανίχνευση παθογόνων βακτηρίων. Πιο συγκεκριμένα συνέθεσαν νανοσωματίδια Fe₃O₄, των οποίων η επιφάνεια τροποποιήθηκε με C-QDs και εν συνεχεία ακολούθησε η περαιτέρω τροποποίηση με αμινομάδες (Σχήμα 3.11). Κατά συνέπεια, τα βακτήρια προσκολλώνται στην επιφάνεια του μαγνητικού νανοϋβριδικού υλικού. [94]



Σχήμα 3.11: Η διαδικασία σύνθεσης των μαγνητικών κβαντικών τελειών άνθρακα. [94]



Εικόνα 3.8: Απεικόνιση των οπτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/Fe₃O₄. [94]



Εικόνα 3.9: TEM των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 (αριστερά) και του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/ Fe_3O_4 (δεξιά).^[94]

3.6 Περιβαλλοντικές εφαρμογές

3.6.1 Εισαγωγή

Η ρύπανση των υδάτων εξακολουθεί να αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα Ηνωμένα Έθνη εκτιμούν ότι περίπου το 3,1% των θανάτων παγκοσμίως, που είναι πάνω από 1,7 εκατομμύρια θάνατοι ετησίως, οφείλονται σε ανασφαλή ή ανεπαρκή πρόσβαση στο νερό.^[95]

Λόγω της ταχείας βιομηχανοποίησης, το υδάτινο περιβάλλον έχει ρυπανθεί σε μεγάλο βαθμό. Η EPA (Environmental Protection Agency) έχει θέσει πρότυπα για πάνω από 90 μολυσματικές ουσίες, οι οποίες ταξινομούνται ως εξής: μικροοργανισμοί, απολυμαντικά, υποπροϊόντα απολύμανσης, ανόργανες χημικές ουσίες, οργανικά χημικά και ραδιονουκλίδια. Στην κατηγορία των οργανικών ανήκουν και οι χρωστικές, οι οποίες είναι εξαιρετικά επικίνδυνες καθώς περιέχουν αιωρούμενα στερεά και σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Οι οργανικές βαφές εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον κυρίως από βιομηχανίες όπως τα χρώματα, το χαρτί, η εκτύπωση, τα τρόφιμα, τα καλλυντικά, κλπ.

Τις τελευταίες δεκαετίες οι ερευνητές αναπτύσσουν οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες για την επεξεργασία λυμάτων. Στην επιδίωξη της απομάκρυνσης τοξικών ρύπων από το υδατικό περιβάλλον, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές και η απορρόφηση έχει αποδειχθεί ότι είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες.^[96]

3.6.2 Χρήση νανοϋβριδικών υλικών κβαντικών τελειών άνθρακα-φερριτών στην εξυγίανση υδάτων

Μεταξύ των διαφόρων υλικών που έχουν αναπτυχθεί για την απορρόφηση των ρύπων από το νερό, τα τελευταία χρόνια γίνεται χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων, όπως Fe_3O_4 . Το κυριότερο πλεονέκτημα αποτελεί ο εύκολος διαχωρισμός αυτών μετά την χρήση τους, με εφαρμογή

εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Για παράδειγμα, στον Πίνακα 3.2 παρατηρούνται διάφοροι φερρίτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωστικών από το υδάτινο περιβάλλον.

Πίνακας 3.2: Παραδείγματα απομάκρυνσης χρωστικών χρησιμοποιώντας διάφορους φερρίτες. ^[97]

| Adsorbent | Size (nm) | Specific area (m ² /g) | Dye | Capacity (mg/g) |
|--|-----------|-----------------------------------|----------|-----------------|
| CoFe ₂ O ₄ | 9–21 | 31.2 | RR195 | 91.7 |
| MnFe ₂ O ₄ /GO | 20 | 67.5 | MB | 177.3 |
| Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ | 9 | – | Alizarin | 250 |
| CoFe _{1.9} Sm _{0.1} O ₄ | 11 | – | CR | 178.6 |
| CaFe ₂ O ₄ | 15–30 | 41.8 | CR | 40.9 |

Ωστόσο, τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν την τάση να συσσωματώνονται εξαιτίας των μεγάλων επιφανειακών τάσεων που εμφανίζουν και των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών. Επιπλέον, είναι δυνατόν να υποστούν οξείδωση. Κατά συνέπεια, η εφαρμογή τους σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές περιορίζεται. ^[93]

Στην βιβλιογραφία συναντάται συχνά ο συνδυασμός τους με διάφορα υλικά, όπως πολυμερή, οξείδιο του γραφένιου, κλπ. Τελευταία, γίνεται λόγος για τον συνδυασμό μαγνητικών νανοσωματιδίων με C-QDs με σκοπό την χρήση τους στην εξυγίανση υδάτων. Οι C-QDs από την πλευρά τους, χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υδατοδιαλυτότητα, χαμηλό κόστος, πολύ καλή σταθερότητα και χαμηλή τοξικότητα. Έτσι, η τροποποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων με C-QDs, όχι μόνο μειώνει την παρουσία των συσσωματώσεων, αλλά και ενισχύει τις αλληλεπιδράσεις αυτών με διάφορους ρύπους λόγω της παρουσίας ενός μεγάλου αριθμού λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά τους. Επομένως, τα συγκεκριμένα νανοϋβριδικά υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την απορρόφηση διαφόρων ρύπων από το νερό, όπως οργανικές βαφές, βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλεοτίδια, κλπ. ^[93]

Πίνακας 3.3: Παραδείγματα διαφόρων ρύπων, οι οποίοι έχουν απομακρυνθεί από το νερό χρησιμοποιώντας νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄.

| Heavy Metals | Organic Dyes | Radionuclides |
|------------------|----------------|---------------|
| Fe ³⁺ | Methylene blue | Uranium |
| Hg, Pb, Cd, Tl | Congo red | Random |
| As | Methyl red | Thorium |

Κεφάλαιο 4. Πειραματικές Διαδικασίες και Τεχνικές

4.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της υδροθερμικής/διαλυτοθερμικής μεθόδου, καθώς και ο χαρακτηρισμός αυτών μέσω διαφόρων τεχνικών (XRD, Raman, FT-IR, TEM, ποροσιμετρία N₂). Επιπλέον, μελετήθηκε η χρήση αυτών στην απομάκρυνση της οργανικής χρωστικής Congo Red από υδατικά διαλύματα.

4.2 Πειραματική Διαδικασία

4.2.1 Σύνθεση C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου

Η σύνθεση τόσο των C-QDs/ Fe₃O₄ όσο και των N-doped C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, αποτελεί μία διαδικασία δύο σταδίων. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η διαδικασία σύνθεσης των C-QDs και των N-doped C-QDs, αντίστοιχα, και εν συνεχεία ακολουθεί η τροποποίηση αυτών με νανοσωματίδια Fe₃O₄.

A. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/ Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/ Fe₃O₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/ Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου.

| C-QDs/Fe ₃ O ₄ | N-doped C-QDs/Fe ₃ O ₄ |
|--|--|
| 1^ο Στάδιο: Σύνθεση C-QDs | 1^ο Στάδιο: Σύνθεση N-doped C-QDs |
| Κιτρικό Οξύ | Κιτρικό Οξύ, Ουρία |
| 2^ο Στάδιο: Σύνθεση C-QDs/Fe₃O₄ | 2^ο Στάδιο: Σύνθεση N-doped C-QDs/Fe₃O₄ |
| FeCl ₃ ·6H ₂ O, FeCl ₂ ·4H ₂ O NaOH | FeCl ₃ ·6H ₂ O, FeCl ₂ ·4H ₂ O NaOH |

B. Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης C-QDs/Fe₃O₄

Όπως προαναφέρθηκε, η σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου αποτελεί μία διαδικασία δύο σταδίων.

1^ο Στάδιο:

Αρχικά, λαμβάνει χώρα η σύνθεση των C-QDs μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Πιο αναλυτικά, 3g κιτρικού οξέος διαλύονται σε 10 mL απιονισμένου νερού, υπό μαγνητική ανάδευση για 5 min. Εν συνεχεία, το διάλυμα τοποθετείται σε δοχείο Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα. Η υδροθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θερμοκρασία 200 °C για χρονικό διάστημα 12 h. Μετά το πέρας της διαδικασίας ακολουθεί η φυσική ψύξη του αυτόκλειστου δοχείου σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν των C-QDs που παραλαμβάνεται φυλάσσεται σε δοχείο για περαιτέρω επεξεργασία (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1: Το δοχείο Teflon εντός του οποίου τοποθετείται το υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος το αυτόκλειστο δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα και το προϊόν που παραλαμβάνεται.

2^ο Στάδιο:

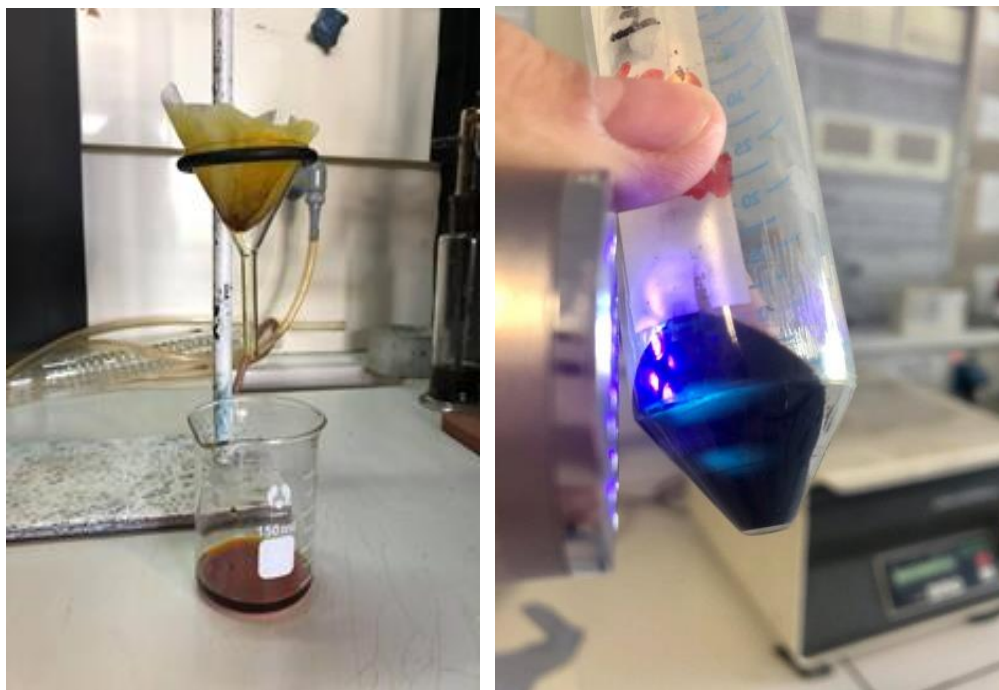
Στο επόμενο στάδιο ακολουθεί η περαιτέρω επεξεργασία του διαλύματος των C-QDs που παρήχθη ανωτέρω με σκοπό την σύνθεση του τελικού C-QDs/Fe₃O₄ νανοϋβριδικού υλικού. Αρχικά, πραγματοποιείται εξάτμιση του διαλύτη μέσω θέρμανσης, με αποτέλεσμα την παραλαβή ιζήματος C-QDs. Στην συνέχεια, 0.2 g FeCl₃·6H₂O και 0.08 g FeCl₂·4H₂O διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων σε 20 mL απιονισμένου νερού. Το παραπάνω υδατικό διάλυμα προστίθεται στο ίζημα των C-QDs και ακολουθεί έντονη μαγνητική ανάδευση για μερικά λεπτά, έως ότου σχηματιστεί ένα ομοιογενές μίγμα. Έπειτα, στο μίγμα προστίθεται ποσότητα διαλύματος 2M NaOH μέχρι το pH να φτάσει περίπου 12. Όπως και στο προηγούμενο στάδιο, το μίγμα τοποθετείται σε δοχείο Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα. Η υδροθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θερμοκρασία 100 °C για χρονικό διάστημα 6 h. Μετά το πέρας της διαδικασίας ακολουθεί η φυσική ψύξη του αυτόκλειστου δοχείου σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν C-QDs/Fe₃O₄ φυγοκεντρείται στις 6.000 rpm για 30 min. Τέλος, ακολουθεί η έκπλυση αυτού με απιονισμένο νερό και η ξήρασή του στους 60 °C overnight. Το τελικό C-QDs/Fe₃O₄ νανοϋβριδικό υλικό παραλαμβάνεται σε μορφή σκόνης.

Γ. Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης N-doped C-QDs/Fe₃O₄

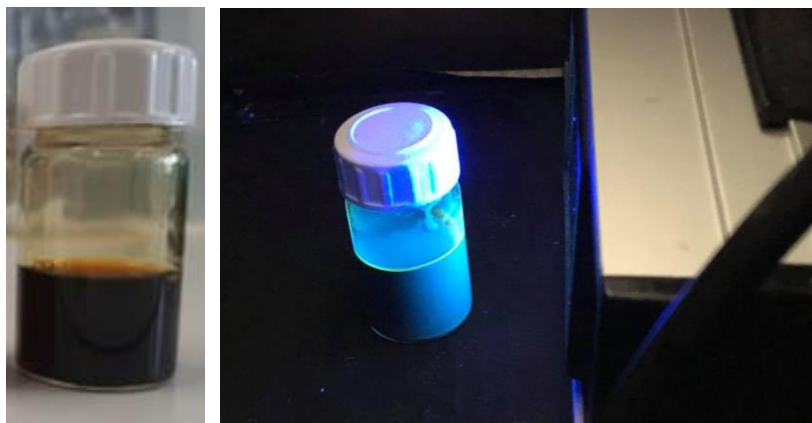
Ομοίως, η σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού N-doped C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου αποτελεί μία διαδικασία δύο σταδίων.

1^ο Στάδιο:

Αρχικά, λαμβάνει χώρα η σύνθεση των N-doped C-QDs μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Πιο αναλυτικά, 3g κιτρικού οξέος και 3g ουρίας διαλύονται σε 10 mL απιονισμένου νερού, υπό μαγνητική ανάδευση για 5 min. Εν συνεχεία, το διάλυμα τοποθετείται σε δοχείο Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα. Η υδροθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θερμοκρασία 200 °C για χρονικό διάστημα 12 h. Μετά το πέρας της διαδικασίας ακολουθεί η φυσική ψύξη του αυτόκλειστου δοχείου σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν των N-doped C-QDs που παραλαμβάνεται αρχικά διηθείται και εν συνεχεία το διήθημα φυγοκεντρείται στις 6.000 rpm για 30 min, με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών και μεγαλύτερων σωματιδίων (Εικόνα 4.2). Το διάλυμα των N-doped C-QDs φυλάσσεται σε δοχείο για περαιτέρω επεξεργασία (Εικόνα 4.3).



Εικόνα 4.2: Διήθηση του προϊόντος N-doped C-QDs και εν συνεχεία φυγοκέντρηση του διηθήματος στις 6.000 rpm για 30 min.



Εικόνα 4.3: Το προϊόν των N-doped C-QDs στο φως της ημέρας (αριστερά) και υπό υπεριώδη ακτινοβολία (δεξιά).

2^ο Στάδιο:

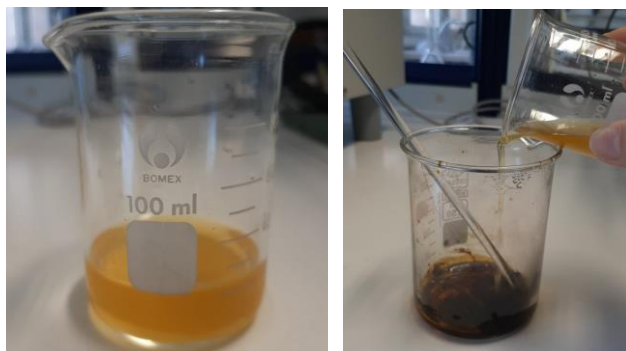
Στο επόμενο στάδιο ακολουθεί η περαιτέρω επεξεργασία του διαλύματος των N-doped C-QDs που παρήχθη ανωτέρω με σκοπό την σύνθεση του τελικού N-doped C-QDs/Fe₃O₄ νανοϋβριδικού υλικού. Ομοίως με την περίπτωση των C-QDs, πραγματοποιείται εξάτμιση του διαλύτη μέσω θέρμανσης, με αποτέλεσμα την παραλαβή ιζήματος N-doped C-QDs (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.4: N-doped C-QDs μετά την εξάτμιση του διαλύτη μέσω θέρμανσης.

Παράλληλα, 0,2 g FeCl₃·6H₂O και 0,08 g FeCl₂·4H₂O διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων σε 20 mL απιονισμένου νερού. Το παραπάνω υδατικό διάλυμα προστίθεται στο ίζημα των N-doped C-QDs, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.5 και ακολουθεί έντονη μαγνητική ανάδευση για μερικά λεπτά, έως ότου σχηματιστεί ένα ομοιογενές μίγμα. Έπειτα, στο μίγμα αυτό προστίθεται ποσότητα διαλύματος 2M NaOH μέχρι το pH να φτάσει περίπου 12 (Εικόνα 4.6). Όπως και στο προηγούμενο στάδιο, το μίγμα τοποθετείται σε δοχείο Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός

αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα (Εικόνα 4.7). Η υδροθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θερμοκρασία 100 °C για χρονικό διάστημα 6 h. Μετά το πέρας της διαδικασίας ακολουθεί η φυσική ψύξη του αυτόκλειστου δοχείου σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν N-doped C-QDs/Fe₃O₄ φυγοκεντρείται στις 6.000 rpm για 30 min. Τέλος, ακολουθεί η έκπλυση αυτού με απιονισμένο νερό και η ξήρανσή του στους 60 °C overnight. Το τελικό N-doped C-QDs/Fe₃O₄ νανοϋβριδικό υλικό παραλαμβάνεται σε μορφή σκόνης.



Εικόνα 4.5: Υδατικό διάλυμα αλάτων Fe, το οποίο προστίθεται στο ίζημα των N-doped C-QDs.



Εικόνα 4.6: Προσθήκη 2M NaOH υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση (παρατήρηση μεταβολής του χρώματος από ανοιχτό σε σκούρο καφέ).

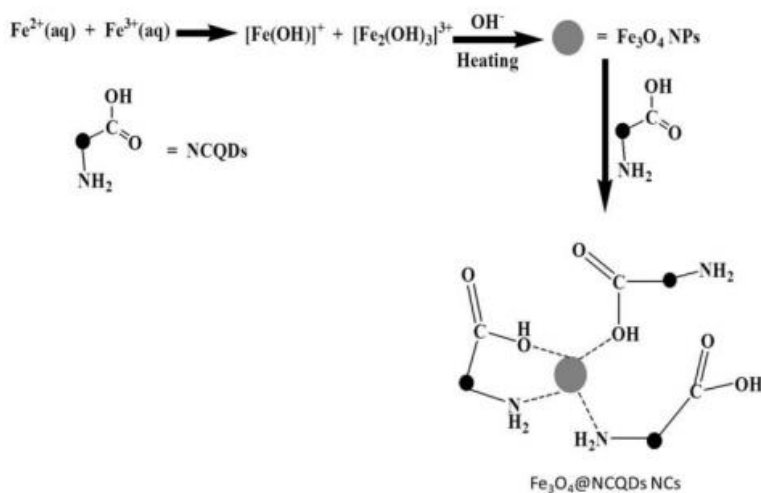


Εικόνα 4.7: Δοχείο Teflon και αυτόκλειστο δοχείου, όπου λαμβάνει χώρα η υδροθερμική αντίδραση.

Δ. Μηχανισμός Σχηματισμού

Ο μηχανισμός σχηματισμού των νανοϋβριδικών υλικών N-doped C-QDs/Fe₃O₄, τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων των N-doped C-QDs (καρβοξυλομάδων, αμινομάδων) και των ιόντων Fe (Fe³⁺, Fe²⁺), η οποία έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπλόκων Fe. Πιο αναλυτικά, παρουσία NaOH δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ OH⁻ και (Fe³⁺, Fe²⁺). Με θέρμανση, οι δεσμοί HO⁻...Fe³⁺ και OH⁻...Fe²⁺ υπερισχύουν των δεσμών COO⁻...Fe³⁺ και COO⁻...Fe²⁺, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να σχηματίζονται Fe(OH)₃ και Fe(OH)₂. Εν συνεχεία, παρουσία θέρμανσης τα Fe(OH)₃ και Fe(OH)₂ αφυδατώνονται σχηματίζοντας κρυστάλλους Fe₃O₄. Ακολούθως, οι N-doped C-QDs προσκολλώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe₃O₄ καθώς οι καρβοξυλομάδες και οι αμινομάδες της επιφάνειάς τους αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με COO⁻... Fe³⁺ και COO⁻... Fe²⁺. [93]

Παρόμοιος είναι και ο μηχανισμός σχηματισμού στην περίπτωση των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄, τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου.



Σχήμα 4.1: Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού των νανοϋβριδικών υλικών N-doped C-QDs/Fe₃O₄ που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. [93]

4.2.2 Σύνθεση C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα, επίσης, η σύνθεση των C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις, η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί διαδικασία ενός μόνο σταδίου.

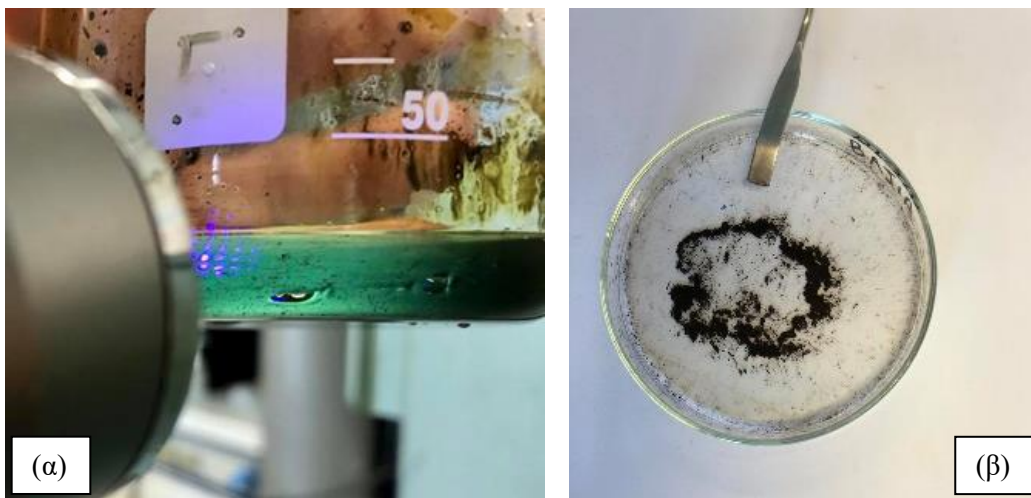
A. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία σύνθεσης του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου είναι τα εξής:

- Φερροκένιο
- Ακετόνη
- H_2O_2 30 % w/v

B. Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης C-QDs/ Fe_3O_4

Όπως προαναφέρθηκε, η σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/ Fe_3O_4 μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου αποτελεί μία διαδικασία ενός σταδίου. Πιο συγκεκριμένα, 0,2 g φερροκενίου διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων σε 30 mL ακετόνης για μερικά λεπτά. Εν συνεχεία, στο παραπάνω διάλυμα ακολουθεί η προσθήκη (στάγδην) ποσότητας H_2O_2 30% w/v, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν 3 διαφορετικές ποσότητες H_2O_2 (2,5 mL, 5 mL και 10 mL). Το διάλυμα παραμένει υπό μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 30 min. Έπειτα, τοποθετείται σε δοχείο Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα. Η διαλυτοθερμική μέθοδος διεξάγεται σε θερμοκρασία 200 °C για χρονικό διάστημα 18 h. Μετά το πέρας της διαδικασίας ακολουθεί η φυσική ψύξη του αυτόκλειστου δοχείου σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν C-QDs/ Fe_3O_4 φυγοκεντρείται στις 6.000 rpm για 30 min. Τέλος, ακολουθούν διαδοχικές εκπλύσεις του ιζήματος με ακετόνη και η ξήρανσή του στους 60 °C overnight. Το τελικό C-QDs/ Fe_3O_4 νανοϋβριδικό υλικό παραλαμβάνεται σε μορφή σκόνης.

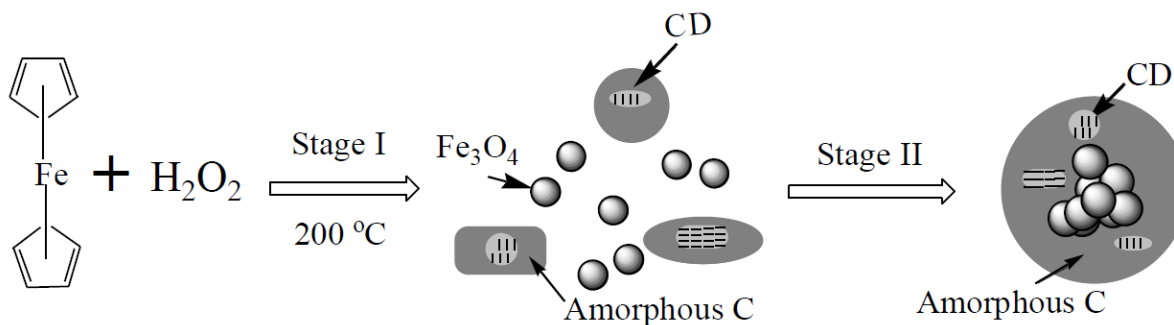


Εικόνα 4.8: Φωτογραφίες του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/ Fe_3O_4 (α) όπως παραλαμβάνεται από το αυτόκλειστο δοχείο αμέσως μετά το πέρας της διαλυτοθερμικής μεθόδου και (β) ύστερα από ξήρανση στους 60° C overnight.

Γ. Μηχανισμός Σχηματισμού

Ο μηχανισμός σχηματισμού των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/ Fe_3O_4 τα οποία συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου περιλαμβάνει περίπλοκες χημικές διαδικασίες. Ένας πιθανός μηχανισμός σχηματισμού αποτελείται από δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο, το φερροκένιο διασπάται γρήγορα προς την δημιουργία ατόμων σιδήρου και κυκλοπενταδιένης. Οι χημικοί δεσμοί C-H της κυκλοπαντε-1,3-διένης διασπώνται, γεγονός το οποίο οδηγεί στην δημιουργία ελεύθερων ριζών άνθρακα. Αυτές οι ελεύθερες ρίζες άνθρακα που δημιουργούνται μπορούν να σχηματίσουν σχετικά μεγάλα σωματίδια άνθρακα ή νανοσωματίδια άνθρακα με μη-καθορισμένες (άμορφος άνθρακας) ή καθορισμένες (C-QDs) δομές υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας αλλά και υψηλής πίεσης λόγω της παρουσίας ατμών διαλυτή (ακετόνη). Ταυτόχρονα, το O₂ που προκύπτει από την διάσπαση του H₂O₂ επιφέρει ως αποτέλεσμα την οξείδωση των ατόμων Fe και κατ' επέκταση τον σχηματισμό Fe²⁺ και οξειδίων του σιδήρου. Η παρουσία Fe²⁺ δρα ως καταλύτης στην διάσπαση του H₂O₂ προς σχηματισμό υψηλά δραστικών ελευθέρων ριζών όπως HO• και HOO•, και την δημιουργία περισσώτερου αερίου O₂ και νερού. Συνεπώς, αυτές οι εξαιρετικά δραστικές ελεύθερες ρίζες μπορούν να επιταχύνουν την οξείδωση του Fe προς σχηματισμό νανοκρυστάλλων οξειδίου του Fe καθώς και να αντιδράσουν γρήγορα με τις ελεύθερες ρίζες των σωματιδίων άνθρακα προς την δημιουργία υδροφίλων υδροξυλ- και καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των ανθρακικών υλικών. Όλες αυτές οι αντιδράσεις είναι πολύ γρήγορες, κατά το πρώτο στάδιο, στο αέριο μέσο αντίδρασης, σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Στο δεύτερο στάδιο, με την αύξηση της συγκέντρωσης, τα νανοσωματίδια οξειδίου του Fe που λαμβάνονται στο διάλυμα θα συσσωματωθούν προς μεγαλύτερες συστάδες. Στην συνέχεια, τα σωματίδια ή τα νανοσωματίδια άνθρακα με συζευγμένους διπλούς δεσμούς και επιφανειακές υδροξυλ-/καρβοξυλ-ομάδες μπορούν να προσκολληθούν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe₃O₄ μέσω χημικών δεσμών. Τα άτομα άνθρακα που εναποτίθενται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe₃O₄ έχουν υψηλή κινητικότητα και έτσι σχηματίζουν ένα στρώμα επικάλυψης στη συστάδα των νανοσωματιδίων Fe₃O₄.^{[98] [99]}



Σχήμα 4.2: Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ που συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου.^[99]

4.2.3 Παρουσίαση Δειγμάτων

Για λόγους ευκολίας του αναγνώστη, στην συγκεκριμένη υποενότητα παρατίθενται συγκεντρωτικά τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής και της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας όλων των δειγμάτων, τα οποία συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής και της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

| Κωδικός Δείγματος | Μέθοδος Σύνθεσης | |
|--|---|--|
| C-QDs/Fe₃O₄ | Υδροθερμική Μέθοδος Δύο Σταδίων | |
| | A. Σύνθεση C-QDs | B. Σύνθεση C-QDs/Fe ₃ O ₄ |
| | 3g κιτρικό οξύ 10 ml DI | C-QDs 0,2 g FeCl ₃ ·6H ₂ O, 0,08 g FeCl ₂ ·4H ₂ O 20 mL DI NaOH |
| N-doped C-QDs/Fe₃O₄ | Υδροθερμική Μέθοδος Δύο Σταδίων | |
| | A. Σύνθεση N-doped C-QDs | B. Σύνθεση N-doped C-QDs/Fe ₃ O ₄ |
| | 3g κιτρικό οξύ 3g ουρία 10 ml DI | N-doped C-QDs 0,2 g FeCl ₃ ·6H ₂ O, 0,08 g FeCl ₂ ·4H ₂ O 20 mL DI NaOH |
| C-QDs/Fe₃O₄_2,5 | Διαλυτοθερμική Μέθοδος Ενός Σταδίου | |
| | 0.2 g φερροκένιο 30 ml ακετόνη 2,5 mL H ₂ O ₂ | |
| C-QDs/Fe₃O₄_5 | Διαλυτοθερμική Μέθοδος Ενός Σταδίου | |
| | 0.2 g φερροκένιο 30 ml ακετόνη 5 mL H ₂ O ₂ | |
| C-QDs/Fe₃O₄_10 | Διαλυτοθερμική Μέθοδος Ενός Σταδίου | |
| | 0.2 g φερροκένιο 30 ml ακετόνη 10 mL H ₂ O ₂ | |

4.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού

4.3.1 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών X

A. Θεωρητικό υπόβαθρο

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον Γερμανό φυσικό Wilhelm K. Röntgen (1898). Η φασματοφωτομετρία των ακτινών X ήταν γνωστή από το 1909 από τον Charles G. Barkla, αλλά χρησιμοποιήθηκαν για τη στοιχειακή ανάλυση μετά το 1950. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (από 10-5 Å έως 100 Å). Στην πράξη από 0.1 Å έως 25 Å.

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών X (XRD) χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Το XRD λειτουργεί ακτινοβολώντας ένα υλικό με ακτίνες X και στη συνέχεια μετρώντας τις εντάσεις και τις γωνίες σκέδασης των ακτινών X που ανακλώνται από το υλικό. ^[100]

Το προς ανάλυση δείγμα θα πρέπει προηγουμένως να έχει λειοτριβηθεί προκειμένου να υπάρχει ομοιομορφία των κόκκων και να μην δημιουργούνται ανακλάσεις λόγω ασυνέχειας της επιφάνειάς του. Το τελικό φάσμα XRD, το οποίο λαμβάνεται είναι ένα διάγραμμα με χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης, οι οποίες συγκρίνονται με τις αντίστοιχες κορυφές που συναντώνται στη βιβλιογραφία και έτσι ταυτοποιείται η κρυσταλλική δομή του υλικού. Οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης καθορίζονται από τις ατομικές θέσεις εντός των πλεγματικών επιπέδων. Κατά συνέπεια, το φάσμα XRD είναι το δακτυλικό αποτύπωμα των ατομικών διατάξεων σε ένα δεδομένο υλικό. ^{[101][102]}

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα δείγματα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας XRD με σκοπό την μελέτη της κρυσταλλικής τους δομής.

B. Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα δείγματα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας XRD με σκοπό την μελέτη της κρυσταλλικής τους δομής. Πιο συγκεκριμένα, για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτινών X Bruker D8 Advance (Εικόνα 4.9), το οποίο είναι εξοπλισμένο με ακτινοβολία Cu K α , μήκους κύματος $\lambda=0,15418$ nm. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε εύρος γωνίας 2 θ : 10°–70°.

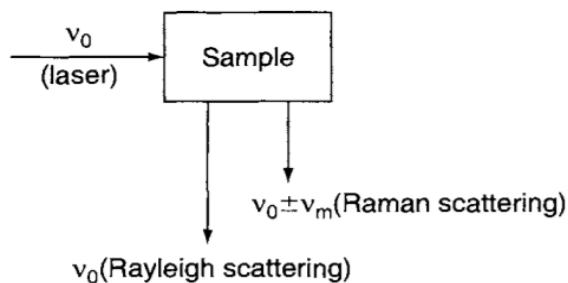


Εικόνα 4.9: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance, το οποίο βρίσκεται στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

4.3.2 Φασματοσκοπία micro-Raman

Α. Θεωρητικό υπόβαθρο

Η φασματοσκοπία Raman είναι ένας γρήγορος, μη καταστρεπτικός και υψηλής ανάλυσης τρόπος για τον χαρακτηρισμό της δομής του πλέγματος καθώς και των ηλεκτρονιακών και οπτικών ιδιοτήτων των νανοδομών άνθρακα. ^[103] Η συγκεκριμένη τεχνική χαρακτηρισμού βασίζεται στο φαινόμενο Raman, το οποίο ανακάλυψε ο Ινδός φυσικός C. V. Raman το 1928. Όπως παρατήρησε, το μήκος κύματος ενός μικρού κλάσματος της ορατής ακτινοβολίας, το οποίο σκεδάζεται από ορισμένα μόρια, διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ οι μετατοπίσεις στο μήκος κύματος εξαρτώνται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση. Πιο αναλυτικά, το προς μελέτη δείγμα ακτινοβολείται με μία ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή εγγύς υπέρυθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Έστω ότι η ακτινοβολία, η οποία προσπίπτει στο δείγμα έχει συχνότητα ν_0 . Ανάλογα με την συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας παρατηρούνται δύο είδη σκέδασης: η σκέδαση Rayleigh και η σκέδαση Raman. Η σκέδαση Rayleigh είναι ισχυρότερη καθώς δεν παρατηρούνται απώλειες ενέργειας και η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ίση με αυτή της πηγής. Η ασθενής σκέδαση Raman έχει συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_m$ (ν_m : η συχνότητα δόνησης του μορίου) και διακρίνεται σε δύο περιπτώσεις: σκέδαση Stokes ($\nu_0 - \nu_m$) και anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$).



Σχήμα 4.3: Είδη σκέδασης Rayleigh και Raman. [104]

B. Πειραματική Διαδικασία

Στην συγκεκριμένη εργασία, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της δομικής ταυτότητας των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, για τη λήψη των φασμάτων Raman των νανοϋβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman της εταιρείας Renishaw Ramanscope (Εικόνα 4.10), εξοπλισμένο με πηγή λέιζερ He/Ne μήκους κύματος 632,8 nm. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε εύρος κυματαρίθμων 180–4.000 cm^{-1} , ενώ η ένταση του λέιζερ ορίστηκε σε 1 %.



Εικόνα 4.10: Φασματόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope, το οποίο βρίσκεται στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

4.3.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier

A. Θεωρητικό υπόβαθρο

Όπως είναι γνωστό, το εύρος της περιοχής της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από 12800 cm^{-1} έως τα 10 cm^{-1} . Η περιοχή αυτή διακρίνεται στις επιμέρους φασματικές περιοχές υπέρυθρου: εγγύς υπέρυθρου (12800-4000 cm^{-1}), μέσου υπέρυθρου (4000-200 cm^{-1}) και άπω υπέρυθρου (200-10 cm^{-1}). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου FT-IR είναι μία μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής των μορίων. Το υπέρυθρο φάσμα είναι ένα μοριακό δονητικό φάσμα. Όταν τα μόρια του δείγματος εκτίθενται σε υπέρυθρη ακτινοβολία, απορροφούν επιλεκτικά την ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος που προκαλεί την αλλαγή της διπολικής ροπής τους. Κατά συνέπεια, τα επίπεδα δονητικής ενέργειας των μορίων μεταφέρονται από τη θεμελιώδη κατάσταση ενέργειας στη διεγερμένη κατάσταση. Η συχνότητα της κορυφής απορρόφησης καθορίζεται από το ενεργειακό κενό δόνησης. Ο αριθμός των κορυφών απορρόφησης σχετίζεται με τον αριθμό της ελευθερίας δόνησης του μορίου. ^[105]

B. Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος FT-IR χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δομής και για την ταυτοποίηση των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200 (Εικόνα 4.11). Μικρή ποσότητα κάθε δείγματος αναμίχθηκε με 300 mg σκόνης KBr και εν συνεχεία το μίγμα πιέστηκε σε ειδική μήτρα στα 10.000 psi προκειμένου να σχηματιστεί το προς μέτρηση δισκίο.



Εικόνα 4.11: Φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200, το οποίο βρίσκεται στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

4.3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

A. Θεωρητικό υπόβαθρο

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την επιστήμη των υλικών. Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί μια τεχνική μικροσκοπίας κατά την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας περνάει μέσω ενός πολύ λεπτού δείγματος και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ατόμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρατήρηση χαρακτηριστικών όπως η μορφολογία και η κρυσταλλική δομή. Μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί χημική ανάλυση, όταν το μικροσκόπιο είναι κατάλληλα εξοπλισμένο για EDS ανάλυση.

Το TEM διαθέτει υψηλή ανάλυση έως 0,1-0,2 nm που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη νανοϋλικών. Αυτή η υψηλή ανάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για παράδειγμα, για την ανάλυση της ποιότητας, του σχήματος, του μεγέθους και της πυκνότητας των κβαντικών φρεατίων, σωληνίων και τελειών. Στην πραγματικότητα, το TEM παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον χαρακτηρισμό των C-QDs. ^[106]

Ένα σημαντικό μειονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι ότι μετράει μόνο σε μία μικρή περιοχή του δείγματος, η οποία δεν σημαίνει απαραίτητα ότι είναι αντιπροσωπευτική για όλο το δείγμα. Για το λόγο αυτό προτείνεται η μέθοδος αυτή να χρησιμοποιείται συνδυαστικά με άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού προκειμένου να πιστοποιηθεί η ταυτότητα του δείγματος.

B. Πειραματική Διαδικασία

Η μορφολογία των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ μελετήθηκε μέσω της μικροσκοπίας TEM. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο FEI Talos F200X S/TEM, το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.12.



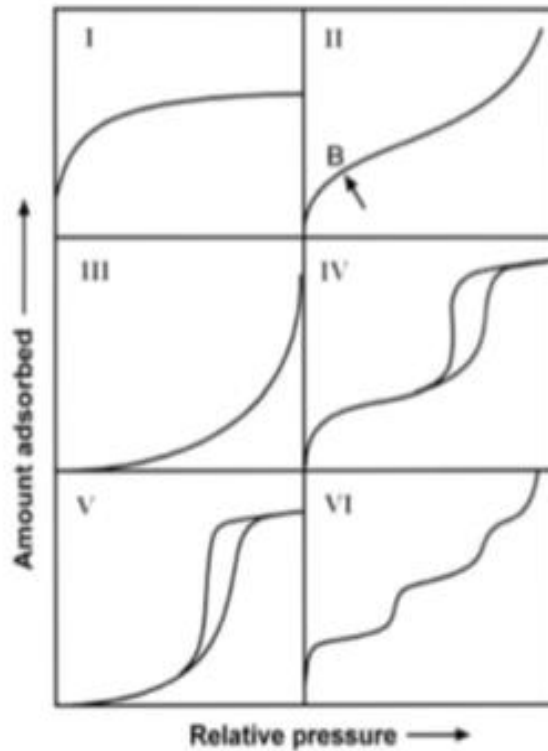
Εικόνα 4.12: Talos F200X TEM, το οποίο βρίσκεται στο The Pennsylvania State University, στις Η.Π.Α.

4.3.5 Ποροσιμετρία Αζώτου

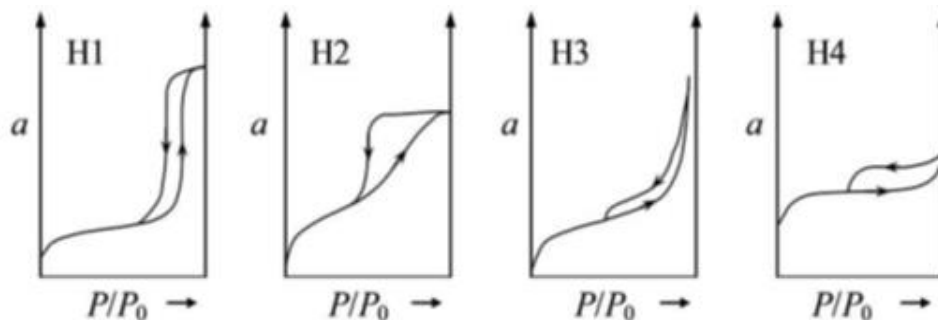
Α. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Γενικά, ως πορώδες υλικό ορίζεται, κατά IUPAC, ένα στερεό το οποίο διαθέτει πόρους, δηλαδή κανάλια ή διάκενα τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος. Με βάση την διάμετρο (d) των πόρων, τα πορώδη υλικά ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες: στα μικροπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων $d < 2$ nm, στα μεσοπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων 2 nm $< d < 50$ nm και στα μακροπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων $d > 50$ nm. Τα χαρακτηριστικά των πορώδων υλικών μελετώνται μέσω των ισόθερων ρόφησης-εκρόφησης ενός χημικά αδρανούς αερίου (όπως N_2 , Ar, Kr), οι οποίες λαμβάνονται μέσω της τεχνικής της ποροσιμετρίας. Η ποροσιμετρία αποτελεί την πιο διαδεδομένη μη καταστροφική τεχνική χαρακτηρισμού πορώδων υλικών. Ανάλογα με το είδος των πορώδων υλικών, οι ισόθερες ρόφησης-εκρόφησης ταξινομούνται (κατά IUPAC) σε έξι τύπους, οι οποίοι παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4 ^[107].

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η εμφάνιση βρόχου υστέρησης στηρίζεται στον διαφορετικό μηχανισμό πλήρωσης και εκκένωσης των πόρων ^[107]. Το σχήμα των βρόχων υστέρησης είναι διαφορετικό από υλικό σε υλικό και είναι ενδεικτικό του τύπου των πόρων του υλικού ^[108]. Έτσι, οι βρόχοι υστέρησης ταξινομούνται (κατά IUPAC) σε τέσσερις κύριες κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5.



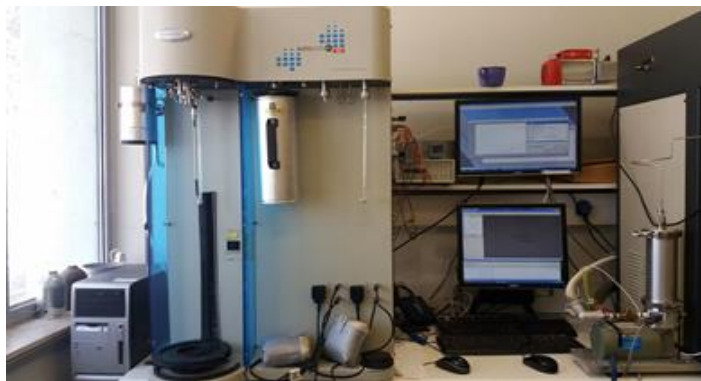
Σχήμα 4.4: Ταξινόμηση ισόθερμων ρόφησης-εκρόφησης αερίων κατά IUPAC. ^[107]



Σχήμα 4.5: Κατηγορίες βρόχων υστέρησης κατά IUPAC. ^[108]

B. Πειραματική Διαδικασία

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ διεξήχθη σε θερμοκρασία 77 K χρησιμοποιώντας την συσκευή ποροσιμετρίας N₂ Autosorb-ASiQ (Εικόνα 4.13) της εταιρείας Quantachrome. Πριν την έναρξη της διαδικασίας ποσότητα ~ 20 mg κάθε δείγματος απασφράχθηκε υπό ροή He/N₂ για 12 h στους 100 °C, παρουσία υψηλού κενού (10⁻⁶ mbar), με σκοπό τον καθαρισμό της επιφάνειας από τυχόν προσροφημένα αέρια, υγρασία ή μόρια διαλύτη. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET).

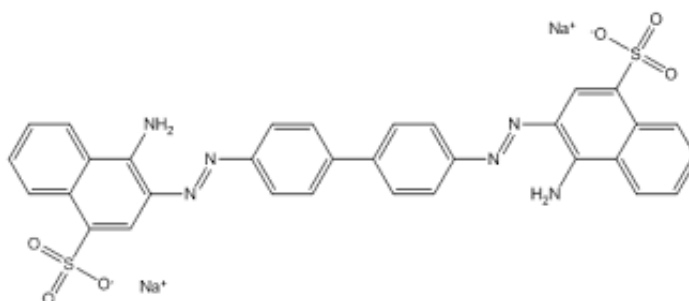


Εικόνα 4.13: Συσκευή ποροσιμετρίας N₂ Autosorb ASiQ της εταιρείας Quantachrome, η οποία βρίσκεται στο εργαστήριο HYSORB Lab του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος».

4.4 Μελέτη Προσοροφητικής Ικανότητας

4.4.1 Εισαγωγή

Ύστερα από την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των νανοϋβριδικών υλικών ακολουθεί η μελέτη της ικανότητάς τους στην προσρόφηση της οργανικής χρωστικής Congo Red (CR).



Σχήμα 4.6: Χημική δομή της χρωστικής Congo Red. ^[109]



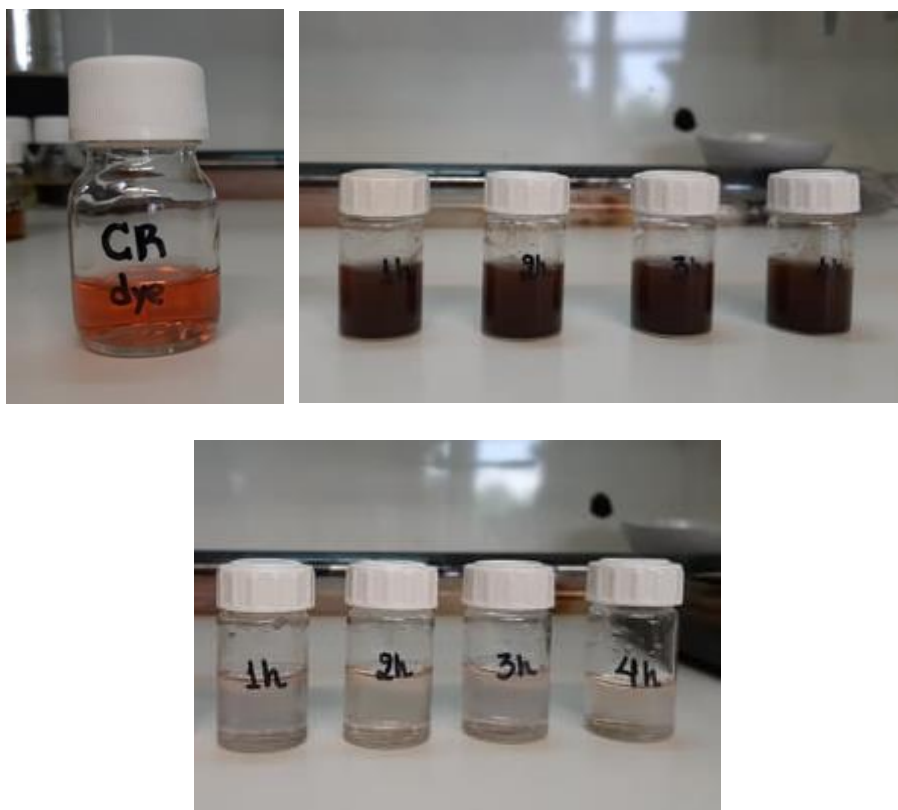
Εικόνα 4.14: Congo Red υπό μορφή σκόνης. ^[109]

Η συγκεκριμένη χρωστική χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανίες όπως η κλωστοϋφαντουργία, η βιομηχανία πολυμερών, η βιομηχανία χρωμάτων, κλπ. Πρόκειται για μια ανιονική βαφή με βάση

τη βενζιδίνη που μπορεί να προκαλέσει αλλεργικές αντιδράσεις και μπορεί να μεταβολιστεί σε βενζιδίνη, που είναι ένα καρκινογόνο προϊόν. Εκτός από τις καρκινογενέσεις, που είναι σημαντικός κίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου έχει αποδειχθεί πως προκαλεί τεράστιες καταστροφές στο φυσικό περιβάλλον. Λόγω της υψηλής δομικής σταθερότητάς του, είναι αρκετά ανθεκτικό στη βιοαποικοδόμηση και έτσι παραμένει ως ρύπος στο υδάτινο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Κατά συνέπεια, η απομάκρυνσή του είναι επιτακτική ανάγκη. ^[109]

4.4.2 Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά, προετοιμάστηκε ένα υδατικό διάλυμα Congo Red (0.1 % w/v). Από το παραπάνω διάλυμα λαμβάνεται 1 mL και ακολουθεί αραίωση αυτού έως 50 mL. Έπειτα, 10 mg από τα νανοϋβριδικά υλικά N-doped C-QDs/Fe₃O₄, C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5, C-QDs/Fe₃O₄_10 διασπείρονται σε 10 mL του παραπάνω υδατικού διαλύματος Congo Red (1/50). Η ικανότητα προσρόφησης των δειγμάτων μελετήθηκε για τα εξής χρονικά διαστήματα: 1h, 2h, 3h και 4h, χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Varian Cary 50, το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.15.



Εικόνα 4.14: Τυπικές εικόνες των πειραμάτων για τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων. Το αρχικό διάλυμα Congo Red πριν και μετά την προσθήκη νανοϋβριδικού υλικού (πάνω) και το τελικό διάλυμα Congo Red μετά την απομάκρυνση του νανοϋβριδικού υλικού με εφαρμογή εξωτερικού μαγνήτη (κάτω).



Εικόνα 4.15: Φασματοφωτόμετρο UV-Vis Varian Cary 50, το οποίο βρίσκεται στην Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

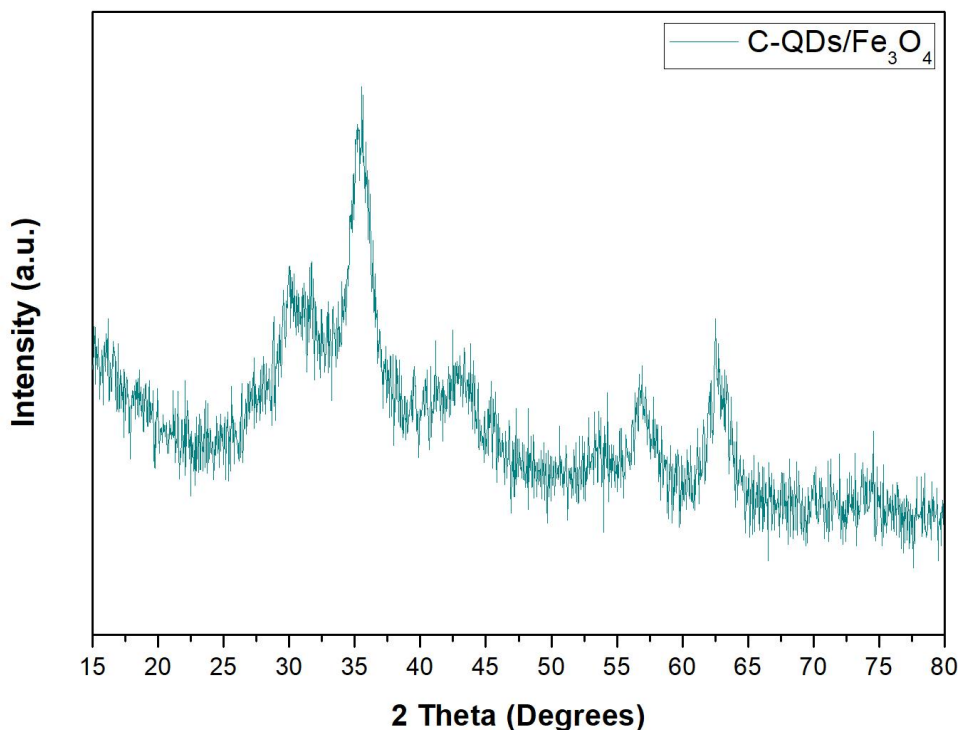
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.1 Αποτελέσματα XRD

5.1.1 Δείγματα C-QDs/Fe₃O₄ (Υδροθερμική Μέθοδος)

Στην συγκεκριμένη υποενότητα παρατίθενται τα φάσματα XRD των δειγμάτων, τα οποία παρήχθησαν μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας. Υπενθυμίζεται ότι προέρχονται από μία διαδικασία σύνθεσης δύο σταδίων, όπου στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η προετοιμασία των C-QDs ή N-doped C-QDs και εν συνεχεία ακολουθεί ο συνδυασμός τους με τα νανοσωματίδια Fe₃O₄.

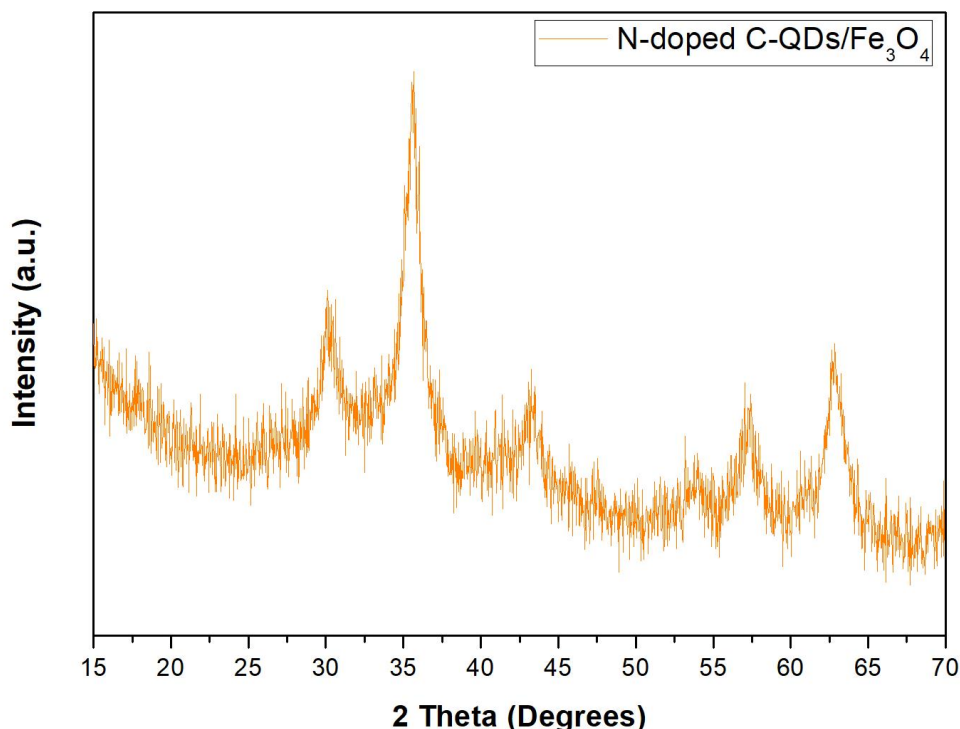
Αρχικά, στο Σχήμα 5.1 παρατίθεται το φάσμα XRD του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/Fe₃O₄, το οποίο συντέθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Οι κορυφές περίθλασης που παρατηρούνται σε τιμές 2θ: 29.93°, 35.63°, 42.58°, 54.27°, 56.89°, 62.57°, 74.69°, 78.33° αντιστοιχούν, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του μαγνητίτη (220), (311), (400), (110), (422), (511), (440), (620), (533), αντίστοιχα.^[110]



Σχήμα 5.1: Φάσμα XRD του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 5.2 παρατίθεται το φάσμα XRD του νανοϋβριδικού υλικού N-doped C-QDs/Fe₃O₄, το οποίο συντέθηκε, επίσης, μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Όπως παρατηρείται, παρουσιάζονται οι κορυφές περίθλασης σε τιμές 2θ ίσες με: 18.58°, 30.16°, 35.79°, 36.03°, 43.34°,

53.16°, 57.09°, 62.80°, 66.18° οι οποίες, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αποδίδονται στα εξής κρυσταλλογραφικά επίπεδα του μαγνητίτη: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (530).^[11]



Σχήμα 5.2: Φάσμα XRD του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω φάσματα XRD φαίνεται ότι η δομή που παρουσιάζουν τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ είναι ημι-κρυσταλλική. Ωστόσο, στην περίπτωση του N-doped C-QDs/Fe₃O₄ η κρυσταλλικότητα είναι βελτιωμένη, σε σχέση με το C-QDs/Fe₃O₄. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στη νόθευση των C-QDs με άζωτο, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία ενός μεγαλύτερου αριθμού λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά τους. Κατά συνέπεια, αυξάνεται ο αριθμός των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των C-QDs και των νανοσωματιδίων Fe₃O₄, οδηγώντας σε μία ομοιόμορφη κατανομή των N-doped C-QDs στην επιφάνεια του μαγνητίτη, σε σύγκριση με τις C-QDs.

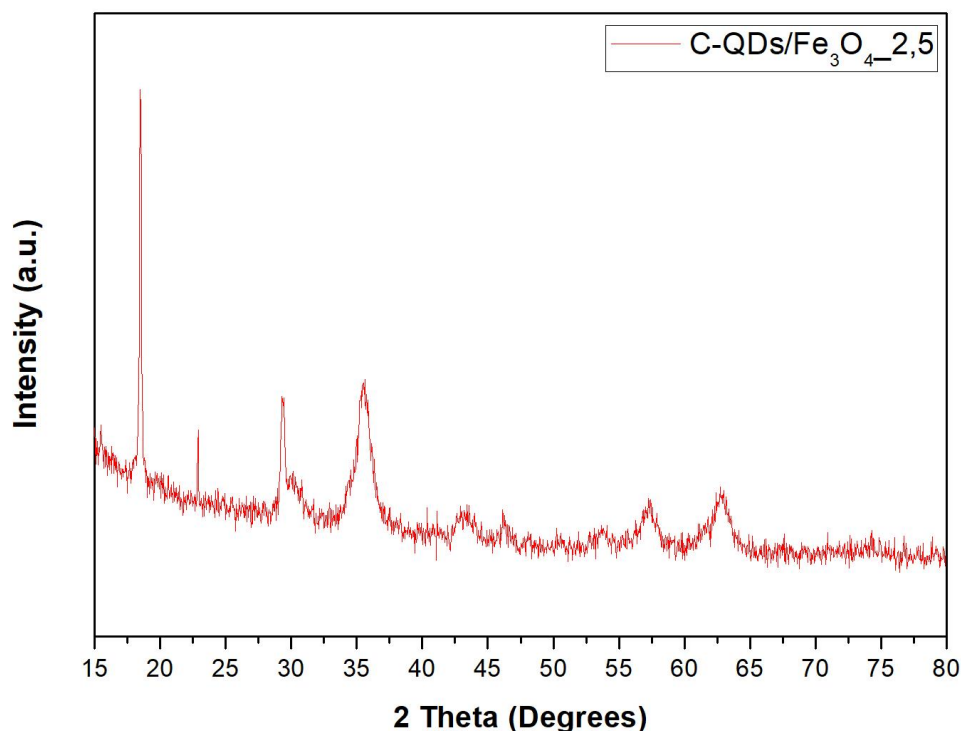
Επιπλέον, η παρουσία κορυφών περίθλασης μεγάλου εύρους στα παραπάνω φάσματα XRD, όπως αυτές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (311), (511) και (400) του μαγνητίτη υποδεικνύει την ύπαρξη μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων.

Τέλος, η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής περίθλασης των C-QDs και των N-doped C-QDs και από τα δύο φάσματα XRD πιθανόν οφείλεται στο μικρό τους μέγεθος, αλλά και στην τυχαία εναπόθεσή τους στα νανοσωματίδια Fe₃O₄ κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ένα φάσμα XRD των C-QDs εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης σε $2\theta = 20^\circ$.^[112]

5.1.2 Δείγματα C-QDs/Fe₃O₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος)

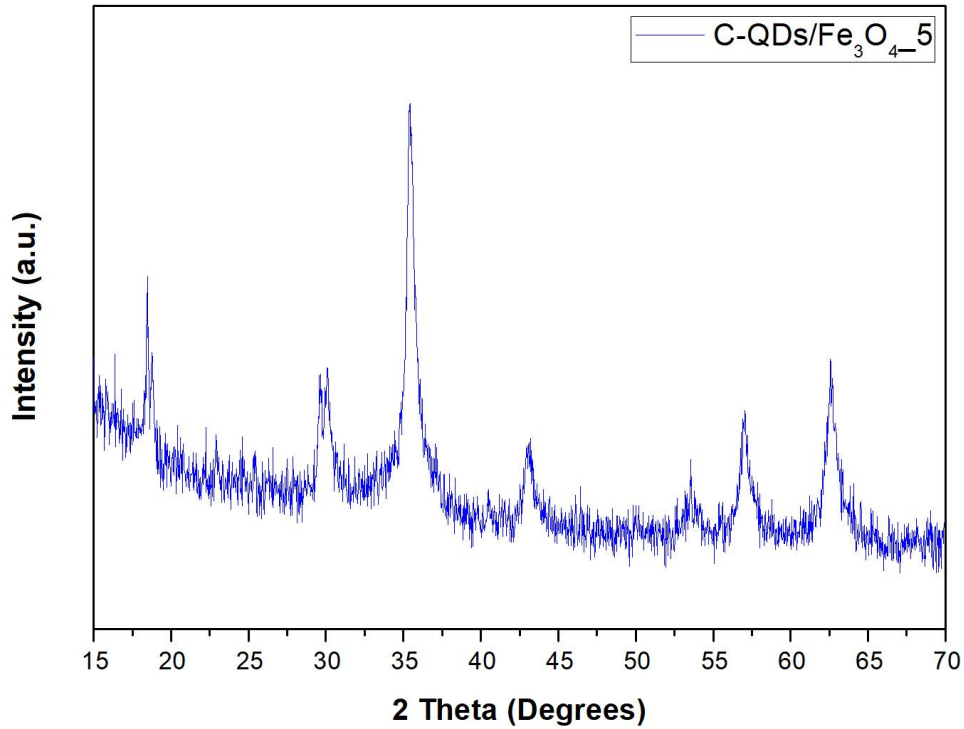
Στην παρούσα υποενότητα παρατίθενται τα φάσματα XRD των δειγμάτων C-QDs/Fe₃O₄, τα οποία παρήχθησαν μέσω της διαλυτοθερμικής επεξεργασίας. Υπενθυμίζεται ότι πρόκειται για μία διαδικασία σύνθεσης ενός σταδίου, όπου μελετάται η επίδραση της ποσότητας της πρόδρομης ένωσης H₂O₂ στα τελικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νανοϋβριδικού υλικού.

Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται το φάσμα XRD του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/Fe₃O₄_2,5, το οποίο παρουσιάζει κορυφές περίθλασης σε γωνίες 2θ: 29,49°, 35,62°, 43,44°, 46,13°, 53,69°, 57,24° και 62,71°. Οι συγκεκριμένες κορυφές αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (220), (311), (222), (400), (422), (511) και (440) των νανοσωματιδίων μαγνητίτη. Επιπλέον, οι κορυφές περίθλασης που παρατηρούνται σε τιμές 2θ ίσες με 18,48° και 22,90° οφείλονται στην παρουσία φερροκενίου που δεν έχει αντιδράσει.

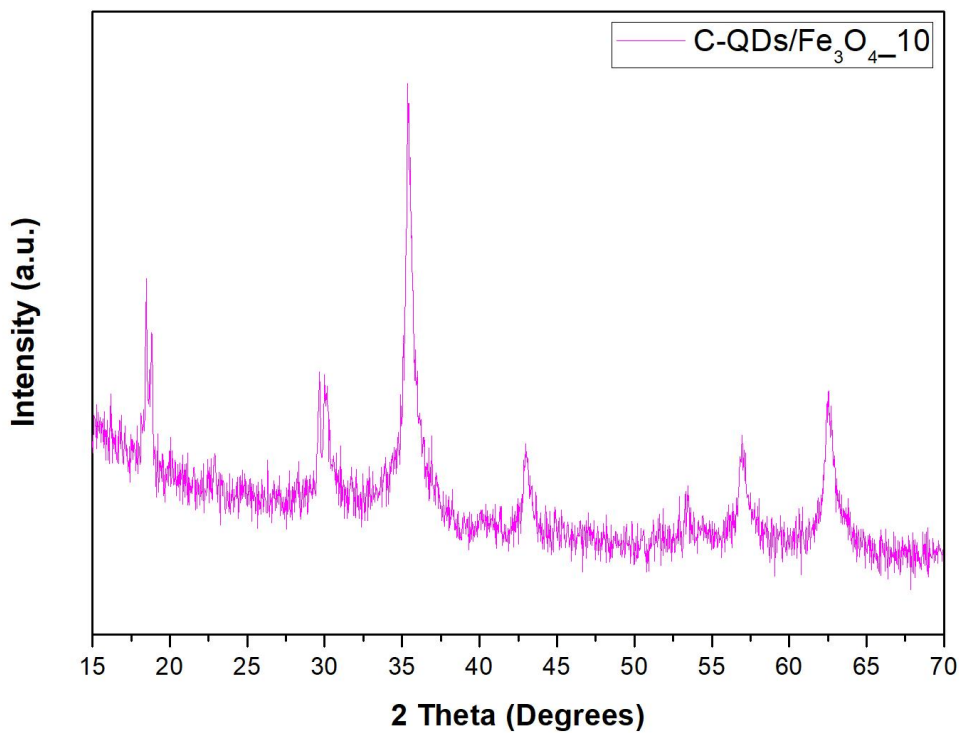


Σχήμα 5.3: Φάσμα XRD του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_2,5.

Εν συνεχεία, στο Σχήμα 5.4 και στο Σχήμα 5.5 ακολουθούν τα φάσματα XRD των δειγμάτων C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρούνται κορυφές περίθλασης σε τιμές 2θ: 29,67°, 35,38°, 42,96°, 53,44°, 56,95° καθώς και 62,53°, οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (220), (311), (222), (422), (511), (440) των νανοσωματιδίων Fe₃O₄. Επιπρόσθετα, η κορυφή που παρατηρείται σε 2θ = 18,48° οφείλεται στην παρουσία φερροκενίου που δεν έχει αντιδράσει.



Σχήμα 5.4: Φάσμα XRD του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_5.



Σχήμα 5.5: Φάσμα XRD του δείγματος C-QDs/ Fe₃O₄_10.

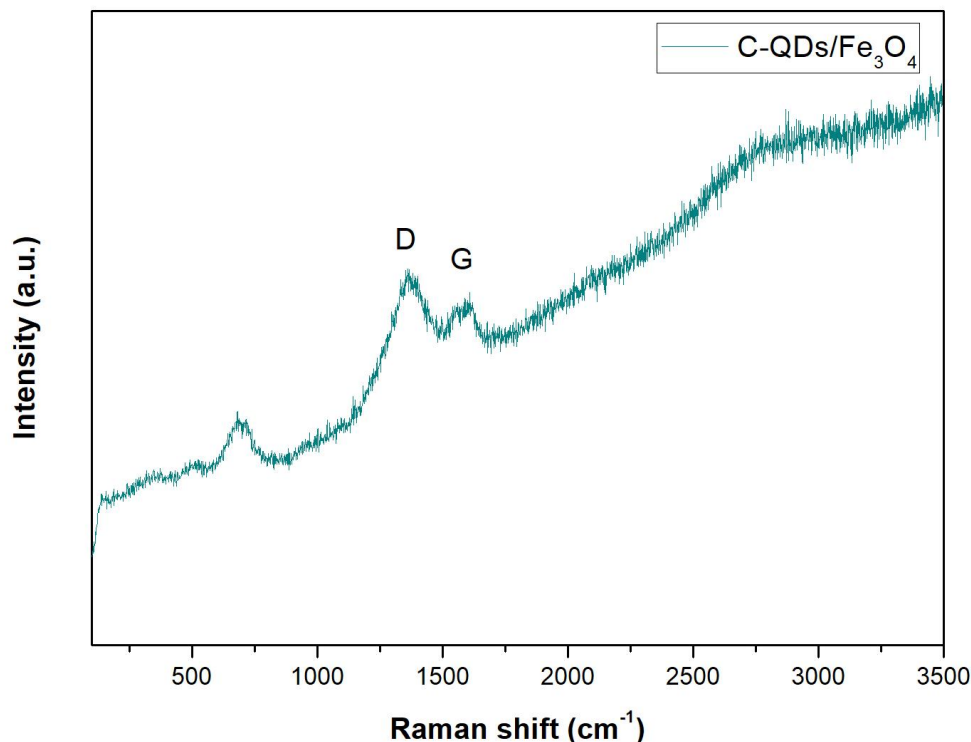
Συγκρίνοντας τα φάσματα XRD των C-QDs/ Fe₃O₄_2,5, C-QDs/ Fe₃O₄_5 και C-QDs/ Fe₃O₄_10 διαπιστώνεται ότι τα δύο τελευταία παρουσιάζουν αυξημένη κρυσταλλικότητα, σε σχέση με το

πρώτο. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης H_2O_2 φαίνεται να επιδρά στην κρυσταλλική δομή του νανοϋβριδικού υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της ποσότητας H_2O_2 οδηγεί σε αυξημένη κρυσταλλικότητα.

5.2 Αποτελέσματα micro-Raman

5.2.1 Δείγματα C-QDs/ Fe_3O_4 (Υδροθερμική Μέθοδος)

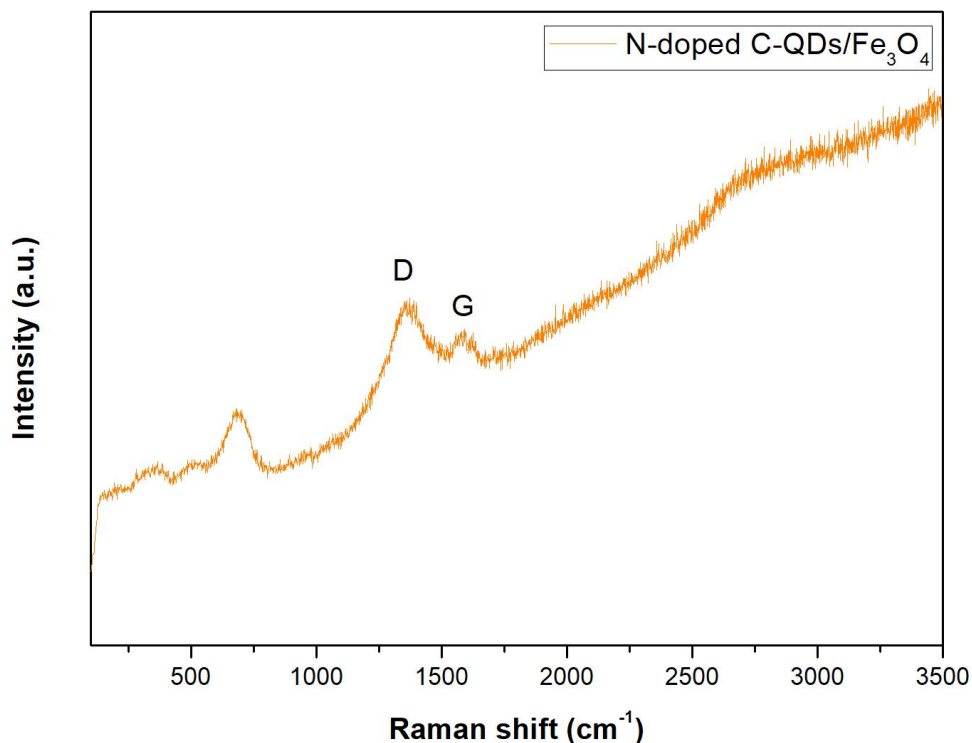
Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/ Fe_3O_4 . Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G παρουσιάζονται σε τιμές κυματαρίθμων 1363 cm^{-1} και 1589 cm^{-1} , αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες κορυφές, όπως είναι γνωστό, εμφανίζονται σε όλα τα νανοϋλικά άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν sp^2 και sp^3 υβριδισμούς. Ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών (I_D/I_G) υποδηλώνει το ποσοστό των ατελειών και των παραμορφώσεων στο sp^2 πλέγμα. Ο λόγος αυτός αυξάνει αναλογικά με τον αριθμό των ατελειών στο πλέγμα του υλικού. Στην περίπτωση του φάσματος Raman του C-QDs/ Fe_3O_4 , ο λόγος I_D/I_G είναι ίσος με 1,07. Επιπλέον, στο συγκεκριμένο φάσμα παρατηρείται η εμφάνιση κορυφών στην περιοχή κάτω των 1000 cm^{-1} . Η παρουσία αυτών των κορυφών αποδίδεται στην παρουσία νανοσωματιδίων Fe_3O_4 στο δείγμα.



Σχήμα 5.6: Φάσμα Raman του δείγματος C-QDs/ Fe_3O_4 .

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του νανοϋβριδικού υλικού N-doped C-QDs/ Fe_3O_4 . Ομοίως, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G σε τιμές

κυματαρίθμων 1371 cm^{-1} και 1590 cm^{-1} , αντίστοιχα. Ο λόγος I_D/I_G , στην περίπτωση αυτή, είναι ίσος με 1,11. Επιπρόσθετα, η εμφάνιση των κορυφών σε τιμές κυματαρίθμων μικρότερες των 1000 cm^{-1} οφείλεται στα νανοσωματίδια Fe_3O_4 .



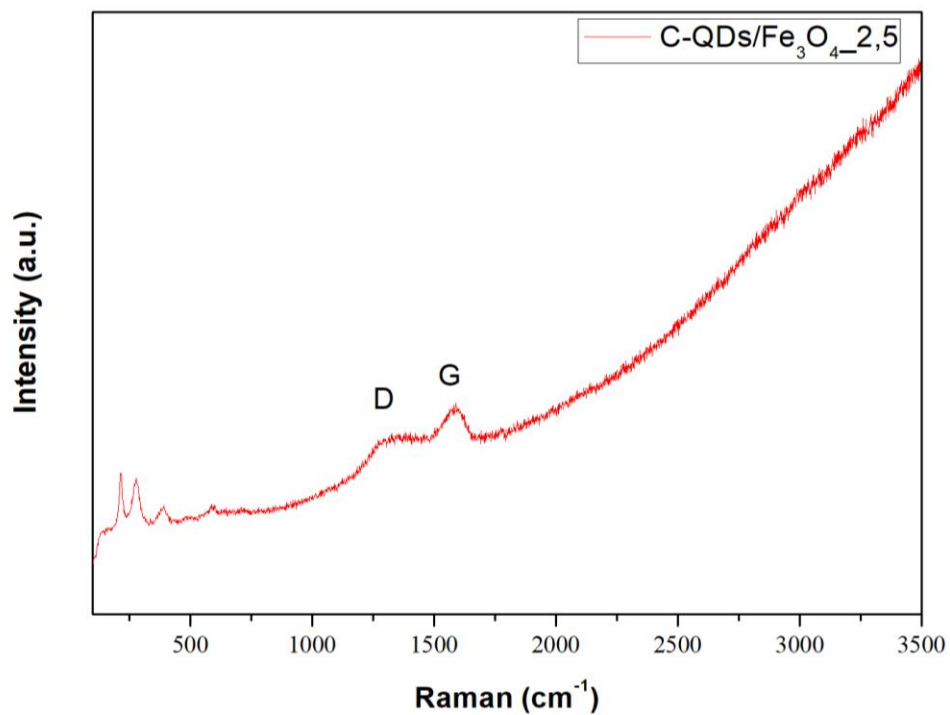
Σχήμα 5.7: Φάσμα Raman του δείγματος N-doped C-QDs/ Fe_3O_4 .

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα Raman παρατηρείται ότι ο λόγος των εντάσεων των κορυφών I_D/I_G παρουσιάζει μικρή αύξηση στο δείγμα N-doped C-QDs/ Fe_3O_4 , σε σχέση με το δείγμα C-QDs/ Fe_3O_4 . Το γεγονός αυτό πιθανόν αποδίδεται στη νόθευση των C-QDs με άζωτο, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών στο sp^2 ανθρακικό δίκτυο. Παρ' όλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G, οι οποίες επιβεβαιώνουν την παρουσία των κβαντικών τελειών άνθρακα, αλλά και οι κορυφές που αντιστοιχούν στα μαγνητικά νανοσωματίδια.

5.2.2 Δείγματα C-QDs/ Fe_3O_4 (Διαλυτοθερμική Μέθοδος)

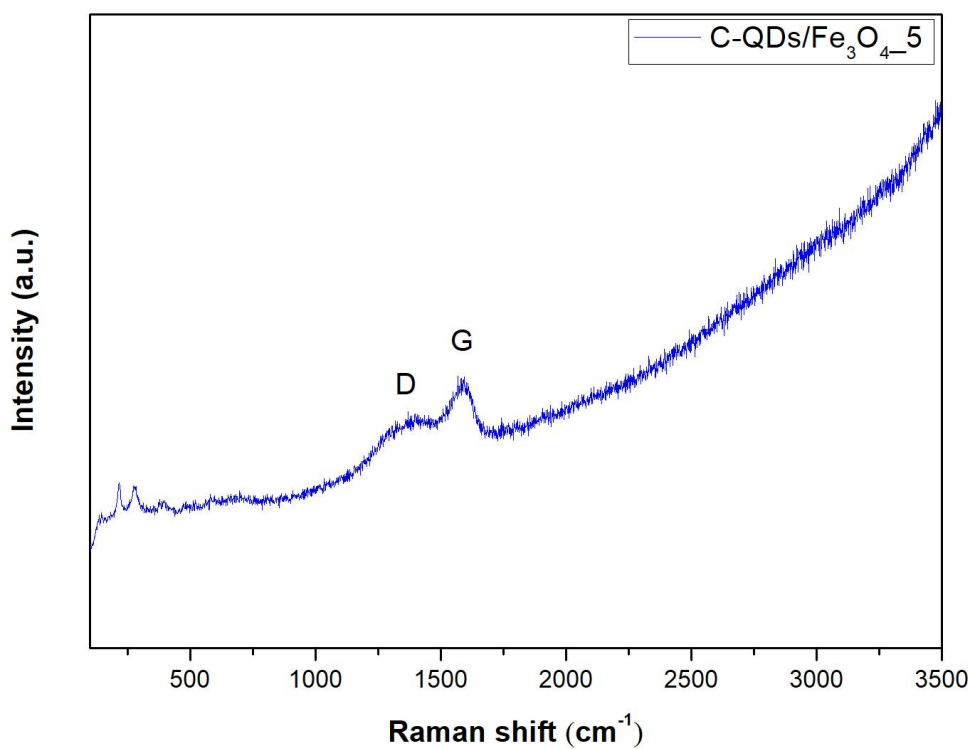
Στην συγκεκριμένη υποενοότητα παρατίθενται τα φάσματα Raman των δειγμάτων C-QDs/ Fe_3O_4 , τα οποία παρήχθησαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες της πρόδρομης ένωσης H_2O_2 .

Πιο αναλυτικά, στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του νανοϋβριδικού υλικού C-QDs/ Fe_3O_4 _2,5. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι κορυφές D και G, εμφανίζονται στα 1330 cm^{-1} και 1588 cm^{-1} , αντίστοιχα, ενώ ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών είναι ίσος με 0,82. Επιπλέον, οι κορυφές στην περιοχή κάτω των 1000 cm^{-1} αποδίδονται στην παρουσία Fe_3O_4 .

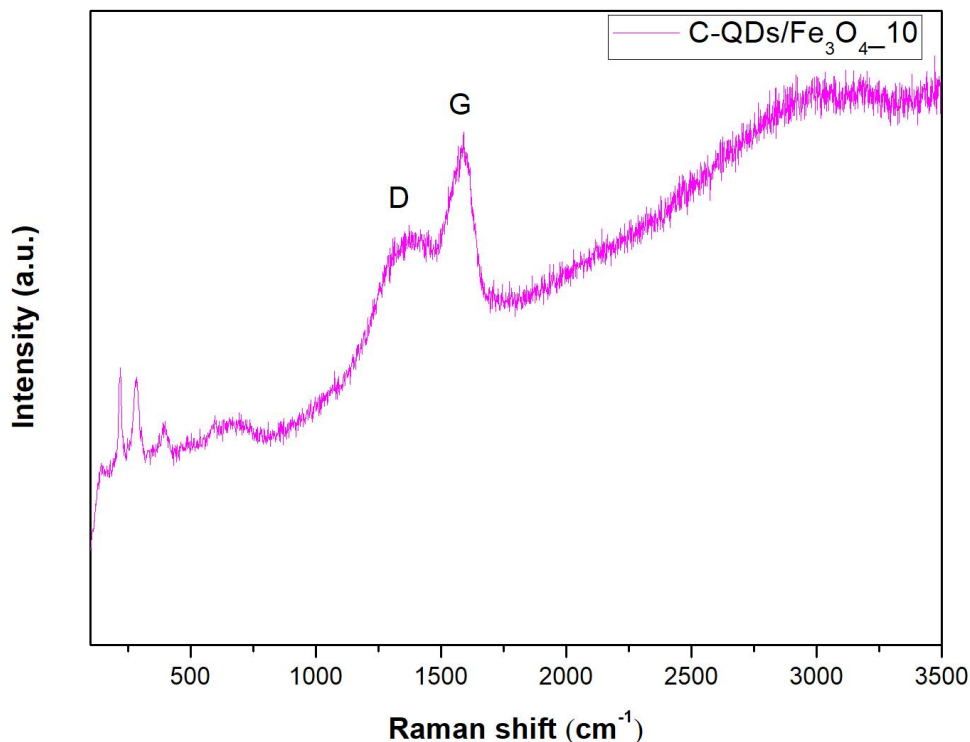


Σχήμα 5.8: Φάσμα Raman του δείγματος C-QDs/ Fe₃O_{4_2,5}.

Ομοίως, στο Σχήμα 5.9 και στο Σχήμα 5.10 μπορούν να παρατηρηθούν τα φάσματα Raman των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/ Fe₃O_{4_5} και C-QDs/ Fe₃O_{4_10}, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.9: Φάσμα Raman του δείγματος C-QDs/Fe₃O_{4_5}.



Σχήμα 5.10: Φάσμα Raman του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_10.

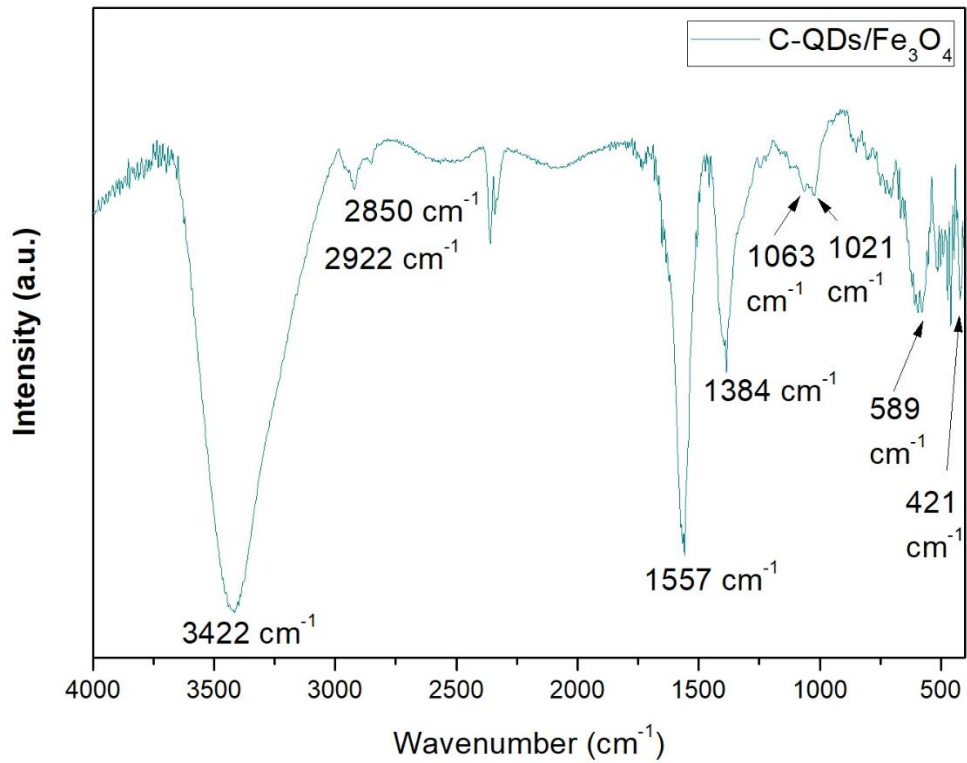
Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο φάσμα Raman του δείγματος C-QDs/ Fe₃O₄_5, οι κορυφές στα 1368 cm⁻¹ και στα 1593 cm⁻¹ οφείλονται στις D και G κορυφές, αντίστοιχα. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G είναι ίσος με 0,81. Η εμφάνιση κορυφών σε τιμές κυματαρίθμων κάτω των 1000 cm⁻¹ οφείλεται στην παρουσία νανοσωματιδίων Fe₃O₄. Αντίστοιχα, στο φάσμα Raman του δείγματος C-QDs/ Fe₃O₄_10 οι κορυφές D και G παρατηρούνται στα 1373 cm⁻¹ και 1592 cm⁻¹, αντίστοιχα, ενώ ο μεταξύ τους λόγος είναι ίσος με 0,80. Ομοίως, η εμφάνιση κορυφών σε τιμές κυματαρίθμων μικρότερες των 1000 cm⁻¹ αποδίδεται στα νανοσωματίδια Fe₃O₄.

5.3 Αποτελέσματα FT-IR

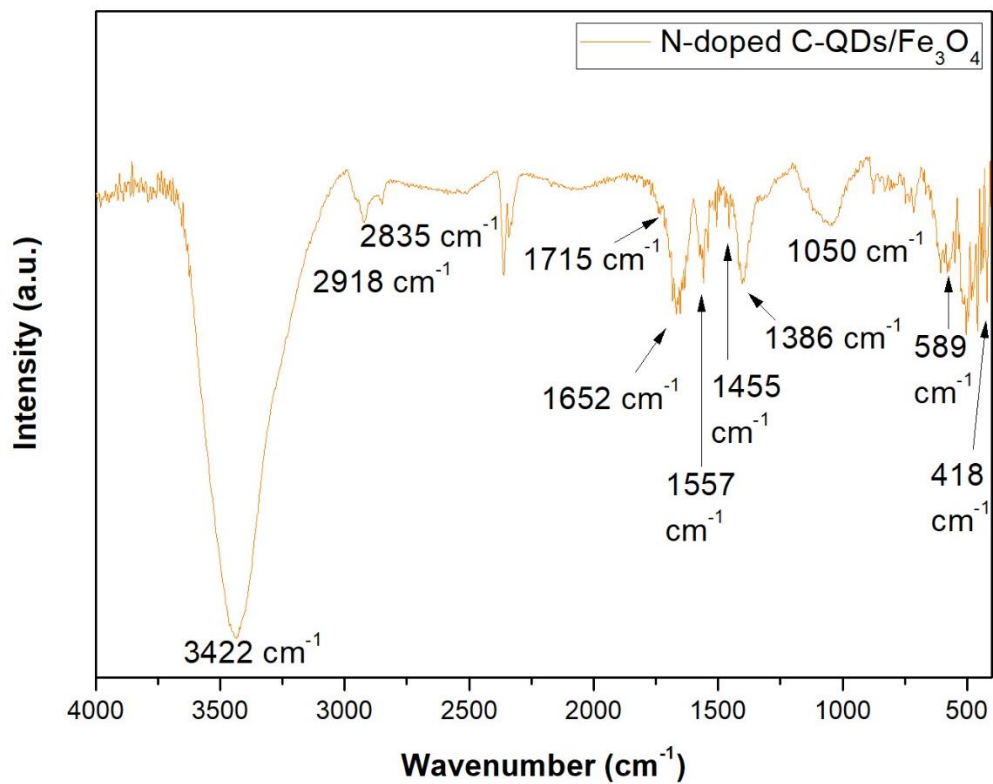
5.3.1 Δείγματα C-QDs/Fe₃O₄ (Υδροθερμική Μέθοδος)

Στην συγκεκριμένη υποενότητα παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των νανοϋβριδικών υλικών που παρήχθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου δύο σταδίων και λαμβάνει χώρα η σύγκριση αυτών με την αντίστοιχη βιβλιογραφία με σκοπό την ταυτοποίηση.

Αρχικά, στο Σχήμα 5.11 παρατίθεται το φάσμα FT-IR του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄ και στο Σχήμα 5.12 το φάσμα FT-IR του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄.



Σχήμα 5.11: Φάσμα FT-IR του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄.



Σχήμα 5.12: Φάσμα FT-IR του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 5.11, οι κορυφές που εμφανίζονται σε τιμές 578 cm^{-1} και 419 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ και $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ του κρυσταλλικού πλέγματος των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 . Επιπλέον, οι κορυφές που παρατηρούνται στα 1557 cm^{-1} και 1384 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ των C-QDs και των δεσμών C-O , αντίστοιχα. Η εμφάνιση της κορυφής στα 3422 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της παρουσίας υδροξυλομάδων στο υλικό, ενώ η εμφάνιση μίας διπλής κορυφής σε τιμές κυματαρίθμων 1063 cm^{-1} και 1021 cm^{-1} είναι αποτέλεσμα συμμετρικής και αντισυμμετρικής δόνησης τάσης του δεσμού C-O-C των C-QDs, αντίστοιχα. Τέλος, οι κορυφές στα 2922 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των $\text{sp}^2\text{ C-H}$ και $\text{sp}^3\text{ C-H}$.

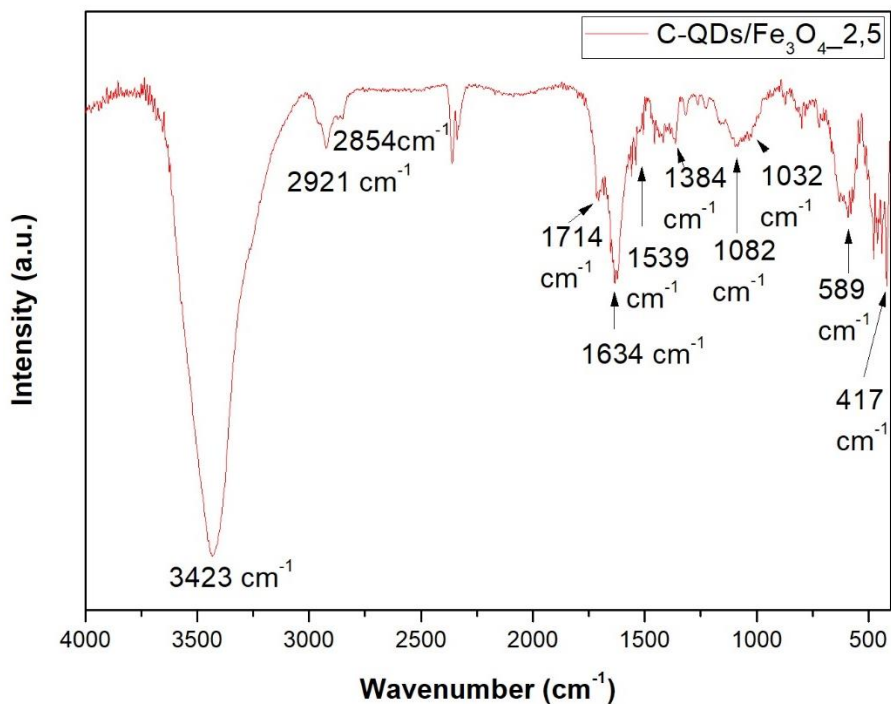
Ομοίως, στο Σχήμα 5.12 παρατηρούνται οι κορυφές που οφείλονται στη δόνηση τάσης των δεσμών $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ και $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ του κρυσταλλικού πλέγματος των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 σε τιμές 589 cm^{-1} και 418 cm^{-1} , αντίστοιχα. Η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στους δεσμούς $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ σε υψηλότερες τιμές κυματαρίθμων σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή στο δείγμα C-QDs/ Fe_3O_4 πιθανόν οφείλεται στην επίδραση του χημικού περιβάλλοντος. Επιπλέον, στο συγκεκριμένο φάσμα FT-IR παρατηρείται η εμφάνιση δύο νέων κορυφών σε τιμές 1652 cm^{-1} και 1455 cm^{-1} , οι οποίες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποδίδονται στη δόνηση κάμψης των υδροξυλομάδων του Fe_3O_4 και στη δόνηση τάσης των δεσμών C-N που προέρχονται από τις N-doped C-QDs. Χαρακτηριστική των N-doped C-QDs είναι, επιπλέον, η κορυφή στα 1557 cm^{-1} καθώς αντιστοιχεί στην παρουσία των δεσμών $\text{C}=\text{C}$. Τέλος, η κορυφή στα 1715 cm^{-1} είναι αποτέλεσμα των δεσμών $\text{C}=\text{O}$, ενώ οι κορυφές στα 3422 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} και 2835 cm^{-1} αποδίδονται, όπως προαναφέρθηκε, στην παρουσία υδροξυλομάδων, δεσμών C-H sp^2 και sp^3 , αντίστοιχα.

5.3.2 Δείγματα C-QDs/ Fe_3O_4 (Διαλυτοθερμική Μέθοδος)

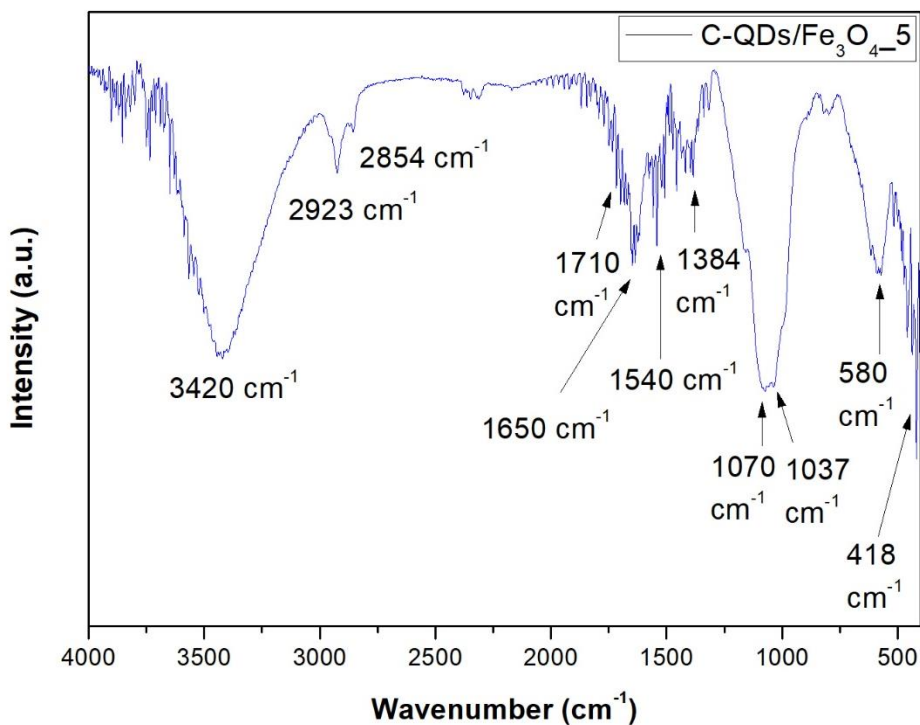
Ακολουθεί η μελέτη, μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR, των νανοϋβριδικών υλικών που παρήχθησαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων C-QDs/ Fe_3O_4 _2,5, C-QDs/ Fe_3O_4 _5 και C-QDs/ Fe_3O_4 _10 παρουσιάζουν κοινές κορυφές (με μικρές αποκλίσεις), η ανάλυση των οποίων πραγματοποιείται ακολούθως.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 5.14, η κορυφή στα 1540 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των C-QDs και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{C}$, ενώ η εμφάνιση μίας ευρείας κορυφής στα 3419 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία υδροξυλομάδων στο υλικό. Επίσης, οι κορυφές που παρατηρούνται σε τιμές κυματαρίθμων 1710 cm^{-1} και 1383 cm^{-1} αποδίδονται στην παρουσία δεσμών $\text{C}=\text{O}$ και C-O , αντίστοιχα. Η εμφάνιση μίας διπλής κορυφής σε τιμές κυματαρίθμων 1070 cm^{-1} και 1037 cm^{-1} είναι αποτέλεσμα της συμμετρικής και αντισυμμετρικής δόνησης τάσης του δεσμού C-O-C καθώς και της δόνησης τάσης του C-OH , των C-QDs, αντίστοιχα. Οι κορυφές στα 2923 cm^{-1} και 2854 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των $\text{sp}^2\text{ C-H}$ και $\text{sp}^3\text{ C-H}$, αντίστοιχα. Τέλος, η παρατήρηση της κορυφής στα 579 cm^{-1} επιβεβαιώνει τον σχηματισμό νανοσωματιδίων Fe_3O_4 καθώς είναι χαρακτηριστική της δόνησης του δεσμού Fe-O στο κρυσταλλικό πλέγμα του Fe_3O_4 ,

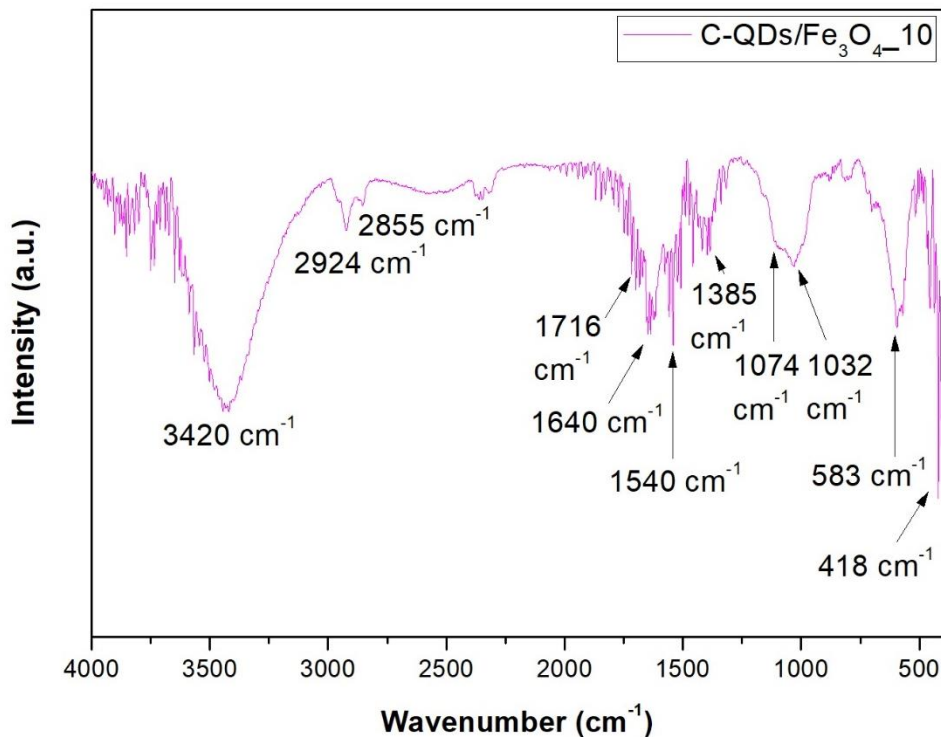
ενώ αυτή στα 1650 cm^{-1} αποδίδεται, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στη δόνηση κάμψης των -OH του μαγνητίτη. [112][113][114]



Σχήμα 5.13: Φάσμα FT-IR του δείγματος C-QDs/ Fe₃O_{4_2,5}.



Σχήμα 5.14: Φάσμα FT-IR του δείγματος C-QDs/ Fe₃O_{4_5}.

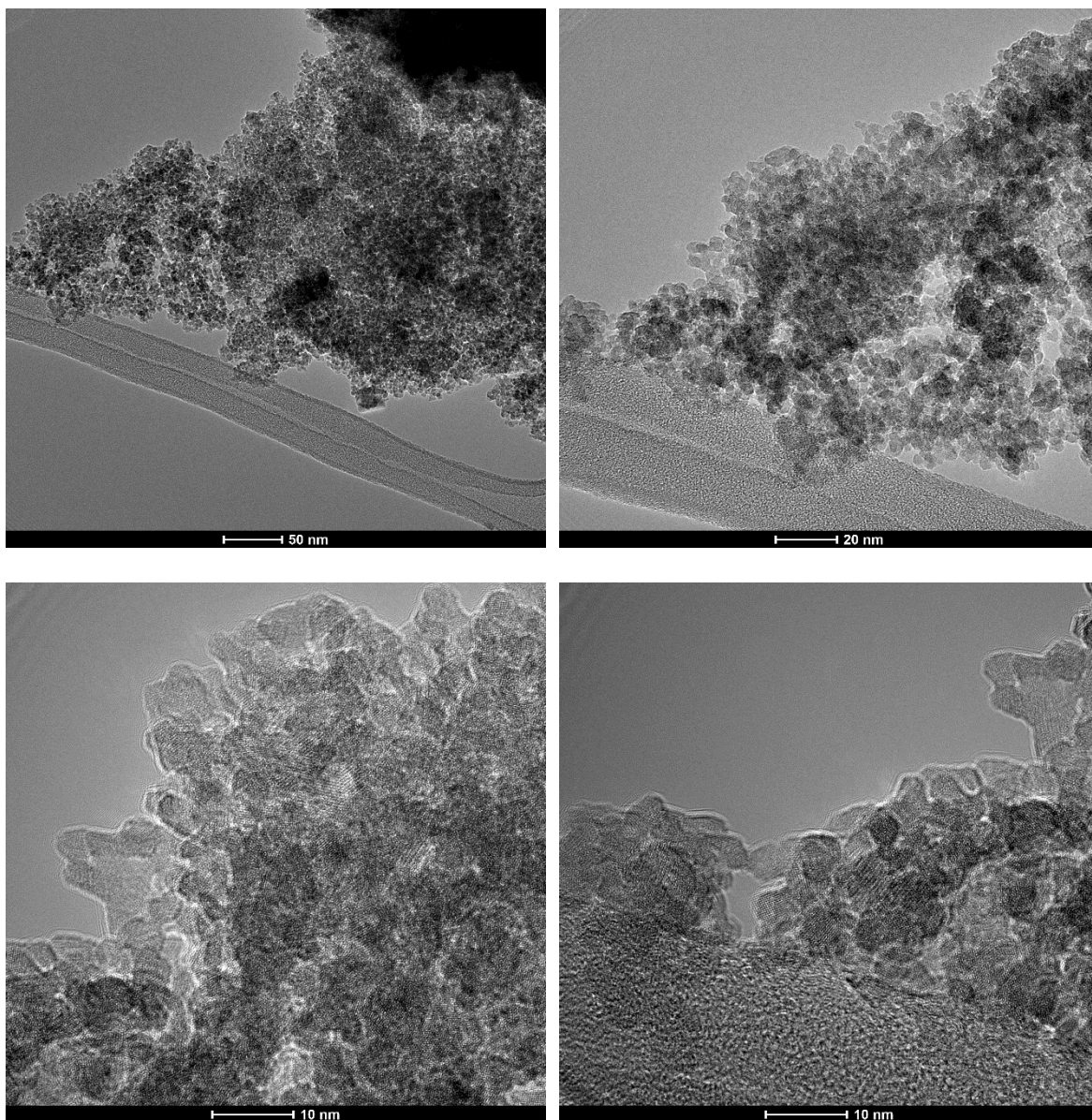


Σχήμα 5.15: Φάσμα Raman του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_10.

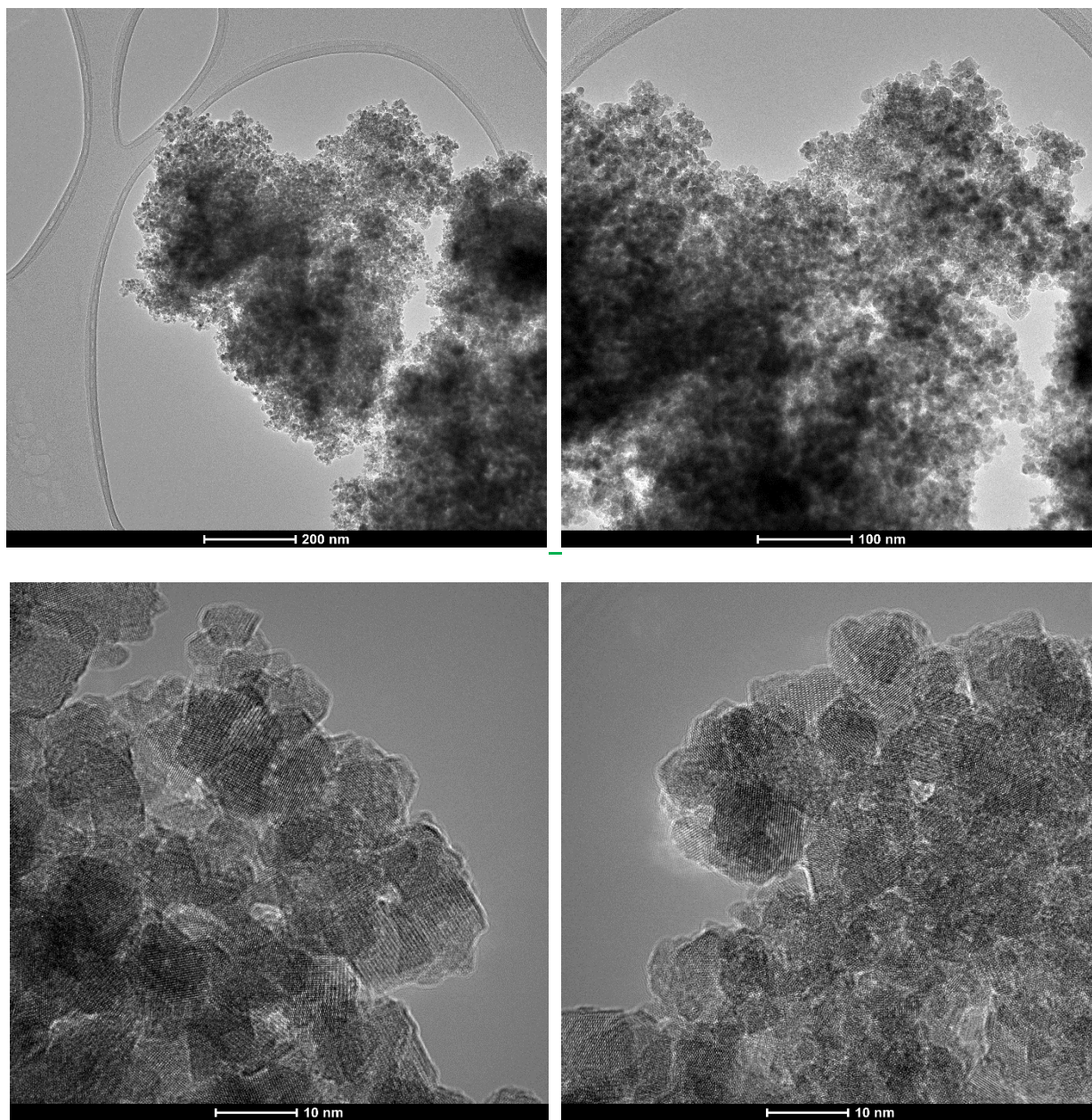
5.4 Αποτελέσματα TEM

5.4.1 Δείγματα C-QDs/Fe₃O₄ (Υδροθερμική Μέθοδος)

Στην συγκεκριμένη υποενότητα παρουσιάζονται οι εικόνες TEM των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄, τα οποία παρήχθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, με σκοπό τη μελέτη της μορφολογίας τους.



Εικόνα 5.1: Εικόνες TEM για το δείγμα C-QDs/Fe₃O₄ σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

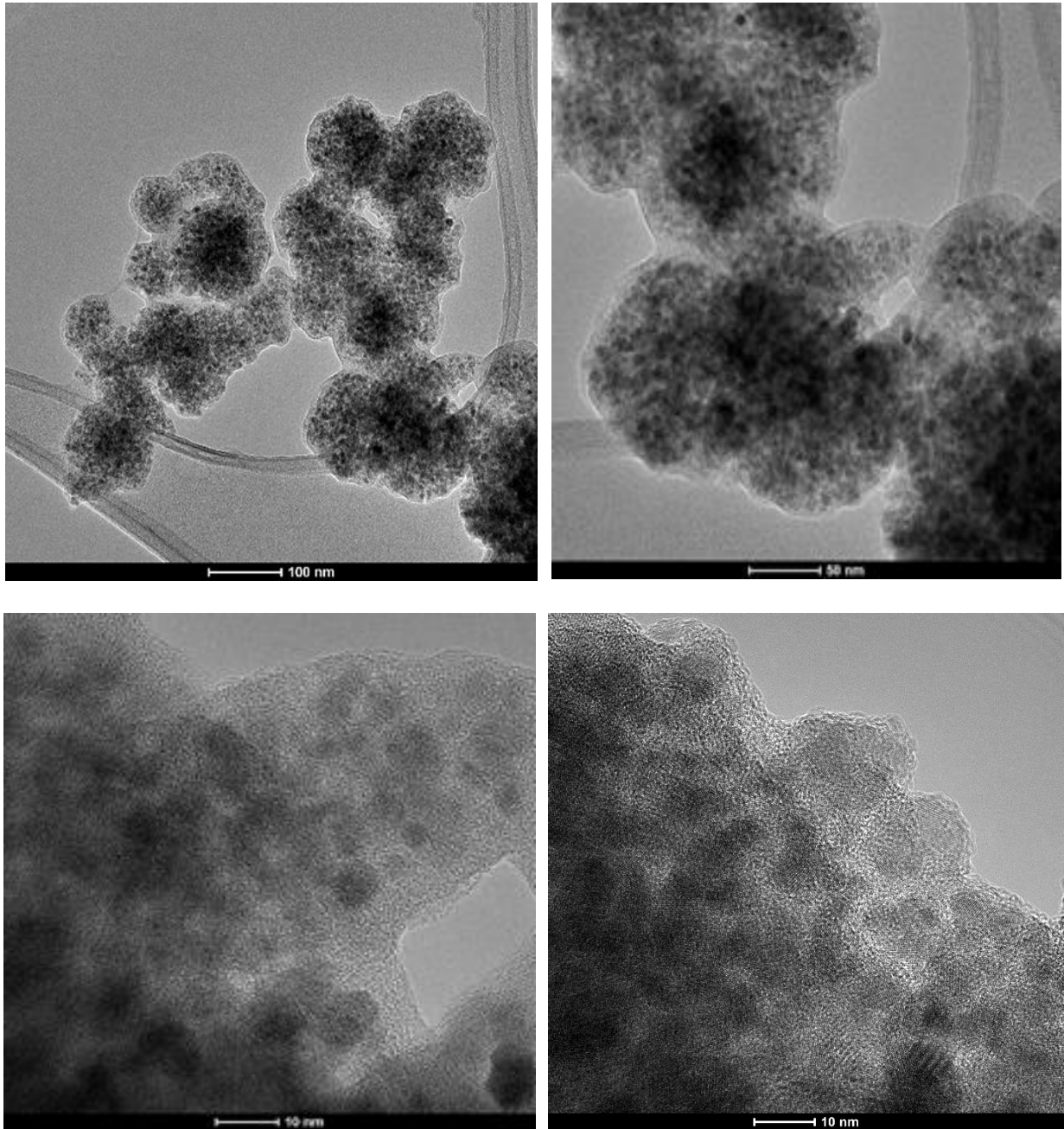


Εικόνα 5.2: Εικόνες TEM για το δείγμα N-doped C-QDs/Fe₃O₄ σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

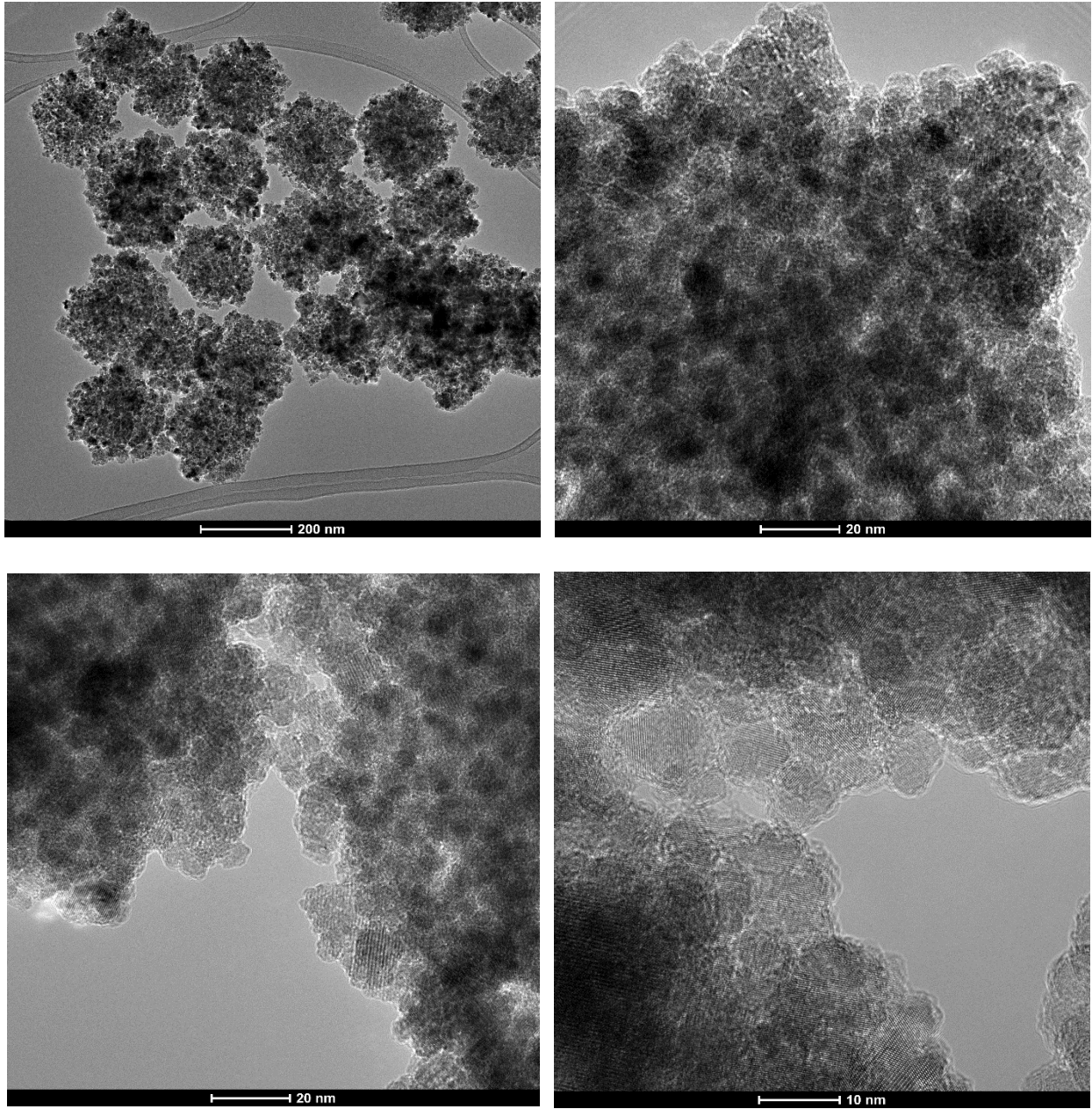
Από τις παραπάνω εικόνες TEM των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ παρατηρείται ο σχηματισμός σφαιρικού τύπου νανοσωματιδίων Fe₃O₄ (σκούρο χρώμα). Όπως φαίνεται, και στις δύο περιπτώσεις τα μαγνητικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν φαινόμενα συσσωμάτωσης. Αντίστοιχα, οι C-QDs και οι N-doped C-QDs (ανοιχτό γκρι χρώμα) φαίνεται να παρουσιάζουν μία ημι-σφαιροειδή δομή, ενώ το μέγεθός τους είναι περίπου 5 nm. Η εμφάνιση φαινομένων συσσωμάτωσης πιθανόν οφείλεται στο ότι τόσο οι C-QDs, όσο και οι N-doped C-QDs έχουν εναποτεθεί τυχαία στην επιφάνεια των Fe₃O₄ νανοσωματιδίων, όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τις εικόνες TEM.

5.4.2 Δείγματα C-QDs/Fe₃O₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος)

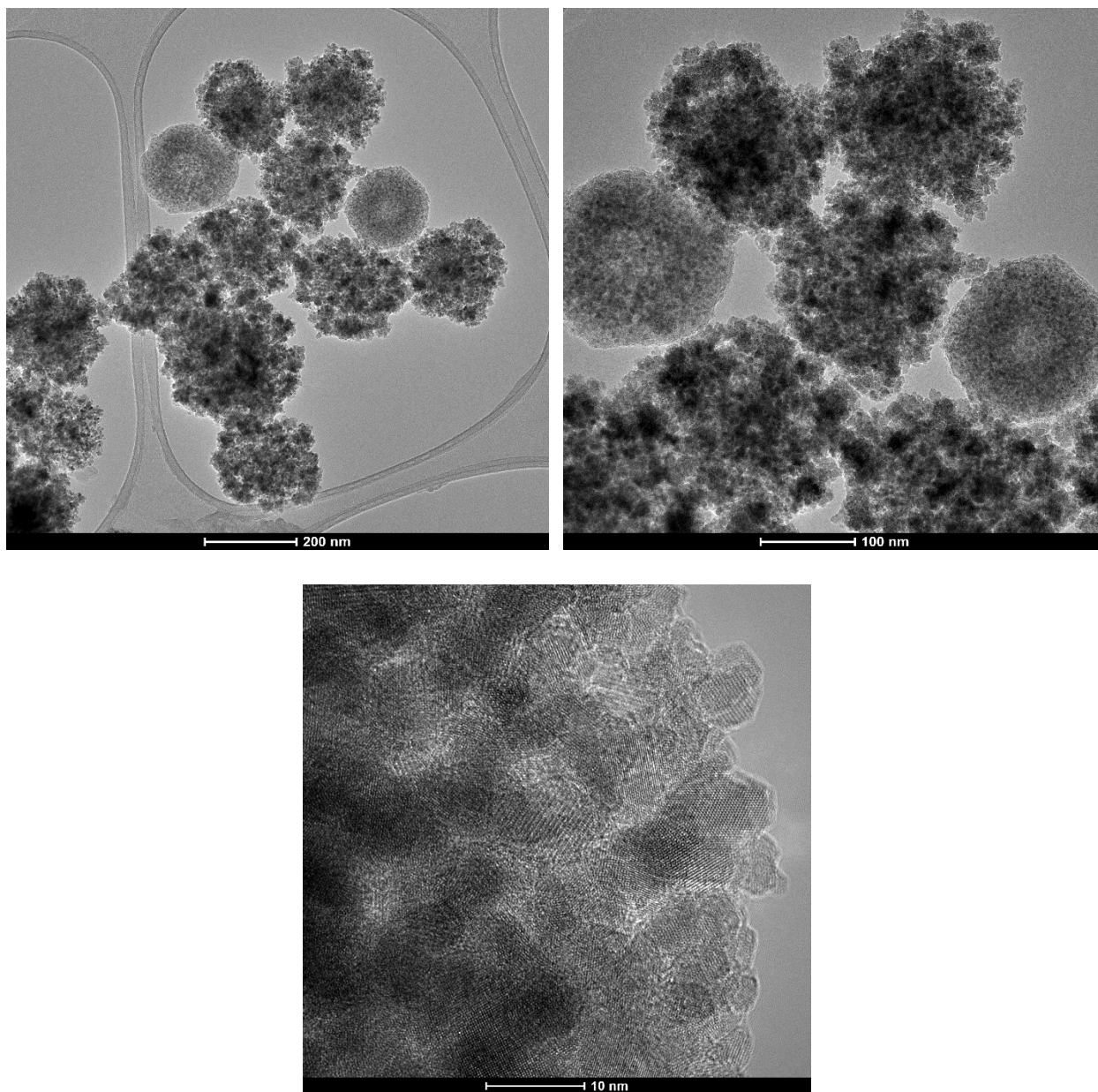
Αντίστοιχα, παρουσιάζονται οι εικόνες TEM των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄, τα οποία παρήχθησαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, με σκοπό την μελέτη της μορφολογίας τους.



Εικόνα 5.3: Εικόνες TEM για το δείγμα C-QDs/Fe₃O₄_2,5 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 5.4: Εικόνες TEM για το δείγμα C-QDs/Fe₃O₄_5 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



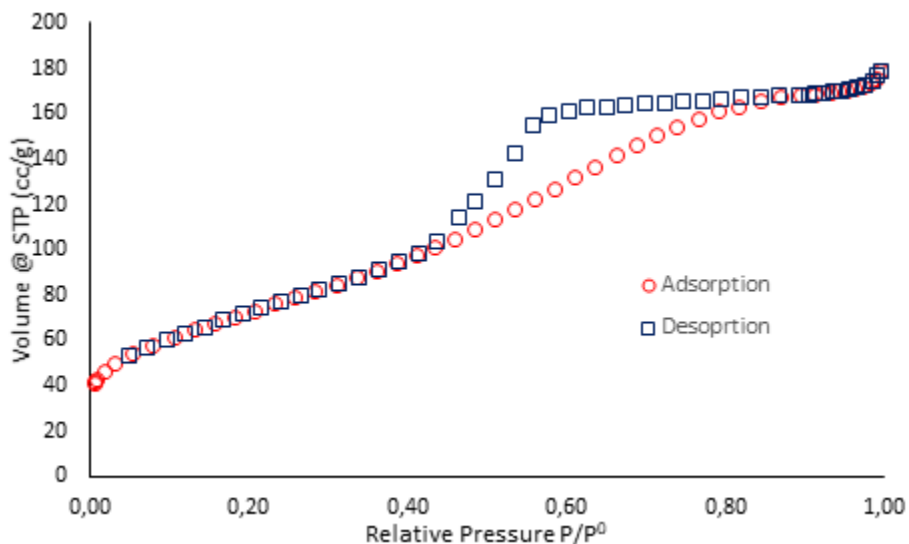
Εικόνα 5.5: Εικόνες TEM για το δείγμα C-QDs/Fe₃O₄_10 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Από τις παραπάνω εικόνες TEM των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 φαίνεται ο σχηματισμός μίας πιο ομοιόμορφης δομής σε σύγκριση με τα νανοϋβριδικά υλικά που συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του C-QDs/Fe₃O₄_2,5 παρατηρείται η εμφάνιση συμπλεγμάτων από νανοσωματίδια Fe₃O₄ σφαιρικού ή/και ημι-σφαιρικού τύπου, γύρω από τα οποία σχηματίζεται ένα «κέλυφος» από C-QDs, δημιουργώντας ένα «δίκτυο». Με την αύξηση της ποσότητας του H₂O₂ παρατηρείται ο διαχωρισμός των συγκεκριμένων συμπλεγμάτων Fe₃O₄. Ωστόσο και σε αυτή την περίπτωση της σύνθεσης μέσω διαλυτοθερμικής κατεργασίας παρατηρούνται συσσωματώματα μεταξύ των νανοσωματιδίων μαγνητίτη και τυχαία εναπόθεση των C-QDs πάνω σε αυτά.

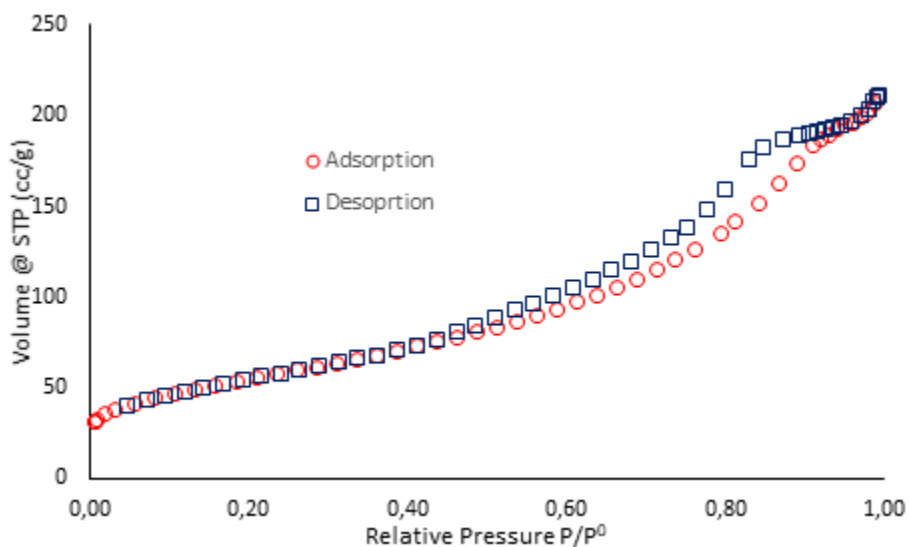
5.5 Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας Αζώτου

5.5.1 Δείγματα C-QDs/Fe₃O₄ (Υδροθερμική Μέθοδος)

Ακολουθούν οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των δειγμάτων C-QDs/Fe₃O₄, N-doped C-QDs/Fe₃O₄ που συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο. Επίσης, στον Πίνακα 5.1 παρατίθενται οι τιμές ειδικής επιφάνειάς τους, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET).



Σχήμα 5.16: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄.



Σχήμα 5.17: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄.

Πίνακας 5.1: Ειδική επιφάνεια των δειγμάτων που συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο.

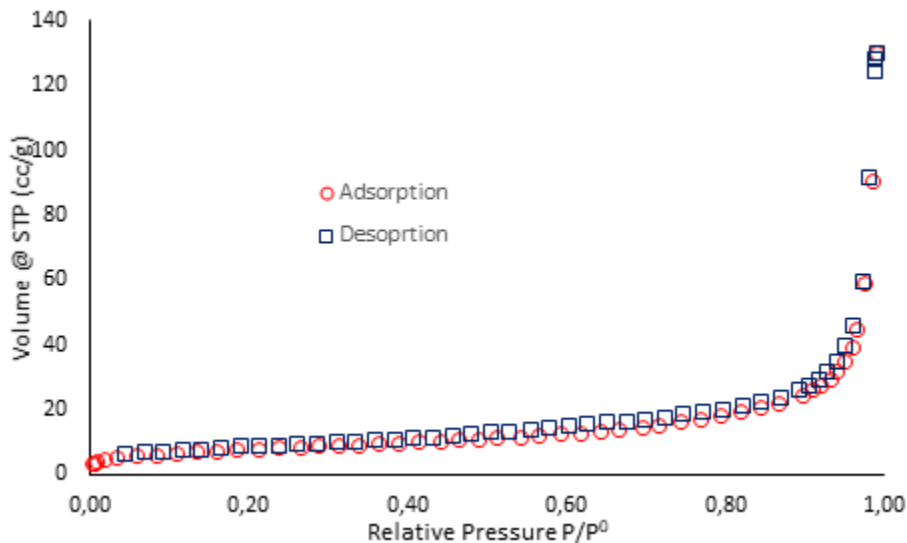
| Όνομασία Δείγματος | Ειδική Επιφάνεια |
|--|---------------------------|
| C-QDs/Fe ₃ O ₄ | 259,283 m ² /g |
| N-doped C-QDs/Fe ₃ O ₄ | 195,62 m ² /g |

Όπως παρατηρείται, οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των δειγμάτων C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ είναι τύπου IV, σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC. Επομένως, τα συγκεκριμένα νανοϋβριδικά υλικά ανήκουν στην κατηγορία των μικρο και μεσοπορώδων υλικών, όπου το μέγεθος των πόρων τους κυμαίνεται μέχρι 2 nm και από 2 nm έως 50 nm, αντίστοιχα.

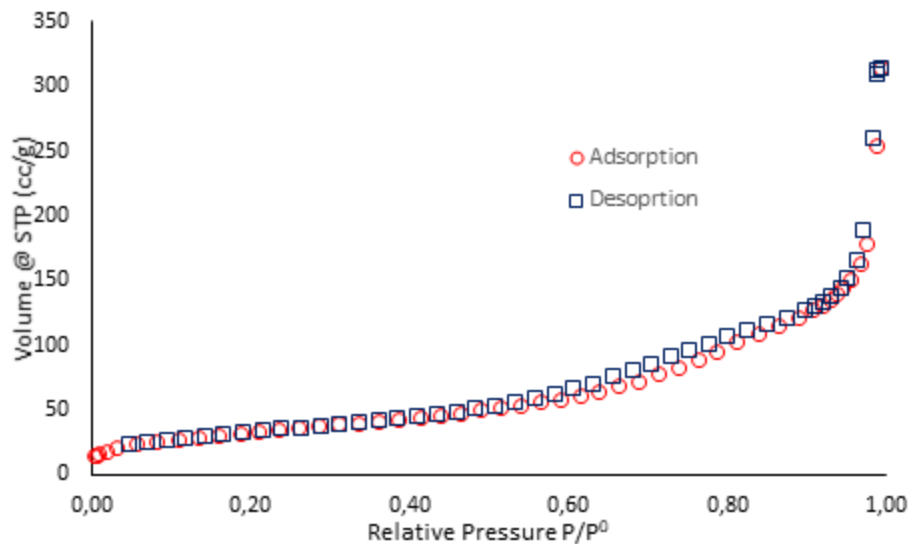
Από τον Πίνακα 5.1 φαίνεται πως το δείγμα N-doped C-QDs/Fe₃O₄, το οποίο περιέχει νοθευμένες κβαντικές τελείες έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια, συγκριτικά με το δείγμα C-QDs/Fe₃O₄ το οποίο περιέχει μη-νοθευμένες κβαντικές τελείες άνθρακα. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι το C-QDs/Fe₃O₄ περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό μη-κατειλημμένων πόρων.

5.5.2 Δείγματα C-QDs/Fe₃O₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος)

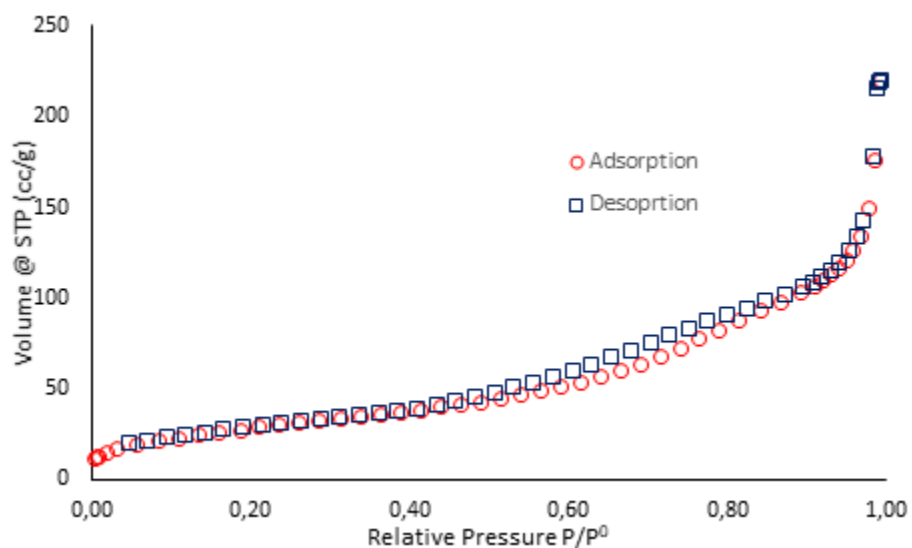
Ακολουθούν οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των δειγμάτων C-QDs/Fe₃O₄ που συντέθηκαν με την διαλυτοθερμική μέθοδο. Επίσης, στον Πίνακα 5.2 παρατίθενται οι τιμές ειδικής επιφάνειάς τους, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET).



Σχήμα 5.18: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_2,5.



Σχήμα 5.19: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_5.



Σχήμα 5.20: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_10.

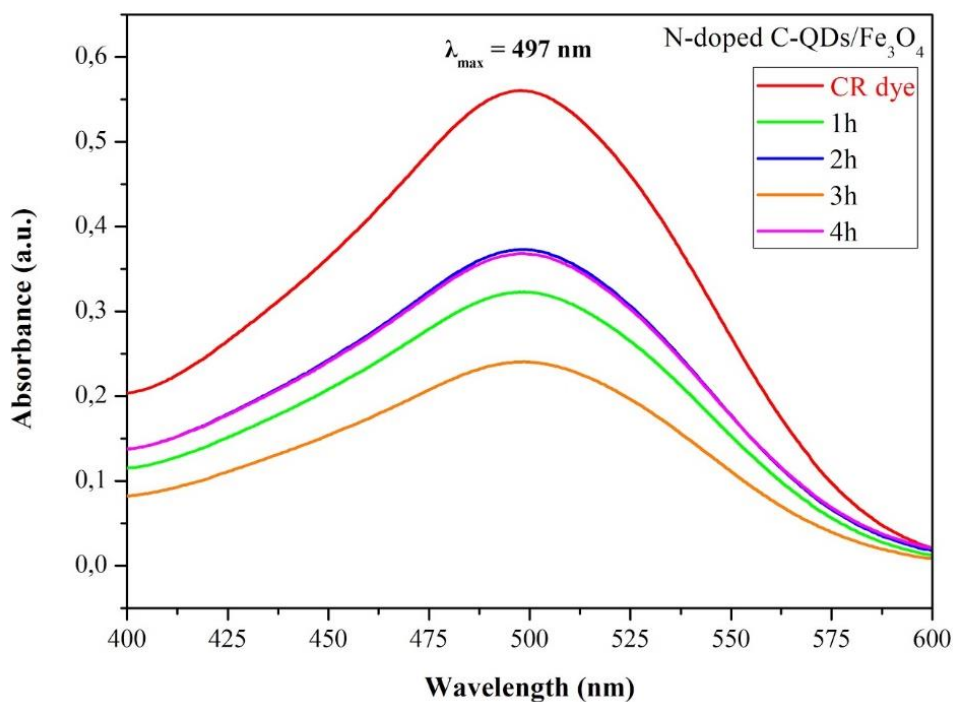
Πίνακας 5.2: Ειδική επιφάνεια των δειγμάτων που συντέθηκαν με την διαλυτοθερμική μέθοδο.

| Όνομασία Δείγματος | Ειδική Επιφάνεια |
|---|---------------------------|
| C-QDs/Fe ₃ O ₄ _2,5 | 27,174 m ² /g |
| C-QDs/Fe ₃ O ₄ _5 | 119,457 m ² /g |
| C-QDs/Fe ₃ O ₄ _10 | 103,633 m ² /g |

Όπως παρατηρείται, οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ των δειγμάτων C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 είναι Τύπου II, σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι για μεν το πρώτο υλικό είναι μακροπορώδες (μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm), ενώ τα υπόλοιπα νανοϋβριδικά υλικά ανήκουν στην κατηγορία των μακροπορώδων υλικών, τα οποία όμως εμφανίζουν και ένα μικρό ποσοστό μικροπόρων όπως απεικονίζεται και στις αντίστοιχες ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης. Συγκρίνοντας την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων, το C-QDs/Fe₃O₄_2.5 παρουσιάζει την μικρότερη τιμή (27,174 m²/g) ενώ τα δείγματα C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 εμφανίζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία είναι της τάξεως των 100 m²/g. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η αύξηση της ποσότητας H₂O₂ στο στάδιο της σύνθεσης των δειγμάτων, μέσω της διαλυτοθερμικής κατεργασίας, φαίνεται να επιφέρει σημαντική αύξηση στην ειδική επιφάνεια.

5.6 Αποτελέσματα UV-Vis

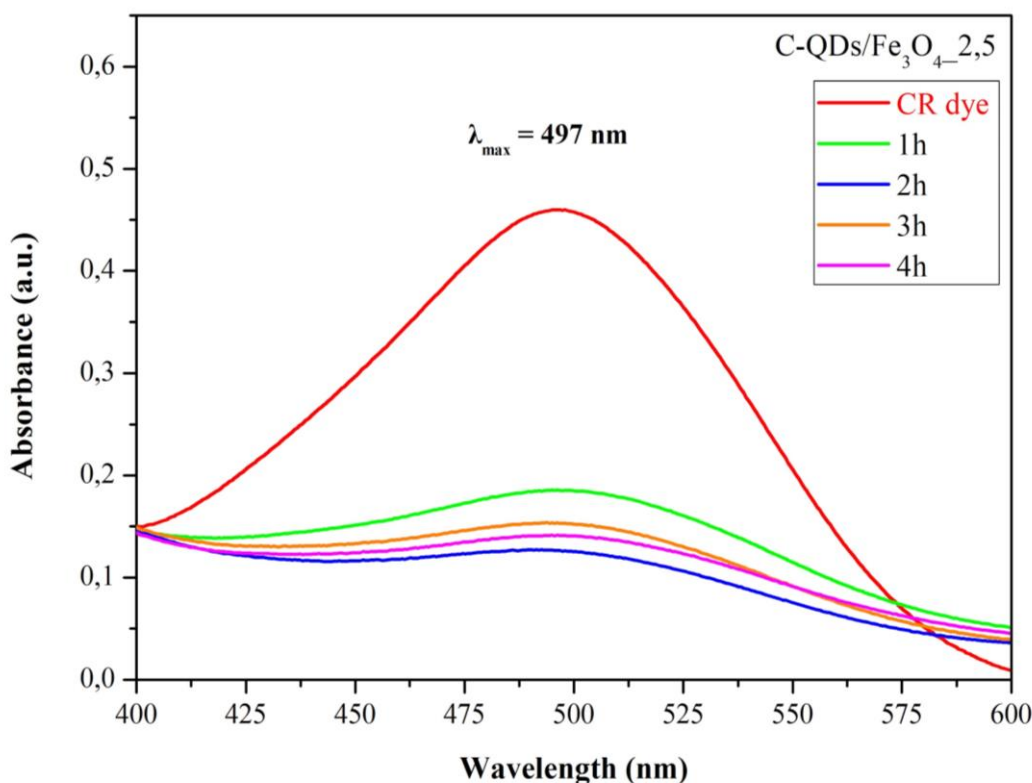
Στην παρούσα ενότητα περιγράφεται μία πρώτη έρευνα που διεξήχθη με σκοπό την μελέτη της ικανότητας των δειγμάτων N-doped C-QDs/Fe₃O₄, C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 στην απομάκρυνση της χρωστικής CR από υδατικά διαλύματα. Ακολουθώς, παρουσιάζονται τα φάσματα UV-Vis του υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παρουσία των νανοϋβριδικών υλικών σε αυτό, για διάφορα χρονικά διαστήματα. Αρχικά, στο Σχήμα 5.21 παρατίθεται το φάσμα UV-Vis του υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παρουσία του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄ σε αυτό.



Σχήμα 5.21: Φάσμα UV-Vis υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παραμονή του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄ σε αυτό.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η τιμή απορρόφησης του αρχικού υδατικού διαλύματος CR (κόκκινη γραμμή) για $\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$ είναι ίση με 0,5623. Μετά την παραμονή του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄ στο παραπάνω για διάλυμα για χρονικό διάστημα 1 h, η απορρόφηση μειώνεται στο 0,3229, που αντιστοιχεί σε ποσοστό μείωσης 42 %. Ωστόσο, είναι γνωστό από τον νόμο Beer: $A = \epsilon \cdot b \cdot C$, ότι η απορρόφηση, A είναι ανάλογη της συγκέντρωσης C. Επομένως, με άλλα λόγια, μπορεί να ειπωθεί ότι η συγκέντρωση του CR στο υδατικό διάλυμα μειώνεται σε ποσοστό 42 % μετά την παραμονή του N-doped C-QDs/Fe₃O₄ σε αυτό για 1 h. Το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης CR στο υδατικό διάλυμα επιτυγχάνεται ύστερα από την παραμονή του N-doped C-QDs/Fe₃O₄ για χρονικό διάστημα 3 h και φτάνει το 57 %.

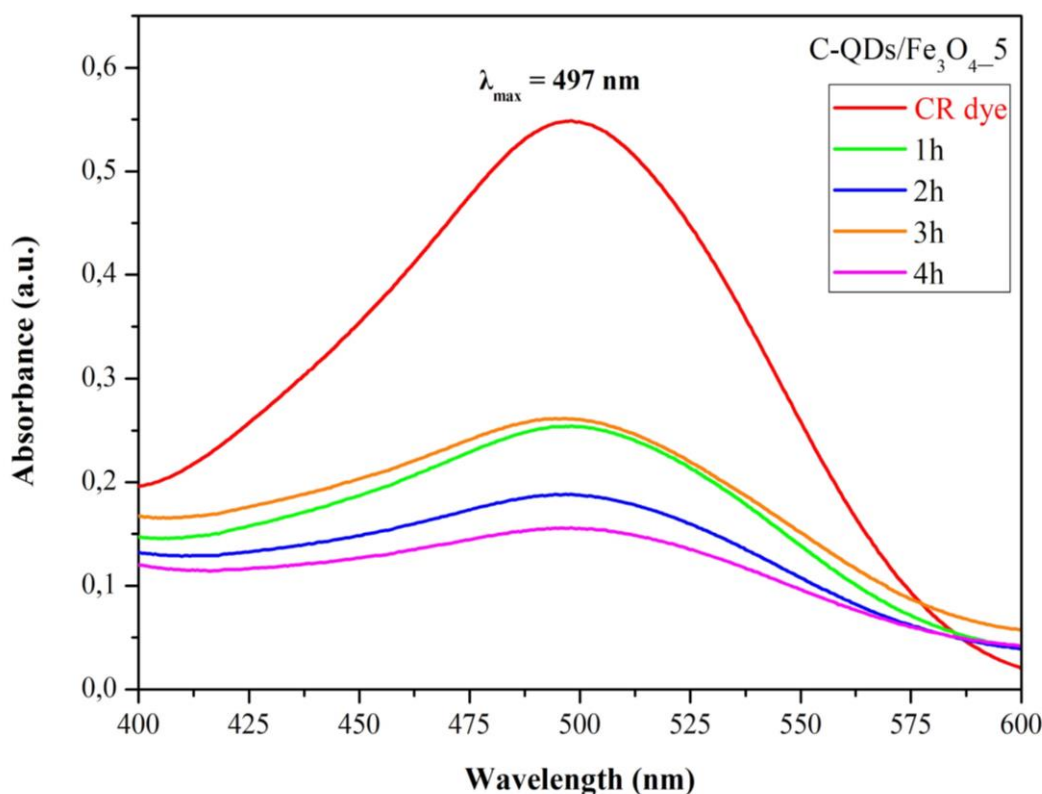
Στο Σχήμα 5.22 παρατίθεται το φάσμα UV-Vis του υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παραμονή του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_2,5 σε αυτό για διάφορα χρονικά διαστήματα. Όπως παρατηρείται, η απορρόφηση του CR και κατ'έκταση η συγκέντρωση του CR στο υδατικό διάλυμα μειώνεται σε ποσοστό 66 % μετά την παραμονή του C-QDs/Fe₃O₄_2,5 για χρονικό διάστημα 1 h. Το υψηλότερο ποσοστό μείωσης παρατηρείται μετά από 2 h και είναι ίσο με 77 %.



Σχήμα 5.22: Φάσμα UV-Vis υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παραμονή του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_2,5 σε αυτό.

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.23 παρατίθεται το φάσμα UV-Vis του υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παρουσία του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_5 σε αυτό για διάφορα χρονικά διαστήματα. Η απορρόφηση του CR, και κατά συνέπεια η συγκέντρωση του CR στο υδατικό διάλυμα μειώνεται

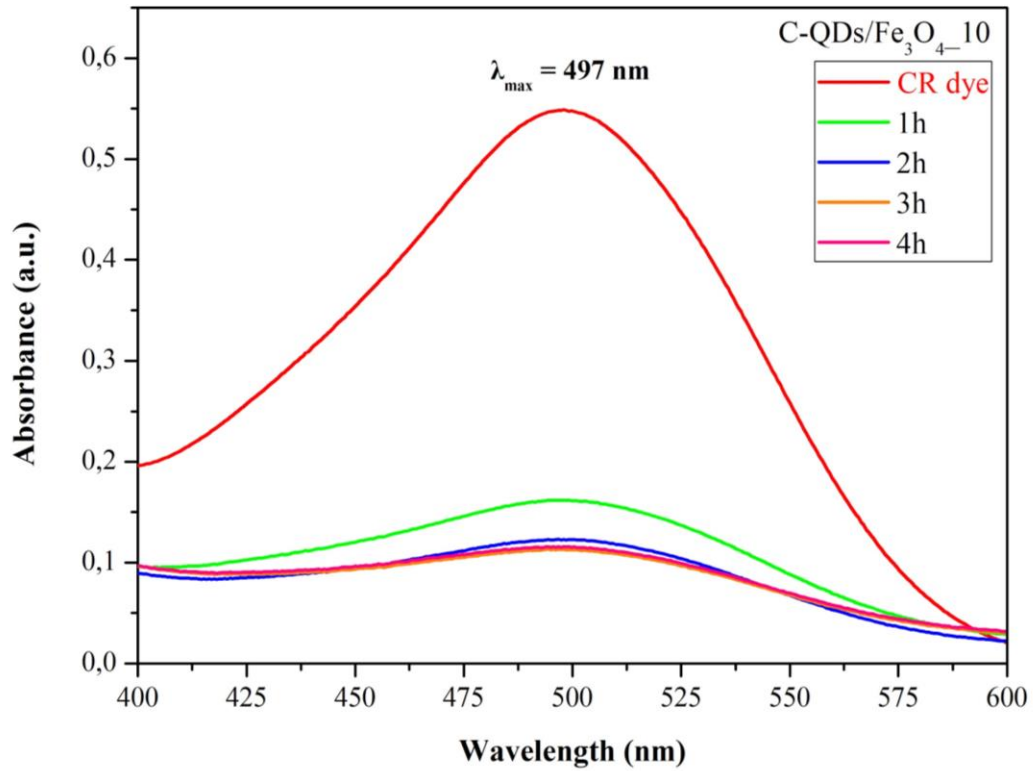
σε ποσοστό 53 % ύστερα από την παραμονή του C-QDs/Fe₃O₄_5 για 1 h. Η σημαντικότερη μείωση παρατηρείται μετά από 4 h, η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό 72 %.



Σχήμα 5.23: Φάσμα UV-Vis υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παραμονή του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_5 σε αυτό.

Τέλος, στο Σχήμα 5.24 μπορεί να παρατηρηθεί το φάσμα UV-Vis του υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παρουσία του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄_10 σε αυτό για διάφορα χρονικά διαστήματα. Όπως φαίνεται, η απορρόφηση του CR για $\lambda_{max} = 497 \text{ nm}$ μειώνεται σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα, μετά από 1h παραμονής του C-QDs/Fe₃O₄_10 στο υδατικό διάλυμα CR η απορρόφηση αυτού, και κατ' επέκταση η συγκέντρωσή του μειώνεται σε ποσοστό 70 %. Το ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης CR στο υδατικό διάλυμα αγγίζει το 80 % ύστερα από την παραμονή του C-QDs/Fe₃O₄_10 για χρονικό διάστημα 3h.

Όπως γίνεται αντιληπτό, το νανοϋβριδικό υλικό C-QDs/Fe₃O₄_10 παρουσιάζει την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα, σε σύγκριση με τα C-QDs/Fe₃O₄_2,5 και C-QDs/Fe₃O₄_5.



Σχήμα 5.24: Φάσμα UV-Vis υδατικού διαλύματος CR πριν και μετά την παραμονή του δείγματος C-QDs/Fe₃O₄-10 σε αυτό.

Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η παρούσα διπλωματική εργασία εντάσσεται μεταξύ άλλων στην προσπάθεια εφαρμογής των νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η απορρόφηση οργανικών ρύπων από το νερό. Για τον λόγο αυτό έλαβε χώρα η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ με σκοπό τη χρήση τους στην προσρόφηση της χρωστικής Congo Red. Στην συνέχεια, παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη εργασία καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

6.1 Συμπεράσματα

6.1.1 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄ (Υδροθερμική Μέθοδος)

- Όπως φαίνεται από τα φάσματα XRD των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄, παρατηρείται η εμφάνιση κορυφών περίθλασης που αντιστοιχούν στην παρουσία του Fe₃O₄. Το μεγάλο εύρος των κορυφών περίθλασης υποδεικνύει την παρουσία μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι το δείγμα N-doped C-QDs/Fe₃O₄ παρουσιάζει υψηλότερη κρυσταλλικότητα σε σχέση με το C-QDs/Fe₃O₄.
- Η απουσία κορυφής περίθλασης που να αντιστοιχεί στα γραφικά επίπεδα των C-QDs και N-doped C-QDs από τα φάσματα XRD των δειγμάτων C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ πιθανόν οφείλεται στο μικρό τους μέγεθος ή/και στην τυχαία κατανομή τους στα τελικά νανοϋβριδικά υλικά.
- Ο χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ μέσω της φασματοσκοπίας microRaman επιβεβαιώνει την παρουσία των C-QDs και N-doped C-QDs στα νανοϋβριδικά υλικά εξαιτίας της εμφάνισης των χαρακτηριστικών κορυφών D και G, καθώς και της παρουσία μαγνητικών νανοσωματιδίων λόγω της παρουσίας κορυφών σε χαρακτηριστικές τιμές κάτω των 1000 cm⁻¹.
- Η παρουσία των C-QDs και N-doped C-QDs επιβεβαιώνεται, επίσης, μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR, όπου παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών C=C, όπως και των άλλων λειτουργικών ομάδων. Επιπρόσθετα, μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR επιβεβαιώνεται η παρουσία νανοσωματιδίων Fe₃O₄ εξαιτίας της εμφάνισης των χαρακτηριστικών κορυφών που αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών Fe³⁺-O και Fe²⁺-O.
- Οι εικόνες TEM των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄ και N-doped C-QDs/Fe₃O₄ αποδεικνύουν ότι τα νανοσωματίδια Fe₃O₄ έχουν ομοιόμορφο σχήμα και μέγεθος με

φαινόμενα συσσωμάτωσης, τα οποία πιθανόν οφείλονται στην τυχαία εναπόθεση των C-QDs και N-doped C-QDs στην επιφάνειά τους.

- Από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας N_2 φαίνεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά είναι μικρο και μεσοπορώδη υλικά. Τα δύο δείγματα εμφανίζουν υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, ωστόσο το C-QDs/Fe₃O₄ παρουσιάζει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, γεγονός το οποίο πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία μεγαλύτερου ποσοστού μη-κατελιημένων θέσεων των πόρων.
- Τέλος, από τις μετρήσεις UV-Vis φαίνεται ότι ύστερα από τη χρήση του δείγματος N-doped C-QDs/Fe₃O₄ και την παραμονή του σε υδατικό διάλυμα CR για χρονικό διάστημα 3h, το ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης CR στο υδατικό διάλυμα φτάνει το 57 %.

6.1.2 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος)

- Όπως διαπιστώνεται από τα φάσματα XRD, η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης H₂O₂ φαίνεται να επιδρά στην κρυσταλλικότητα των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 παρουσιάζουν υψηλότερη κρυσταλλικότητα σε σύγκριση με το C-QDs/Fe₃O₄_2,5.
- Η παρουσία άνθρακα επιβεβαιώνεται μέσω του χαρακτηρισμού των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5, C-QDs/Fe₃O₄_10 με τις τεχνικές micro-Raman και FT-IR, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση των μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου.
- Σε ό,τι αφορά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με TEM, όπου και προέκυψε η παρουσία σωματιδίων Fe₃O₄ ομοιόμορφου σφαιρικού σχήματος, γύρω από τα οποία σχηματίζεται ένα στρώμα κβαντικών τελειών άνθρακα, οι οποίες εμφανίζουν ομοιόμορφο σχήμα και μέγεθος. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσότητας H₂O₂ κατά την διαδικασία της διαλυτοθερμικής κατεργασίας οδηγεί σε καλύτερη ομοιομορφία του τελικού δείγματος.
- Από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας N_2 φαίνεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά είναι μακροπορώδη. Ωστόσο, καθώς αυξάνεται η ποσότητα του H₂O₂ παρατηρείται η συνύπαρξη μικροπόρων. Επιπλέον, τα δείγματα C-QDs/Fe₃O₄_5, C-QDs/Fe₃O₄_10 παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια, της τάξεως των 100 m²/g σε αντίθεση με το δείγμα C-QDs/Fe₃O₄_2,5., λόγω της παρουσίας των μικροπόρων στα δείγματα.
- Τέλος, όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τα φάσματα UV-Vis, η απορρόφηση της χρωστικής CR για $\lambda_{max} = 497$ nm μειώνεται και για τα τρία νανοϋβριδικά υλικά. Ωστόσο, η μείωση της απορρόφησης του CR είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του C-

QDs/Fe₃O₄_10, γεγονός το οποίο δείχνει ότι το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει την καλύτερη προσροφητική ικανότητα.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν μέσω της παρούσας εργασίας προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες ως προς τον συνδυασμό των Fe₃O₄ νανοσωματιδίων με τις κβαντικές τελείες άνθρακα. Συνεπώς, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για μελλοντικές εργασίες.

6.2.1 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄ (Υδροθερμική Μέθοδος)

Υπενθυμίζεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄, N-doped C-QDs/Fe₃O₄ παρήχθησαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, διαδικασίας δύο σταδίων. Παρακάτω παρατίθενται διάφορα σημεία που θα μπορούσαν να μελετηθούν μελλοντικά.

- Σύνθεση C-QDs και N-doped C-QDs μέσω της υδροθερμικής μεθόδου μεταβάλλοντας τις συνθήκες (χρόνος, θερμοκρασία) ή χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις.
- Διαφορετικός τρόπος νόθευσης των C-QDs (π.χ. νόθευση με P) ή νόθευση των N-doped C-QDs και με άλλο στοιχείο (π.χ. N, P co-doped C-QDs).
- Μεταβολή τόσο της ποσότητας των αντιδρώντων FeCl₃·6H₂O και FeCl₂·4H₂O κατά την υδροθερμική κατεργασία δεύτερου σταδίου, όσο και των συνθηκών σύνθεσης (χρόνος, θερμοκρασία) με σκοπό τη μελέτη της επίδρασής τους στα τελικά χαρακτηριστικά των νανοϋβριδικών υλικών.
- Αξιοποίηση φυσικών πηγών άνθρακα (π.χ. χυμός πορτοκαλιού, φυτά, κλπ.) για τη σύνθεση των C-QDs, N-doped C-QDs με σκοπό την βελτίωση του οικολογικού αποτυπώματος του υλικού.
- Σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, υποβοηθούμενης με μικροκύματα με σκοπό την ελάττωση του χρόνου αντίδρασης σε μερικά λεπτά.
- Αντικατάσταση των Fe₃O₄ νανοσωματιδίων με άλλα μαγνητικά νανοσωματίδια (π.χ. CuFe₂O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, κλπ.).
- Περαιτέρω μελέτη των C-QDs/Fe₃O₄, N-doped C-QDs/Fe₃O₄ με διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού όπως XPS, TGA, AFM.
- Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των C-QDs/Fe₃O₄, N-doped C-QDs/Fe₃O₄.
- Μελέτη της ικανότητας των C-QDs/Fe₃O₄, N-doped C-QDs/Fe₃O₄ στην απομάκρυνση της οργανικής βαφής CR σε διαφορετικούς χρόνους, συγκεντρώσεις και pH, καθώς και στην

απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων (π.χ. βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλεοτίδια) από υδατικά διαλύματα.

- Μελέτη της χρήσης των νανοϋβριδικών C-QDs/Fe₃O₄, N-doped C-QDs/ Fe₃O₄ σε διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων, ως αισθητήρες, στη βιοαπεικόνιση, κλπ.

6.2.2 Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄ (Διαλυτοθερμική Μέθοδος)

Υπενθυμίζεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 παρήχθησαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, διαδικασίας ενός σταδίου. Ακολούθως παρατίθενται διάφορα σημεία που θα μπορούσαν να μελετηθούν στο μέλλον.

- Διαλυτοθερμική σύνθεση των C-QDs/Fe₃O₄ μελετώντας περαιτέρω την επίδραση της ποσότητας του H₂O₂ στα τελικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (δοκιμές με διαφορετικές ποσότητες H₂O₂ 30 % w/v).
- Μελέτη της επίδρασης κι άλλων παραμέτρων της διαλυτοθερμικής μεθόδου (π.χ. ποσότητα φερροκενίου και ακετόνης, θερμοκρασία, χρόνος) στα τελικά χαρακτηριστικά των νανοϋβριδικών υλικών C-QDs/Fe₃O₄.
- Περαιτέρω μελέτη των C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως XPS, TGA, AFM.
- Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10.
- Μελέτη της ικανότητας των C-QDs/Fe₃O₄_2,5, C-QDs/Fe₃O₄_5 και C-QDs/Fe₃O₄_10 στην απομάκρυνση της οργανικής βαφής CR σε διαφορετικούς χρόνους, συγκεντρώσεις και pH, καθώς και στην απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων (π.χ. βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλεοτίδια) από υδατικά διαλύματα.
- Μελέτη της χρήσης των νανοϋβριδικών C-QDs/Fe₃O₄, N-doped C-QDs/Fe₃O₄ σε διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων, ως αισθητήρες, στη βιοαπεικόνιση, κλπ.

Βιβλιογραφία

- [1] Κονσολάκης, Μ. Υβριδισμός. in Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές 169–198 (Aenaos publ., 2008).
- [2] Ren, Z., Lan, Y. & Wang, Y. Introduction to Carbon. in Aligned Carbon Nanotubes - Physics, Concepts, Fabrication and Devices 1–5 (Springer, 2013).
- [3] McMurry, J. Δομή και δεσμοί. in Οργανική Χημεία I, 1–45 (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2010).
- [4] Chemistry Operations (December 15, 2003). "Carbon". Los Alamos National Laboratory. Archived from the original on 2008-09-13. Retrieved 2008-10-09.
- [5] Σπηλιόπουλος, Ι. Δεσμοί και Δομή Οργανικών Ενώσεων. in Βασική Οργανική Χημεία 21–48 (Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, 2008)
- [6] Σ. Λιοδάκης, "Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία", Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου (2003), 336-358.
- [7] "World of Carbon – Interactive Nano-visualisation in Science & Engineering Education (IN-VSEE)". Retrieved 2020-11-28.
- [8] Krüger, A. Carbon – Element of Many Faces. in Carbon Materials and Nanotechnology 1–32 (Wiley-VCH, 2010).
- [9] Diamanti, E. Διατριβή: Νέα νανοπορώδη υλικά με βάση το γραφένιο: σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων. (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2014).
- [10] Koshino, M. Interlayer screening effect in graphene multilayers with ABA and ABC stacking. *Phys. Rev. B* 81, 125304 (2010).
- [11] Chung, D. D. L. Review Graphite. *J. Mater. Sci.* 37, 1475–1489 (2002).
- [12] R.W. Carlson, "The Mantle and Core", Elsevier (2005), 248.
- [13] Callister, W. D. Δομή και ιδιότητες των κεραμικών. in Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών 465–510 (Εκδόσεις Τζιόλα, 2008).
- [14] Pan, L. S. & Kania, D. R. Passive Diamond Electronic Devices. in Diamond: Electronic Properties and Applications 371–373 (Springer Science & Business Media, 2013).
- [15] Yeo, R. J. Overview of Amorphous Carbon Films. in Ultrathin Carbon-Based Overcoats for Extremely High Density Magnetic Recording 29–37 (Springer, 2017).
- [16] IUPAC Compendium of Chemical Terminology (2nd edition ed.). International Union of Pure and Applied Chemistry. 1997.
- [17] Robertson, J. (1986). "Amorphous carbon". *Advances in Physics*. 35 (4): 317–374. Bibcode:1986AdPhy..35..317R. doi:10.1080/00018738600101911
- [18] "The Nobel Prize in Chemistry 1996 "for their discovery of fullerenes"". Ανασύρθηκε 28/11/2020
- [19] M.P. Ho, A.K.-T. Lau, in Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites, 2015
- [20] Wang, L., Zhang, R., Jansson, U. et al. A near-wearless and extremely long lifetime amorphous carbon film under high vacuum. *Sci Rep* 5, 11119 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep11119>
- [21] Hoffmann, R.; Kabanov, A.; Golov, A.; Proserpio, D. (2016). "Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation". *Angewandte Chemie*. 55 (37): 10962–10976. doi:10.1002/anie.201600655
- [22] Wade, L. G. Αρωματικές Ενώσεις. in Οργανική Χημεία 609–644 (Εκδόσεις Τζιόλα, 2012)
- [23] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. Structure of Fullerenes. in Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications 60–79 (Elsevier, 1996).
- [24] H.W. Kroto et al, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature* 318 (1985), 162-163.

- [25] G. Lalwani and B. Sitharaman, Multifunctional fullerene and metallofullerene based nanobiomaterials, *NanoLIFE* 08/2013; 3:1342003. DOI: 10.1142/S1793984413420038
- [26] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56
- [27] M. Monthioux, V. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon* 44 (2006), 1621
- [29] Saifuddin, N., Raziah, A. Z. & Junizah, A. R. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *J. Chem.* 2013, 18 pp (2013).
- [30] Tiwari, S. K. et al. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 41, 257–317 (2016).
- [31] Ribeiro, Bruno & Botelho, Edson & Costa, Michelle & Bandeira, Cirlene. (2017). Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review. *Polímeros.* 27. 10.1590/0104-1428.03916.
- [32] T. Tada, in W. Vielstich and H.A. Gasteiger (eds), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, Chapter 38 (John Wiley & Sons, New York, 2003), pp. 481–488.
- [33] "Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 26 (3): 145–249. Bibcode:2001CRSSM..26..145S. doi:10.1080/20014091104189.
- [34] Baughman, et al., R. H. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* 297,(2002).
- [35] K.S. Novoselov et al, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306 (2004), 666-669.
- [36] Peter J. F. Harris (2018): "Transmission electron microscopy of carbon: A brief history". *C - Journal of Carbon Research*, volume 4, issue 1, article 4 (17 pages). doi:10.3390/c4010004
- [37] Lee, Changgu (2008). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science.* 321 (385): 385–388. Bibcode:2008Sci...321..385L. doi:10.1126/science.1157996. PMID 18635798. S2CID 206512830.
- [38] Zhu, Shou-En; Yuan, Shengjun; Janssen, G. C. A. M. (1 October 2014). "Optical transmittance of multilayer graphene". *EPL.* 108 (1): 17007. doi:10.1209/0295-5075/108/17007.
- [39] Gebregiorgis Ambaye, Teklit & Kahsay, Mebrahtu Hagos & Beyene, Hayelom. (2018). A Critical Review on Spectroscopic Characterization of Sustainable Nanocomposites Containing Carbon Nano Fillers. 10.21741/9781945291975-10.
- [40] Zou, X., Liu, M., Wu, J., Ajayan, P. M., Li, J., Liu, B., et al. (2017). How nitrogen-doped graphene quantum dots catalyze electroreduction of CO₂ to hydrocarbons and oxygenates. *ACS Catal.* 7, 6245–6250. doi: 10.1021/acscatal.7b01839
- [41] Wang, Youfu; Hu, Aiguo (2014). "Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications". *Journal of Materials Chemistry C.* 2 (34): 6921–39. doi:10.1039/C4TC00988F.
- [42] Xu, Xiaoyou; Ray, Robert; Gu, Yunlong; Ploehn, Harry J.; Gearheart, Latha; Raker, Kyle; Scrivens, Walter A. (2004). "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments". *Journal of the American Chemical Society.* 126 (40): 12736–7. doi:10.1021/ja040082h. PMID 15469243.
- [43] Koutsogiannis, Panagiotis & Thomou, Eleni & Stamatis, Haralambos & Gournis, Dimitrios & Rudolf, Petra. (2020). Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications. *Advances in Physics: X.* 5. 1758592. 10.1080/23746149.2020.1758592.
- [44] Tian, P.; Tang, L.; Teng, K.S.; Lau, S.P. (2018). "Graphene quantum dots from chemistry to applications". *Materials Today Chemistry.* 10: 221–258. doi:10.1016/j.mtchem.2018.09.007.

- [45] Songyuan Tao, Shoujun Zhu, Tanglue Feng, Chunlei Xia, Yubin Song, Bai Yang, The polymeric characteristics and photoluminescence mechanism in polymer carbon dots: A review, *Materials Today Chemistry*, Volume 6, 2017, Pages 13-25, ISSN 2468-5194, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2017.09.001>.
- [46] Paramita Karfa, Shrabani De, Kartick C. Majhi, Rashmi Madhuri, Prashant K. Sharma, 2.07 - Functionalization of Carbon Nanostructures, Editor(s): David L. Andrews, Robert H. Lipson, Thomas Nann, *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)*, Academic Press, 2019, Pages 123-144, ISBN 9780128122969, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11225-1>.
- [47] 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.
- [48] Zhao, Dieling & Chung, Tai-Shung. (2018). Applications of Carbon Quantum Dots (CQDs) in Membrane Technologies: A Review. *Water Research*. 147. 10.1016/j.watres.2018.09.040.
- [49] Lim, Shi Ying; Shen, Wei; Gao, Zhiqiang (2015). "Carbon quantum dots and their applications". *Chemical Society Reviews*. 44 (1): 362–81. doi:10.1039/C4CS00269E
- [50] ΔΙΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ «Παράγωγα του φθορογραφενίου και μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων» ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Μ. ΜΟΥΣΣΕΛΙΜΗΣ
- [51] (Jiang et al., 2015)
- [52] Zhao et al., 2015; Jiang et al., 2016; Li et al., 2018b; Anwar et al., 2019
- [53] Carbon Dots: A Small Conundrum, Bowen Yao et al.
- [54] Li, Haitao; He, Xiaodie; Kang, Zhenhui; Huang, Hui; Liu, Yang; Liu, Jinglin; Lian, Suoyuan; Tsang, ChiHimA.; Yang, Xiaobao; Lee, Shuit-Tong (2010). "Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design". *Angewandte Chemie International Edition*. 49 (26): 4430–4. doi:10.1002/anie.200906154. PMID 20461744.
- [55] Lim, Shi Ying; Shen, Wei; Gao, Zhiqiang (2015). "Carbon quantum dots and their applications". *Chemical Society Reviews*. 44 (1): 362–81. doi:10.1039/C4CS00269E.
- [56] Rashmita Das, Rajib Bandyopadhyay, Panchanan Pramanik, Carbon quantum dots from natural resource: A review, *Materials Today Chemistry*, Volume 8, 2018, Pages 96-109, ISSN 2468-5194, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.003>.
- [57] *J. Mater. Chem. C*, 2014,2, 6921-6939 <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>
- [58] L. Cao , X. Wang , M. J. Meziani , F. Lu , H. Wang , P. G. Luo , Y. Lin , B. A. Harruff , L. M. Veca and D. Murray , *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129 , 11318
- [59] S.-T. Yang , X. Wang , H. Wang , F. Lu , P. G. Luo , L. Cao , M. J. Meziani , J.-H. Liu , Y. Liu and M. Chen , *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 , 18110
- [60] S.-L. Hu , K.-Y. Niu , J. Sun , J. Yang , N.-Q. Zhao and X.-W. Du , *J. Mater. Chem.*, 2009, 19 , 484
- [61] Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols, Jianhui Deng et al.
- [62] Fluorescent Carbon Quantum Dots—Synthesis, Functionalization and Sensing Application in Food Analysis, Mingfei Pan et al.
- [63] Liu, H.P.; Ye, T.; Mao, C.D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 6473–6475.
- [64] Youfu Wanga and Aiguo Hu. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2, 6921-6939 "Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications"
- [65] Z.-C. Yang , M. Wang , A. M. Yong , S. Y. Wong , X.-H. Zhang , H. Tan , A. Y. Chang , X. Li and J. Wang , *Chem. Commun.*, 2011, 47 , 11615

- [66] S. Zhu , Q. Meng , L. Wang , J. Zhang , Y. Song , H. Jin , K. Zhang , H. Sun , H. Wang and B. Yang , *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, 125 , 4045
- [67] Y. Yang , J. Cui , M. Zheng , C. Hu , S. Tan , Y. Xiao , Q. Yang and Y. Liu , *Chem. Commun.*, 2012, 48 , 380
- [68] B. De and N. Karak , *RSC Adv.*, 2013, 3 , 8286
- [69] Z. Zhang , J. Hao , J. Zhang , B. Zhang and J. Tang , *RSC Adv.*, 2012, 2 , 8599
- [70] S. Sahu , B. Behera , T. K. Maiti and S. Mohapatra , *Chem. Commun.*, 2012, 48 , 8835
- [71] A. Jaiswal , S. S. Ghosh and A. Chattopadhyay , *Chem. Commun.*, 2012, 48 , 407
- [72] S.-T. Yang , X. Wang , H. Wang , F. Lu , P. G. Luo , L. Cao , M. J. Meziani , J.-H. Liu , Y. Liu and M. Chen , *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 , 18110
- [73] Tingting Yu et al "A rapid microwave synthesis of green-emissive carbon dots with solid-state fluorescence and pH-sensitive properties"
- [74] Wang, Youfu; Hu, Aiguo (2014). "Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications". *Journal of Materials Chemistry C*. 2 (34): 6921–39. doi:10.1039/C4TC00988F
- [75] Zhu, Yirong; Ji, Xiaobo; Pan, Chenchi; Sun, Qingqing; Song, Weixin; Fang, Laibing; Chen, Qiyan; Banks, Craig E. (2013). "A carbon quantum dot decorated RuO₂ network: Outstanding supercapacitances under ultrafast charge and discharge". *Energy & Environmental Science*. 6 (12): 3665–75. doi:10.1039/C3EE41776J.
- [76] Oza, Goldie; Ravichandran, M.; Merupo, Victor-Ishrayelu; Shinde, Sachin; Mewada, Ashmi; Ramirez, Jose Tapia; Velumani, S.; Sharon, Madhuri; Sharon, Maheshwar (2016). "Camphor-mediated synthesis of carbon nanoparticles, graphitic shell encapsulated carbon nanocubes and carbon dots for bioimaging". *Scientific Reports*. 6: 21286. Bibcode:2016NatSR...621286O. doi:10.1038/srep21286. PMC 4764906.
- [77] Metal nanoparticle/carbon quantum dot composite as photocatalyst for high efficiency cyclohexane oxidation, Ruihua Liu et al.
- [78] Carbon quantum dots enhanced the activity for the hydrogen evolution reaction in ruthenium-based electrocatalysts, Weidong Li.
- [79] A novel and facile synthesis of carbon quantum dots via salep hydrothermal treatment as the silver nanoparticles support: Application to electroanalytical determination of H₂O₂ in fetal bovine serum, MojtabaJahanbakhshi
- [80] N-doped carbon quantum dots/TiO₂ hybrid composites with enhanced visible light driven photocatalytic activity toward dye wastewater degradation and mechanism insight, Jun Zhang et al.
- [81] ZnO/carbon quantum dots nanocomposites: one-step fabrication and superior photocatalytic ability for toxic gas degradation under visible light at room temperature, Hang Yu et al.
- [82] Carbon quantum dots decorated on ZnO nanoparticles: An efficient visible-light responsive antibacterial agents, Dangge Gao et al.
- [83] All-Carbon Nanosized Hybrid Materials: Fluorescent Carbon Dots Conjugated to Multiwalled Carbon Nanotubes, Skaltsas et al.
- [84] One-pot synthesis of nitrogen-rich carbon dots decorated graphene oxide as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, Wen-JunNiu
- [85] Morphology-dependent electrochemical performance of nitrogen-doped carbon dots@polyaniline hybrids for supercapacitors, Fei Xie et al.
- [86] (Lee et al., 2006)
- [87] Huang, Yu & Liang, Yanling & Rao, Yongfang & Dandan, Zhu & Cao, Jun-Ji & Shen, Zhenxing & Ho, Wingkei & Lee, Shuncheng. (2017). *Environment-Friendly Carbon Quantum Dots/ZnFe₂O₄*

Photocatalysts: Characterization, Biocompatibility and Mechanisms for NO Removal. *Environmental science & technology*. 51. 10.1021/acs.est.6b04460.

[88] Wang, Baogang & Zhao, Bin. (2019). Carbon Dots/CoFe₂O₄ Mesoporous Nanosphere Composites As a Magnetically Separable Visible Light Photocatalyst. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 93. 393-399. 10.1134/S0036024419020043.

[89] Bagherzadeh, Mojtaba & Kaveh, Reyhaneh & Özkar, Saim & Akbayrak, Serdar. (2018). Preparation and characterization of a new CdS–NiFe₂O₄/reduced graphene oxide photocatalyst and its use for degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Research on Chemical Intermediates*. 44. 10.1007/s11164-018-3466-1.

[90] Shuyi Huang, Shibo Jiang, Hongwei Pang, Tao Wen, Abdullah M. Asiri, Khalid A. Alamry, Ahmed Alsaedi, Xiangke Wang, Suhua Wang,

Dual functional nanocomposites of magnetic MnFe₂O₄ and fluorescent carbon dots for efficient U(VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, Volume 368, 2019, Pages 941-950, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.015>.

[91] Friák, Martin & Schindlmayr, Arno & Scheffler, Matthias. (2007). Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New J. Phys.* 9. 10.1088/1367-2630/9/1/005.

[92] Wang, Hui; Wei, Zengyan; Matsui, Hiroshi; Zhou, Shuiqin (2014). Fe carbon quantum dots hybrid nanoflowers for highly active and recyclable visible-light driven photocatalyst. *J. Mater. Chem. A*, 2(38), 15740–15745. doi:10.1039/C4TA03130J

[93] Kahsay, Mebrahtu Hagos. (2018). Synthesis of nitrogen doped carbon quantum dots/magnetite nanocomposites for efficient removal of methyl blue dye pollutant from contaminated water. *RSC Advances*. 8.

[94] Mukesh Lavkush Bhisare, Gangaraju Gedda, M. Shahnawaz Khan, Hui-Fen Wu, Fluorimetric detection of pathogenic bacteria using magnetic carbon dots, *Analytica Chimica Acta*, Volume 920, 2016, Pages 63-71, ISSN 0003-2670, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.025>.

[95] World Health Organization. Progress on sanitation and drinking water. Update and MDG Assessment. 2015 Retrieved at 17/6/2019 by http://www.unicef.org/publications/index_82419.html.

[96] Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem*. 40, 997–1026.

[97] Venturini J. (2019) Application of Ferrite Nanoparticles in Wastewater Treatment. In: Kopp Alves A. (eds) *Nanomaterials for Eco-friendly Applications*. Engineering Materials. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26810-7_9

[98] Fluorescent-Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Derived from Citrus Lemon Juice: Green Synthesis, Mercury(II) Ion Sensing, and Live Cell Imaging
Aschalew Tadesse, Mebrahtu Hagos, Dharmasoth RamaDevi, Kaloth Basavaiah, and Neway Belachew *ACS Omega* 2020 5 (8), 3889-3898 DOI: 10.1021/acsomega.9b03175

[99] Wang, Hui & Shen, Jing & Li, Yingyu & Wei, Zengyan & Cao, Guixin & Gai, Zheng & Hong, Kunlun & Banerjee, Probal & Zhou, Shuiqin. (2014). Magnetic iron oxide–fluorescent carbon dots integrated nanoparticles for dual-modal imaging, near-infrared light-responsive drug carrier and photothermal therapy. *Biomaterials Science*. 2. 915. 10.1039/c3bm60297d.

[100] E.P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, New York, 1984.

- [101] Chapter 3 - Methods for Assessing Surface Cleanliness, Editor(s): Rajiv Kohli, K.L. Mittal, Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12, Elsevier, 2019, Pages 23-105, ISBN 9780128160817,
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816081-7.00003-6>.
- [102] P. Zuo , X. Lu , Z. Sun , Y. Guo and H. A. He , review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots, *Microchim. Acta*, 2016, 183 , 519
- [103] J. B. Wu , M. L. Lin , X. Cong , H. N. Liu and P. H. Tan , Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47 , 1822
- [104] «Παρασκευή και Μελέτη Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές», Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης , Ζούρου Αδαμαντία
- [105] W.D. Perkins, "Fourier Transform-Infrared Spectroscopy". Part 1. Instrumentation. Topics in Chemical Instrumentation. Ed. Frank A. Settle, Jr. *Journal of Chemical Education*, 63:1, January 1986: A5-A10
- [106] X. Ke , C. Bittencourt and G. Van Tendeloo , Possibilities and limitations of advanced transmission electron microscopy for carbon-based nanomaterials, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, 6 , 1541
- [107] Μεσοπορώδη και μέσο ή/και νάνο δομημένα λειτουργικά υλικά για τεχνολογικές εφαρμογές, Α. Βασιλακοπούλου, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2017
- [108] Επίδραση των παραμέτρων της υδροθερμικής μεθόδου στις καταλυτικές ιδιότητες νανοδημητριάς. Κ. Καπλής, Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2018
- [109] Litefti, K., Freire, M.S., Stitou, M. et al. Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark. *Sci Rep* 9, 16530 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53046-z>
- [110] Tamal Sarkar et al 2020 *Nanotechnology* 31 355502
- [111] *RSC Adv.*, 2018,8, 8528-8536
- [112] Jelinek, Raz. (2017). Carbon Quantum Dots. 10.1007/978-3-319-43911-2.
- [113] Nalbandian, Lori & Patrikiadou, Eydokia & Zaspalis, Vassilis & Patrikidou, Anna & Hatzidaki, Eleana & Papandreou, Christos. (2015). Magnetic Nanoparticles in Medical Diagnostic Applications: Synthesis, Characterization and Proteins Conjugation. *Current Nanoscience*. 12. 1-1. 10.2174/1573413712666151210230002.
- [114] Yang, Fan & Xing, He & Wang, Chunxia & Cao, Yan & Li, Yun & Yan, Linan & Liu, Mengmeng & Lv, Mingzhu & Yang, Yanan & Zhao, Xu & Li, Yongfeng. (2018). Controllable and Eco-friendly Synthesis of P-Riched Carbon Quantum Dots and Its Application for Copper (II) ion Sensing. *Applied Surface Science*. 448. 10.1016/j.apsusc.2018.03.246.