



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία υλικών»
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

**«Σύνθεση και Μελέτη Νανοϋβριδικών Υλικών GO-
CuFe₂O₄-CDs για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές»**

Μεταπτυχιακή εργασία

Πέτρου Σοφία-Τερψιθέα

Φυσικός Ε.Κ.Π.Α.

Επιβλέπων: Κορδάτος Κωνσταντίνος,

Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για την ευκαιρία που μου έδωσε και την εμπιστοσύνη που έδειξε κατά την υλοποίηση της παρούσας μελέτης. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα, Άντα Ζούρου, για τη συνεχή βοήθεια και στήριξη που μου παρείχε. Ήταν πάντα δίπλα μου, πρόθυμη να συζητήσει και να λύσει απορίες και προβληματισμούς που προέκυπταν, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους κοντινούς μου ανθρώπους, για όλη την αγάπη, τη συμπαράσταση και την κατανόηση που δείχνουν πάντα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση και η μελέτη νανοϋβριδικών υλικών με βάση τον άνθρακα έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, καθώς επιδεικνύουν αξιοσημείωτες ιδιότητες, βρίσκοντας έτσι εφαρμογή σε διάφορους τομείς. Μεταξύ αυτών των νανοϋβριδικών υλικών, συναντάται ο συνδυασμός των νανοδομών άνθρακα (π.χ. οξειδίου του γραφενίου, τελείες άνθρακα, κλπ.) με μαγνητικά νανοσωματίδια (π.χ. φερρίτες) με σκοπό την αξιοποίησή τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως στόχο τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη ενός καινοτόμου νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄-CDs, ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης διαφόρων ρύπων, όπως βαρέων μετάλλων και οργανικών ενώσεων από το υδάτινο περιβάλλον.

Πιο αναλυτικά, στο Κεφάλαιο 1 γίνεται εισαγωγή στον άνθρακα και στις αλλοτροπικές μορφές του. Ακολούθως, στο Κεφάλαιο 2 και Κεφάλαιο 3, παρουσιάζονται η δομή, οι ιδιότητες, οι μέθοδοι σύνθεσης και οι εφαρμογές του οξειδίου του γραφενίου και των τελειών άνθρακα, αντίστοιχα. Το Κεφάλαιο 4, αποτελεί το τελευταίο κομμάτι του θεωρητικού μέρους, στο οποίο δίνονται πληροφορίες σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά τόσο του οξειδίου του γραφενίου, όσο και των τελειών άνθρακα, τα οποία παρουσιάζονται στην διεθνή βιβλιογραφία. Το Κεφάλαιο 5 αποτελεί το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας, όπου παρουσιάζονται όλες οι πειραματικές διαδικασίες και τεχνικές που ακολουθήθηκαν. Τέλος, στο Κεφάλαιο 6 και στο Κεφάλαιο 7 δίνονται τα αποτελέσματα καθώς, επίσης, και τα συμπεράσματα και οι προτάσεις για μελλοντική εργασία, αντίστοιχα.

ABSTRACT

In recent years, the synthesis and study of carbon-based nanohybrid materials have attracted the interest of the scientific community as they demonstrate noteworthy properties, resulting in their applications in various fields. Among these nanohybrid materials, the combination of carbon-based nanomaterials (e.g. graphene oxide, carbon dots) with magnetic nanoparticles (e.g. ferrites) has been reported for their utilization in environmental applications.

The present master's thesis focuses on synthesis, characterization and investigation of the novel nanohybrid material GO-CuFe₂O₄-CDs, for its use as an adsorbent for the removal of pollutants, such as heavy metal ion and organic compounds from the aqueous environment.

More specifically, Chapter 1 is an introduction to carbon and its allotropic forms. Subsequently, Chapter 2 and Chapter 3 discuss the structure, properties, synthesis methods and the applications of graphene oxide and carbon dots, respectively. Chapter 4, includes the last theoretical part of this thesis, which focuses on the studies published in the literature about graphene oxide-based nanohybrid materials and carbon-dots-based nanohybrid materials, as well. In Chapter 5, the experimental procedures and techniques followed during the present research are presented. Finally, Chapter 6 and Chapter 7, include the results, as well as the conclusions and suggestions for future study, respectively.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	8
1.1. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ Ο ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ	8
1.2. ΝΑΝΟΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	10
1.2.1. ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ	10
1.2.2. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	11
1.2.3. ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	12
1.2.4. ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	14
2.1. ΔΟΜΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	14
2.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	17
2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	20
2.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	23
3.1. ΔΟΜΗ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	23
3.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	25
3.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	26
3.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	31
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	31
4.2. ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	32
4.2.1. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ..	32
4.2.2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ...	36
4.3. ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	36
4.3.1. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	36
4.3.2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	40
4.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	43
5.1. ΣΚΟΠΟΣ	43
5.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	43
5.2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	43
5.2.2. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	45
5.2.3. ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	46

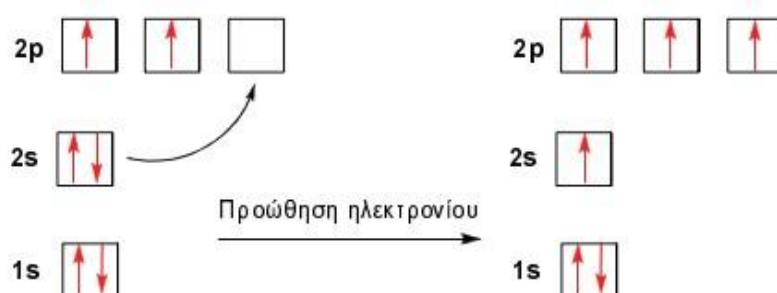
5.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	47
5.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ GO-CuFe ₂ O ₄ -CDs	49
5.5. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ GO-CuFe ₂ O ₄ -CDS	51
5.5.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	51
5.5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	54
5.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	56
5.6.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)	56
5.6.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FT-IR)	57
5.6.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM)	58
5.6.4. ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΖΩΤΟΥ	59
5.6.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ (FAAS)	60
5.6.6. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΟΡΑΤΟΥ UV-Vis	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	64
6.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ GO ΚΑΙ CDS	64
6.1.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ FT-IR	64
6.1.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ UV-Vis	65
6.1.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD	66
6.1.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ N ₂	67
6.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ GO-CuFe ₂ O ₄ -CDS	69
6.2.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ FT-IR	69
6.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD	70
6.2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ N ₂	72
6.2.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ HR-TEM	74
6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ	77
6.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ FAAS	77
6.3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ UV-Vis	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	82
7.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	82
7.1.1. ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	82
7.1.2. ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ GO-CuFe ₂ O ₄ -CDS	83
7.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

1.1. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ Ο ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ

Ο άνθρακας είναι ένα χημικό στοιχείο που συμβολίζεται με C, έχει ατομικό αριθμό 6 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [He] $2s^2 2p^2$. Αποτελεί το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν, όσον αφορά τη μάζα, και το δεύτερο σε αφθονία στοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό. Έχει την ικανότητα να σχηματίζει ποικιλία οργανικών ενώσεων, ενώ εμφανίζει αλλοτροπικές μορφές με πληθώρα ιδιοτήτων. Το χαρακτηριστικό αυτό λοιπόν, κάνει τον άνθρακα ένα από τα σημαντικότερα χημικά στοιχεία και η αιτία είναι ο υβριδισμός που παρουσιάζει. ^[1,2]

Πιο συγκεκριμένα, το άτομο του άνθρακα είναι δυνατόν να σχηματίσει μέχρι και τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, και όχι δύο, όπως προβλέπει κανονικά η θεωρία του δεσμού σθένους. Συνεπώς, κάποιο ηλεκτρόνιο προωθείται από το τροχιακό 2s στα 2p, λόγω της μικρής ενεργειακής διαφοράς τους. ^[3]



Σχήμα 1.1 Μηχανισμός ηλεκτρονιακής προώθησης στο άτομο του άνθρακα. ^[3]

Δεδομένου ότι υπάρχουν τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια στο άτομο του άνθρακα, μπορούν τελικά να σχηματιστούν τέσσερις δεσμοί ανάμεσα στο άτομο του C και σε τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα ή ετεροάτομα όπως άτομα H, O, N κ.λπ.

Πιο συγκεκριμένα, στους δεσμούς που υπάρχουν στο μόριο του μεθανίου (CH_4), μεταξύ του κεντρικού ατόμου άνθρακα και των 4 περιφερειακών ατόμων υδρογόνου κάποιος θα μπορούσε να παρατηρήσει τον σχηματισμό των τεσσάρων δεσμών μέσω των ακόλουθων επικαλύψεων:

- επικάλυψη του τροχιακού 2s του C με το τροχιακό 1s του H
- επικάλυψη του $2p_x$ τροχιακού C με το 1s τροχιακό του H
- επικάλυψη του $2p_y$ τροχιακού του C με το 1s τροχιακό του H

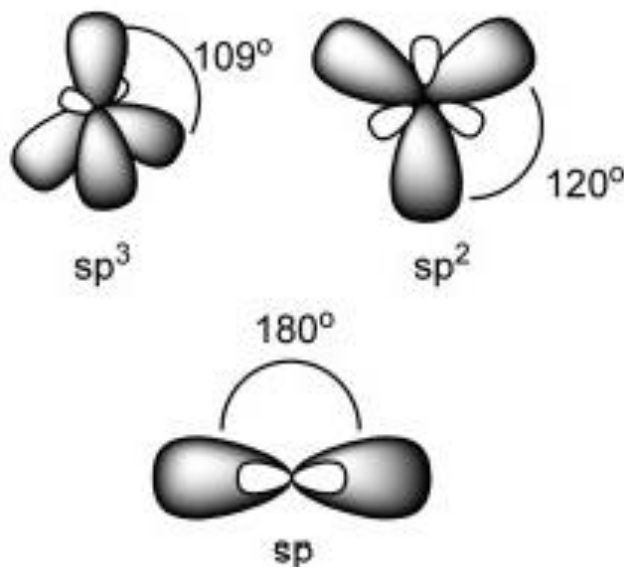
δ) επικάλυψη του $2p_z$ τροχιακού του C με το $1s$ τροχιακό του H.

Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει, πως οι τέσσερις δεσμοί C-H στο μεθάνιο δεν θα ήταν ισοδύναμοι (ενέργεια, μήκος κ.λπ.), λόγω του ότι θα σχηματίζονταν με επικάλυψη διαφορετικών ατομικών τροχιακών μεταξύ των διαφορετικών ατόμων. Η αδυναμία λοιπόν να εξηγηθεί η ισοδυναμία των τεσσάρων δεσμών C – H, οδήγησε στην εισαγωγή μιας νέας έννοιας, που ονομάζεται υβριδισμός. Ο όρος αυτός δηλώνει την ανάμιξη ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου, που οδηγεί στην δημιουργία νέων ισότιμων τροχιακών, τα οποία λέγονται υβριδικά τροχιακά. Τα διαφορετικά είδη υβριδισμού του C παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2. ^[3]

Πιο συγκεκριμένα, από την συγχώνευση ενός τροχιακού s και p , προκύπτει ο υβριδισμός sp , κατά τον οποίο σχηματίζονται δύο ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp , γραμμικά μεταξύ τους. Έτσι και στον άνθρακα, παρατηρείται επικάλυψη $sp - sp$ υβριδικών τροχιακών των δύο ατόμων του, σχηματίζοντας έναν σ δεσμό, και πλευρική επικάλυψη των δύο p τροχιακών κάθε ατόμου, σχηματίζοντας δύο π δεσμούς. Ο συγκεκριμένος συνδυασμός δεσμών λοιπόν, έχει ως συνέπεια τη δημιουργία τριπλού δεσμού $C \equiv C$. ^[3]

Από την συγχώνευση ενός τροχιακού s και δύο τροχιακών p του ίδιου ατόμου, προκύπτει υβριδισμός sp^2 , δηλαδή σχηματισμός τριών ισότιμων υβριδικών τροχιακών, με γωνία 120° μεταξύ τους. Οπότε και στον άνθρακα, παρατηρείται επικάλυψη $sp^2 - sp^2$ υβριδικών τροχιακών των δύο ατόμων του, σχηματίζοντας έναν σ δεσμό, και πλευρική επικάλυψη των τροχιακών p , σχηματίζοντας έναν π δεσμό. Ο συνδυασμός αυτός (ένας δεσμός σ και ένας δεσμός π), οδηγεί τελικά σε διπλό δεσμό $C = C$. ^[3]

Τέλος, από την συγχώνευση ενός s τροχιακού και τριών p τροχιακών του ίδιου ατόμου, προκύπτει ο υβριδισμός sp^3 , και συγκεκριμένα σχηματισμός τροχιακών με τετραεδρική γεωμετρική διάταξη. Παρατηρείται λοιπόν επικάλυψη $sp^3 - sp^3$ υβριδικών τροχιακών, σχηματίζοντας έναν δεσμό σ , δηλαδή έναν απλό δεσμό C-C. ^[3]



Σχήμα 1.2 Οι τρεις υβριδισμοί του άνθρακα. ^[4]

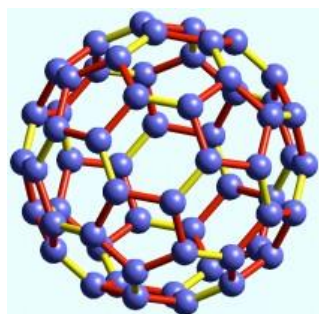
1.2. ΝΑΝΟΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως προαναφέρθηκε, ο υβριδισμός του άνθρακα είναι το χαρακτηριστικό που καθιστά αυτό το στοιχείο ξεχωριστό, καθώς οδηγεί στην ύπαρξη διαφόρων αλλοτροπικών μορφών του. Οι πιο γνωστές και συνήθεις μορφές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες οι νανοαλλοτροπικές μορφές του είναι αυτές που έχουν απασχολήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Οι κυριότερες από αυτές αναφέρονται ακολούθως.

1.2.1. ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ

Τα φουλερένια (fullerenes) ανακαλύφθηκαν το 1985 και είναι κλειστές πολυεδρικές δομές που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από άνθρακα, ενώ παρουσιάζουν ξεχωριστές οπτικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες. Το πιο γνωστό φουλερένιο λέγεται Buckyball και αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}), το οποίο έχει σφαιρική δομή. Η δομή του, είναι ένας συνδυασμός 12 πενταγωνικών και 20 εξαγωνικών δακτυλίων, που σχηματίζουν 60 κορυφές, η καθεμία από τις οποίες καλύπτεται από έναν άνθρακα. Η διάμετρος του υπολογίζεται στα 0,7nm και στο μόριο δεν υφίσταται συντονισμός-μεσομέρεια, αλλά συμπεριφέρεται ως μία πολυολεφίνη. Συγκεκριμένα, στους πενταγωνικούς δακτυλίους η απόσταση των δεσμών είναι $1,46\text{\AA}$, κάτι που αντιστοιχεί σε απλούς δεσμούς, ενώ στους εξαγωνικούς δακτυλίους εναλλάσσονται απλοί δεσμοί ($1,46\text{\AA}$) με διπλούς δεσμούς ($1,40\text{\AA}$). ^[5,6]

Στα φουλερένια τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν sp^2 υβριδισμό και η κλειτή δομή του οδηγεί λόγω του υβριδισμού στην καμπυλότητα του μορίου. Αποτελούν γενικά ισχυρά και σταθερά μόρια, εάν σκεφτεί κανείς ότι ύστερα από υψηλές πιέσεις, μπορούν να επανέλθουν ξανά στην αρχική τους μορφή. Η ιδιότητα αυτή λοιπόν, προσδίδει υψηλή σταθερότητα στο μόριο και εν τέλει φαίνεται να είναι πιο σκληρά από το χάλυβα και το διαμάντι. Χάρη στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους λοιπόν, τα φουλερένια χρησιμοποιούνται εκτενώς στον κλάδο της Χημείας, της Ιατρικής, της Νανοτεχνολογίας και της Φαρμακευτικής, βρίσκοντας εφαρμογή σε υπεραγωγούς, καταλύτες, φωτοβολταϊκά, αποθήκευση υδρογόνου κ.α. ^[5,6]

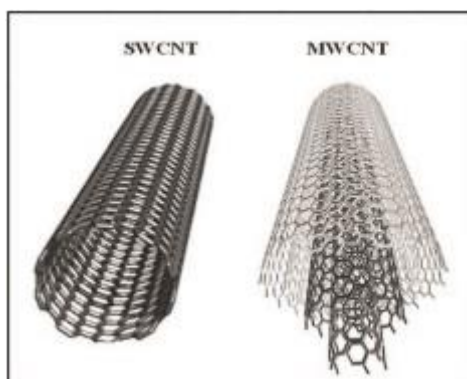


Σχήμα 1.3 Η δομή του C_{60} . ^[5]

1.2.2. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) ανακαλύφθηκαν επίσημα για πρώτη φορά το 1991 και χάρη στα μοναδικά χαρακτηριστικά τους, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στη βιοϊατρική, την οπτική και τη νανοηλεκτρονική. Είναι υλικά που εμφανίζονται σε σχήμα σωληνοειδές, μήκους μερικών μικρομέτρων και με διάμετρο στην τάξη των νανομέτρων. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τον αριθμό των γραφιτικών επιπέδων που αναδιπλώνονται κάθε φορά:

- i) Στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) με διάμετρο κοντά στο 1 nm.
- ii) Και στους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs), με διάμετρο κάποιες δεκάδες νανόμετρα.



Σχήμα 1.4 Η μορφή των SWCNTs και MWCNTs. [7]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται το δεύτερο σκληρότερο νανοϋλικό μετά το γραφένιο και παρουσιάζουν τεράστια αντοχή στον εφελκυσμό. Μπορούν να αντέξουν σε υψηλές πιέσεις (μέχρι και 24GPa για τα SWCNTs) χωρίς να υποστούν κανένα σημαντικό ελάττωμα, ιδιότητα που αποδίδεται στην ύπαρξη των ισχυρών sp^2 δεσμών C-C. Εμφανίζουν επίσης υψηλή θερμική αγωγιμότητα και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τη μορφή και το σχήμα κάθε φορά (πάχος, αριθμός στρώσεων, είδος περιέλιξης). Παρόλο που προκύπτουν δηλαδή από τα ίδια φύλλα γραφίτη, οι νανοσωλήνες άνθρακα καταλήγουν τελικά να συμπεριφέρονται είτε σαν μέταλλα είτε σαν ημιαγωγοί. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 10^5 μέχρι 10^6 S/m για μεταλλικούς SWCNTs, για τους ημιαγωγικούς γύρω στα 10 S/m και για τους MWCNTs από 10^7 μέχρι 10^8 S/m. Τέλος, η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να φτάσει την τιμή των $3300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. [6,7,8]

1.2.3. ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 και αποτελεί δισδιάστατο κρύσταλλο, που συχνά χαρακτηρίζεται και σαν μονοστοιβάδα που έχει αποσπαστεί από τον γραφίτη. Πιο συγκεκριμένα, θεωρείται ένα μεμονωμένο στρώμα ατόμων άνθρακα, οργανωμένων σε εξαγωνικό πλέγμα. Είναι λοιπόν ένα επίπεδο φύλλο, που αποτελείται από άνθρακα με sp^2 υβριδισμένα τροχιακά και εμφανίζει πλεγματοειδή δομή που μοιάζει με κηρύθρα. Έχει αδιαμφισβήτητα κινήσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, και ο λόγος είναι οι εξαιρετικές θερμικές, οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές ιδιότητες και η σταθερή δομή του. [9]

Ένα παράγωγο του γραφενίου, είναι το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO). Συγκεκριμένα, η προσθήκη λειτουργικών χημικών ομάδων στην επιφάνεια του γραφενίου, οδηγεί σε διαφορετικές ιδιότητες, όπως η βελτίωση της διασποράς σε

διάφορους διαλύτες και η μείωση της αγωγιμότητας. Οι ιδιότητες του GO, η δομή και οι μέθοδοι σύνθεσής του, θα παρουσιαστούν αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο. ^[10]

1.2.4. ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

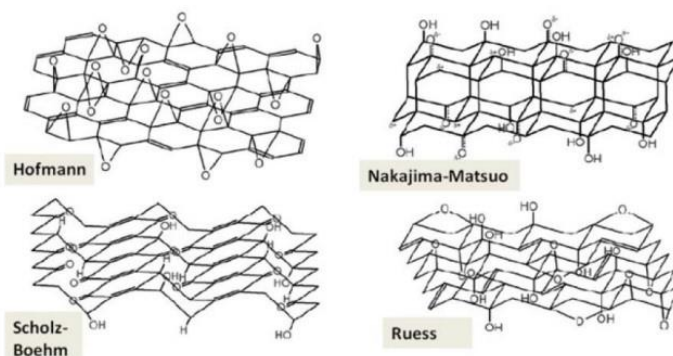
Οι τελείες άνθρακα (carbon dots, CDs) αποτελούν μια νέα κατηγορία νανοσωματιδίων άνθρακα. Θεωρούνται ημιαγώγιμα νανοσωματίδια και πρώτη φορά ανακαλύφθηκαν τυχαία το 2004 κατά τον καθαρισμό SWCNTs. Εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, όπως χαμηλή τοξικότητα, υψηλή βιοσυμβατότητα, χημική αδράνεια, αλλά και έντονο φθορισμό. Στην επιφάνεια τους, φιλοξενούνται διάφορες λειτουργικές ομάδες, χαρακτηριστικό δηλαδή που σε συνδυασμό με τα προηγούμενα, μπορεί να καταστήσει τις τελείες άνθρακα, ένα πολλά υποσχόμενο νανοϋλικό. Είναι δυνατόν λοιπόν, τέτοια υλικά να βρουν εφαρμογές στη φωτοκατάλυση, στη βιολογική απεικόνιση και στους υπερπυκνωτές. Μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή μεμβρανών, στην ανίχνευση ιόντων και βαρέων μετάλλων, άρα και στην εξυγίανση μολυσμένων υδάτων. Περισσότερες λεπτομέρειες όσον αφορά τις τελείες άνθρακα, τα χαρακτηριστικά τους, τις μεθόδους παρασκευής τους κ.α. θα συζητηθούν εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο. ^[11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.1. ΔΟΜΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

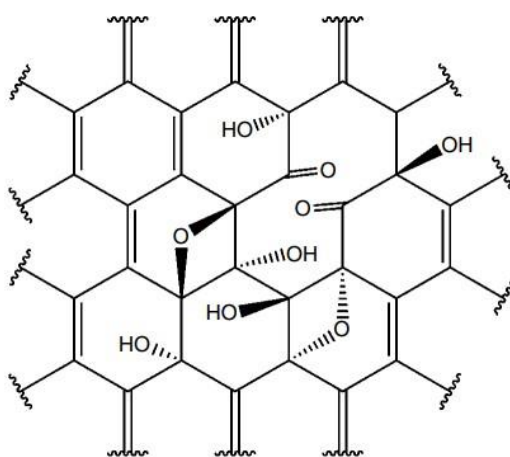
Το οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) είναι ένα 2-D υλικό, που ανακαλύφθηκε από τον B.C. Brodie το 1859 και αποτελεί παράγωγο του γραφενίου. Ουσιαστικά, κατά την οξείδωσή του γραφίτη, λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως υδροξυλ-ομάδες (-OH), καρβοξυλ-ομάδες (-COOH), καρβονυλ-ομάδες (-C=O) και εποξυ-ομάδες (-C-O-C-), συνδέονται με τα άτομα του άνθρακα στο εξαγωνικό πλέγμα. Αυξάνεται έτσι η απόσταση μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων και προσδίδεται σε αυτά υδροφιλικότητα. Ως συνέπεια, είναι εφικτός ο διαχωρισμός των οξειδωμένων γραφιτικών επιπέδων, εάν γίνει διασπορά σε υδατικά διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του γραφενίου αποτελείται από ένα ή μερικά οξειδωμένα γραφενικά στρώματα. [12,13]

Η ακριβής χημική δομή του οξειδίου του γραφενίου αποτελεί μέχρι και σήμερα αντικείμενο μελέτης, λόγω της πολυπλοκότητας του ίδιου του υλικού και της μερικώς άμορφης δομής του. Ωστόσο, έχουν προταθεί διάφορα δομικά μοντέλα περιγραφής κατά τα χρόνια. Τα περισσότερα αυτών, περιγράφουν επαναλαμβανόμενα πλέγματα που απαρτίζονται από διακριτές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Συγκεκριμένα, οι Hofmann και Holst πρότειναν δομή που αποτελείται από εποξυ-ομάδες διασπαρμένες κατά πλάτος των βασικών επιπέδων του γραφίτη, με μοριακή φόρμουλα C_2O . Έπειτα ο Ruess, στο προηγούμενο μοντέλο, πρόσθεσε υδροξυλομάδες για να δικαιολογήσει την περιεκτικότητα του GO σε υδρογόνο και άλλαξε τον sp^2 υβριδισμό των επιπέδων, σε sp^3 . Στη συνέχεια, οι Scholz και Boehm παρουσίασαν μία δομή που δεν περιέχει εποξυ-ομάδες και αιθερο-ομάδες. Τέλος, οι Nakajima και Matsuo, πρότειναν ένα πλαίσιο πλέγματος, που μοιάζει με αυτό των πολυδικαρβονικών μονοφθοριούχων $(C_2F)_n$. [14,15]



Σχήμα 2.1 Σύνοψη των μοντέλων που έχουν προταθεί για τη δομή του GO. [13]

Τα σημαντικότερα και πιο πρόσφατα μοντέλα όμως, είναι αυτά των Lerf–Klinowski (1998) και Szabó–Dékány (2006). Σύμφωνα λοιπόν με τους Szabó–Dékány, το GO χαρακτηρίζεται από μία περιοδική δομή, που αποτελείται από αρωματικές και μη αρωματικές λωρίδες. Οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου των μη αρωματικών λωρίδων, είναι υδροξυλ- και εποξυ-ομάδες, ενώ στις περιοχές όπου ο δεσμός C–C διασπάται, σχηματίζονται κετόνες και κινόνες. Η δομή που προτείνει το συγκεκριμένο μοντέλο παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. ^[13]



Σχήμα 2.2 Η χημική δομή του οξειδίου GO σύμφωνα με το μοντέλο Szabó–Dékány. ^[16]

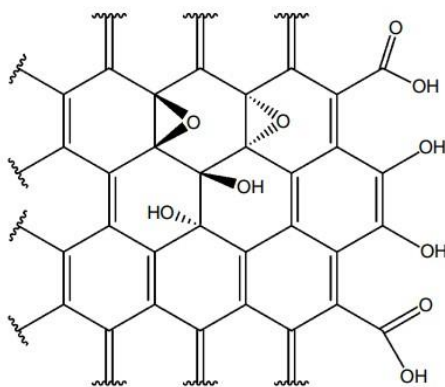
Σύμφωνα τώρα με τη θεωρία των Lerf–Klinowski, η επιφάνεια του GO αποτελείται από δύο είδη τυχαία κατανεμημένων περιοχών:

- α) τις γραφιτικές περιοχές με τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα, τα οποία έχουν επιβιώσει από την οξείδωση,
- β) τις οξειδωμένες περιοχές με τα sp^3 υβριδισμένα άτομα άνθρακα.

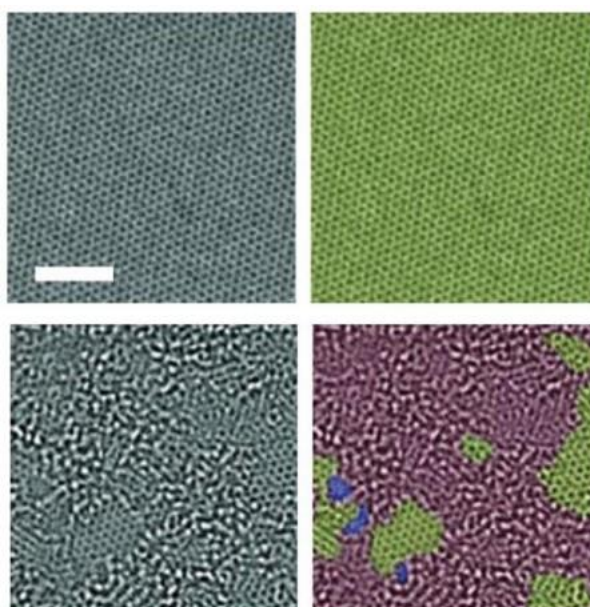
Τα άκρα του GO λοιπόν καλύπτονται από καρβοξυλ- και υδροξυλ-ομάδες, ενώ στις οξειδωμένες περιοχές εμπεριέχονται εποξυ- και υδροξυλ-ομάδες (τριτοταγείς αλκοόλες). Συγκεκριμένα, στις πρώτες μελέτες τους, οι Lerf–Klinowski χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) στερεάς κατάστασης για τον χαρακτηρισμό των υλικών. Παρασκεύασαν παράγωγα του GO και εστίασαν έτσι σε συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά. Χρησιμοποίησαν επίσης τη μέθοδο CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) και συμβουλευτήκαν το μοντέλο Mermoux, σύμφωνα με το οποίο όλοι οι άνθρακες του GO, είναι τεταρτοταγείς. Απέδειξαν τελικά ότι οι άνθρακες συνδέονται με χαρακτηριστικές ομάδες υδροξυλίων,

σχηματίζοντας τριτογενείς αλκοόλες, εποξειδία (1,2-αιθέρα) και αλκένια. Διαπιστώθηκε επίσης η ύπαρξη καρβοξυλίων στην άκρη των επιπέδων, αλλά και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων, γεγονός που συμβάλλει στη δομή στοίβαξης του GO. ^[13,15]

Το 2010, το μοντέλο αυτό επιβεβαιώθηκε έπειτα από ανάλυση της δομής του GO σε ατομικό επίπεδο, και συγκεκριμένα μέσω εικόνων HR-TEM. Παρατηρήθηκε τελικά ότι η δομή όντως απαρτίζεται από δύο διαφορετικές περιοχές, όπως ακριβώς υπέθεσαν οι Lerf-Klinowski. Η χημική δομή του GO σύμφωνα με το μοντέλο Lerf-Klinowski φαίνεται στο Σχήμα 2.3, ενώ η δομή του μέσω HR-TEM ανάλυσης, παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1. ^[13,16]



Σχήμα 2.3 Η χημική δομή του οξειδίου GO σύμφωνα με το μοντέλο Lerf-Klinowski. ^[16]



Εικόνα 2.1 Η δομή του γραφενίου (πάνω) και του οξειδίου του γραφενίου (κάτω) μέσω της HR-TEM. Οι γραφιτικές και οι οξειδωμένες περιοχές παρουσιάζονται με πράσινο και μωβ χρώμα, αντίστοιχα. Με μπλε εμφανίζονται οι ατέλειες του πλέγματος. ^[13,16]

Ωστόσο, παρά τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί κατά τα χρόνια, ακόμη δεν έχει καθιερωθεί μία ακριβής χημική δομή για το GO. Γι' αυτό το λόγο, απαιτούνται κι άλλες μέθοδοι χαρακτηρισμού με στόχο την περαιτέρω ανάλυση της δομής του. Κάποιες από αυτές είναι:

- η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR), που αποτελεί μία γρήγορη μέθοδο ταυτοποίησης των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια GO.
- η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction Spectroscopy, XRD). Μία μέθοδος δομικού χαρακτηρισμού του GO, μέσω της οποίας καθορίζεται η ενδιάμεση απόσταση των επιπέδων του και ο βαθμός οξείδωσής του.
- η φασματοσκοπία Raman, η οποία συνεισφέρει στη μελέτη των ελαττωμάτων των κρυσταλλικών δομών
- η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), που παρέχει πληροφορίες σχετικά με το χημικό περιβάλλον των ατόμων άνθρακα του GO ^[13]

2.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

- **Ηλεκτρικές Ιδιότητες**

Το GO δεν είναι αγωγίμο υλικό σαν το γραφένιο, πράγμα που οφείλεται στην αυξημένη παρουσία κορεσμένων sp^3 δεσμών και στις οξυγονούχες ομάδες που συνδέονται με τα άτομα του άνθρακα. Σαν αποτέλεσμα, το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται και συγκεκριμένα υπολογίζεται να είναι 6,50eV. Παρ'όλα αυτά, οι ιδιότητες του GO μπορούν να τροποποιηθούν μέσω διαφόρων χημικών και θερμικών διεργασιών. Για παράδειγμα, το GO συχνά υπόκειται σε χημική αναγωγή, δίνοντας το ανηγμένο GO (reduced GO, rGO), το οποίο είναι είτε ημιαγωγός, είτε αγωγός. Με λίγα λόγια λοιπόν, μέσω της αποκατάστασης του π -δικτύου, είναι δυνατόν τελικά να ανακτηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα. ^[13,17]

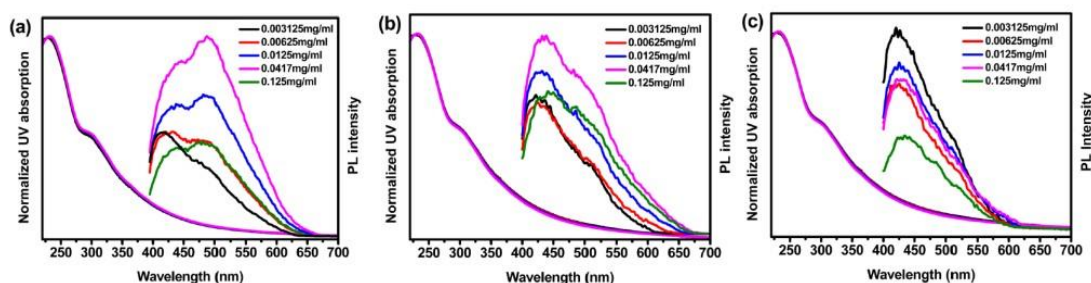
- **Μηχανικές ιδιότητες**

Οι μηχανικές ιδιότητες του GO υποβαθμίζονται σε σχέση με το γραφένιο, λόγω της αυξημένης επικάλυψης της επιφάνειας του από λειτουργικές ομάδες. Είναι γνωστό άλλωστε ότι οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται κυρίως από την επιφανειακή κάλυψη

και τη διάταξη. Ωστόσο, η διαδικασία της οξείδωσης του γραφενίου οδηγεί στη υποβάθμιση αυτών των ιδιοτήτων, εξαιτίας του διαταραγμένου sp^2 δικτύου του. Έτσι το μέτρο ελαστικότητας ενός φύλλου GO, υπολογίζεται να είναι 6 με 42 GPa, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Όσο όμως το πάχος του μειώνεται, το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να φτάσει και τα 200 GPa. [18,19]

• Οπτικές Ιδιότητες

Αντίστοιχα, οι οπτικές ιδιότητες του GO διαφέρουν σημαντικά από αυτές του γραφενίου. Το γραφένιο λοιπόν είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος, ο οποίος εμφανίζει σταθερή απορρόφηση κατά μήκος του ορατού. Έπειτα όμως από τη διαδικασία οξείδωσης του γραφενίου, δημιουργείται ένα ενεργειακό χάσμα (bandgap), το οποίο τελικά αποδίδει στο GO διαφορετικές οπτικές ιδιότητες. Έτσι η οπτική απορρόφηση του GO τελικά, είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτήν του γραφενίου. Επίσης, το GO φαίνεται να παρουσιάζει ισχυρότερη φωτοφωταύγεια από το γραφένιο στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους. Συγκεκριμένα, έχει ανακαλυφθεί ότι τα φαινόμενα αυτά, είναι πιο έντονα όταν το pH είναι χαμηλό και η συγκέντρωση του GO υψηλή. [20,21]

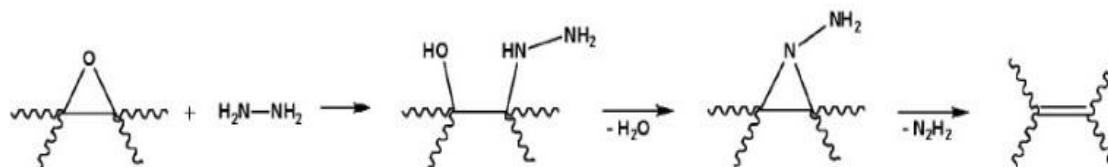


Σχήμα 2.4 Φάσματα οπτικής απορρόφησης και φωτοφωταύγειας δειγμάτων GO διαφορετικής συγκέντρωσης για τιμές pH: (a) 2, (b) 7 και (c) 12. [13]

• Χημικές Ιδιότητες

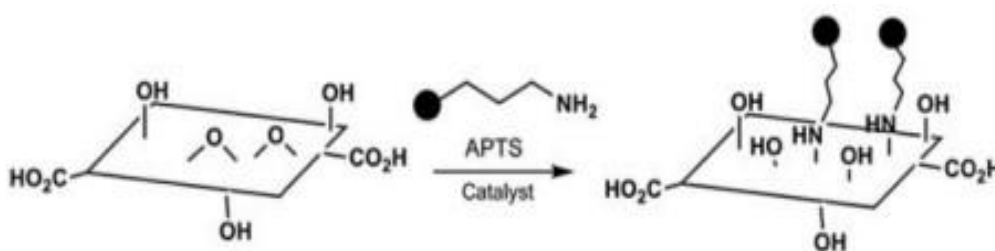
Όπως έχει προαναφερθεί, η δομή του GO δεν έχει προσδιοριστεί πλήρως μέχρι και σήμερα, άρα η μελέτη των χημικών ιδιοτήτων του είναι αρκετά δύσκολη. Γενικά, η χημική ενεργότητα του GO εξαρτάται από τη συγκέντρωση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνειά του και την ύπαρξη ελαττωματικών θέσεων στη δομή του. Δύο σημαντικές χημικές αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει μέρος το GO, είναι η αναγωγή (αφαίρεση ομάδων οξυγόνου) και η χημική τροποποίηση (προσθήκη λειτουργικών ομάδων). [13,22]

Με την αναγωγή του GO πραγματοποιείται η αποκατάσταση του sp^2 δικτύου και η δημιουργία μια γραφιτικής δομής, άρα και επαναφορά την αγωγιμότητας. Από αυτή τη διαδικασία λοιπόν προκύπτει το rGO. Η συγκεκριμένη χημική αντίδραση επιτυγχάνεται με χημικό, θερμικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο. Συνήθως όμως επιλέγεται η χημική αναγωγή, με χρήση ισχυρών αναγωγικών αντιδρώντων, όπως υδραζίνης (N_2H_4) ή βοροϋδριδίου του νατρίου ($NaBH_4$). [13,22]

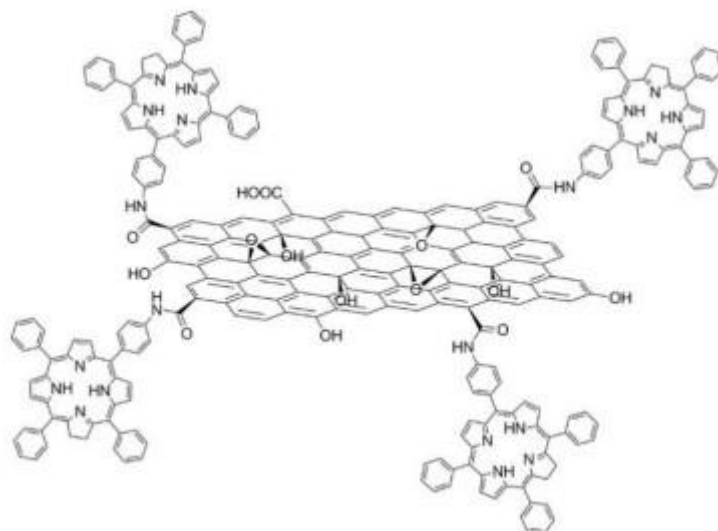


Σχήμα 2.5 Προτεινόμενος μηχανισμός της χημικής αναγωγής του GO παρουσία N_2H_4 . [13]

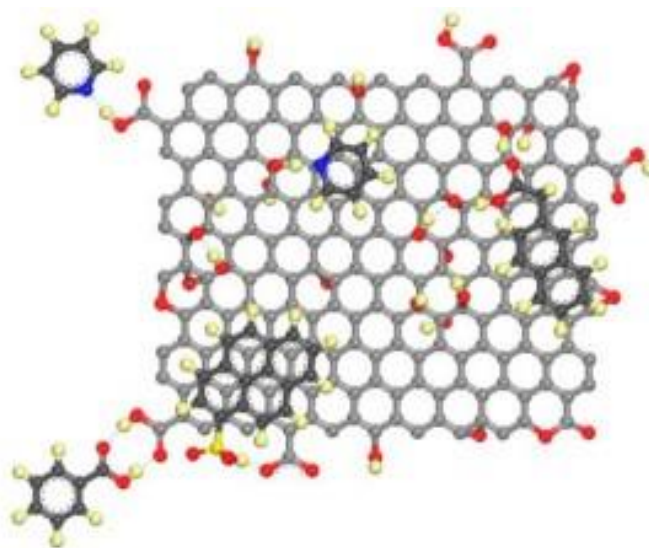
Η χημική τροποποίηση του GO επιτυγχάνεται με την προσθήκη άλλων λειτουργικών ομάδων στο επίπεδό του, με ομοιοπολικό ή μη ομοιοπολικό τρόπο. Η ομοιοπολική χημική τροποποίηση συμβαίνει στις λειτουργικές ομάδες του κυρίως επιπέδου ή στα άκρα του. Αντιθέτως, η μη ομοιοπολική χημική τροποποίηση βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις Van der Waals ή στις π-π αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ του GO και των οργανικών μορίων ή πολυμερών. Παρ'όλα αυτά, δύναται να δημιουργηθούν δεσμοί υδρογόνου ή να παρατηρηθούν ιοντικές αλληλεπιδράσεις, εξαιτίας της εκτενούς ύπαρξης οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια και στα άκρα του GO. [13]



Σχήμα 2.6 Η ομοιοπολική χημική τροποποίηση με APTS (3-aminopropyltriethoxysilane), που συμβαίνει στις εποξυ-ομάδες του κυρίως επιπέδου του GO. [22]



Σχήμα 2.7 Η ομοιοπολική χημική τροποποίηση που συμβαίνει στις καρβοξυλομάδες των άκρων του GO με μόρια πορφυρίνης. ^[13]



Σχήμα 2.8 Παρουσία π-π αλληλεπιδράσεων και σχηματισμός δεσμών υδρογόνου κατά τη μη-ομοιοπολική χημική αντίδραση του GO. ^[23]

2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το GO όπως προαναφέρθηκε, προκύπτει από την οξείδωση του γραφίτη, με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων και στα πλαίσια ενός όξινου συμπυκνωμένου περιβάλλοντος. Εδώ και δεκαετίες λοιπόν, οι επιστήμονες ασχολούνται με τη σύνθεση του GO και οι κυριότερες τεχνικές ανάλογα με τα μέσα που χρησιμοποιούνται, είναι οι ακόλουθες: ^[13]

- **Μέθοδος Brodie**

Πρώτος ο B. C. Brodie ανακάλυψε το 1859 τυχαία το οξειδίο του γραφενίου, κατά τη διάρκεια μελετών της δομής και της χημικής δραστηριότητας του γραφίτη. Εκτέλεσε συγκεκριμένα αντιδράσεις οξείδωσης του γραφίτη, προσθέτοντας χλωρικό κάλιο (KClO_3) σε διάλυμα γραφίτη, μέσα σε ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3). Η αντίδραση πραγματοποιείται για χρονικό διάστημα 3-4 ημερών, σε θερμοκρασία 60° και με αναλογία γραφίτη-χλωρικού καλίου, 1:3. Το προϊόν όμως που λαμβάνεται είναι μερικώς οξειδωμένο και γι'αυτό πρέπει να απομονωθεί, να καθαριστεί και να τεθεί ξανά σε νέους κύκλους οξείδωσης, έως ότου οξειδωθεί πλήρως. Έτσι η μέθοδος αυτή κρίνεται τελικά μη κατάλληλη, λόγω του τελευταίου μειονεκτήματος που παρουσιάζει. [12,13,24]

- **Μέθοδος Staundenmaier**

Περίπου 40 χρόνια μετά, το 1898, ο L. Staundenmaier επιχείρησε να βελτιώσει τη μέθοδο Brodie, προσθέτοντας στην αντίδραση πυκνόθειικό οξύ (H_2SO_4), με στόχο να αυξήσει την οξύτητα του διαλύματος γραφίτη. Συγχρόνως, προχώρησε και στην σταδιακή προσθήκη του χλωρικού οξέος, πετυχαίνοντας τελικά οξείδωση του γραφίτη σε μόνο ένα στάδιο. Παρ'όλα αυτά η τελική ποσότητα του παραγόμενου GO δεν είναι αρκετή, ενώ ακόμη υπάρχει κίνδυνος εκρήξεων, λόγω της διαδοχικής προσθήκης χλωρικού καλίου. Παρά λοιπόν τις βελτιώσεις που έγιναν, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν κρίνεται και πάλι ως ιδανική. [14,24]

- **Μέθοδος Hummers**

Το 1958, οι χημικοί W. Hummers and R. Offeman παρουσίασαν μια εναλλακτική τεχνική οξείδωσης για την σύνθεση του GO, η οποία προτιμάται και εφαρμόζεται μέχρι σήμερα. Σαν οξειδωτικά μέσα λοιπόν, χρησιμοποίησαν υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4) και νιτρικό νάτριο (NaNO_3), παρουσία πυκνούθειικού οξέος (H_2SO_4). Με λίγα λόγια, το NaNO_3 αντικατέστησε το ατμίζον HNO_3 , με σκοπό να αποφευχθούν τα παραγόμενα οξέα, ενώ το KMnO_4 πήρε τη θέση του KClO_3 , εξαλείφοντας τις εκρήξεις κατά τη διεργασία της οξείδωσης. Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι το τελικό προϊόν χαρακτηρίζεται από υψηλή ποιότητα, ενώ επίσης λαμβάνεται άμεσα, σε χρονικό διάστημα δύο ωρών. Ωστόσο, δε παύουν να υπάρχουν και μειονεκτήματα, όπως παραγωγή τοξικών αερίων, πχ NO_2 και το N_2O_4 . [24]

2.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο και τα παράγωγά του, χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν, χρησιμοποιούνται γενικότερα σε πολυάριθμες εφαρμογές. Ωστόσο είναι γνωστό ότι το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί σε γραφένιο. Γι' αυτό το λόγο, το GO χρησιμοποιείται για την παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα. Μπορεί στο πλέγμα του GO να υπάρχουν ατέλειες σε σύγκριση με το γραφένιο, οι οποίες υποβαθμίζουν τις ιδιότητες του, αλλά η απόδοσή του, επιτρέπει τη σύνθεση νέων υβριδικών υλικών με άριστες ιδιότητες. ^[14]

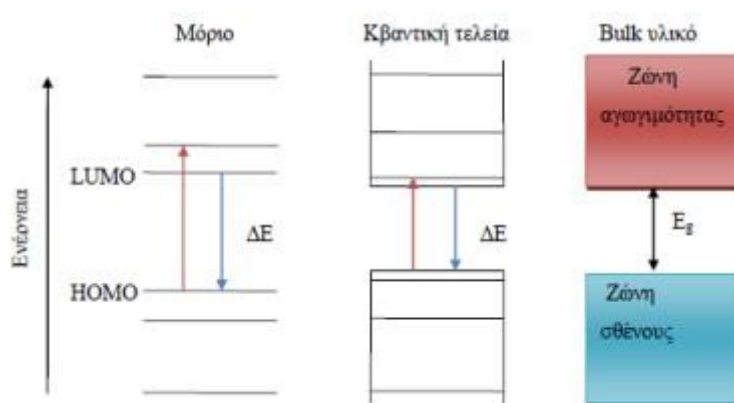
Συγκεκριμένα, το GO μπορεί να εναποτεθεί υπό τη μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα, να μετατραπεί σε γραφένιο και έτσι να ληφθούν εν τέλει διαφανή αγωγίμα υμένια. Νανοϋλικά λοιπόν με πολυμερική μήτρα και οξείδιο του γραφενίου ως ενισχυτικό, βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς, λόγω του βελτιωμένου μέτρου ελαστικότητας που παρουσιάζουν, και της υψηλότερης αντοχής σε εφελκυσμό. Άλλος ένας λόγος για τον οποίο το GO αποτελεί την κατάλληλη επιλογή ως υλικό ενίσχυσης, είναι η ύπαρξη των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του. Υπόκεινται λοιπόν το GO σε χημική τροποποίηση, γεγονός που συμβάλλει τελικά στην καλή πρόσφυση της ενίσχυσης με την πολυμερική μήτρα. ^[12,14]

Γενικά, το GO χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρικές συσκευές, σε χημικούς αισθητήρες, υπερπυκνωτές, συσσωρευτές και καταλύτες. Φυσικά, βρίσκει εφαρμογή σε συστήματα φιλτραρίσματος και φαίνεται να είναι αποτελεσματικό σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως μελετάται και στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Συγκεκριμένα το GO, λειτουργεί σαν προσροφητικό υλικό και σε συνδυασμό με άλλα νανοϋλικά, μπορεί να απομακρύνει βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις από υδατικά διαλύματα. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το GO συμμετέχει επίσης στην ανάπτυξη βιοαισθητήρων, αλλά και στην παρασκευή νέων αντικαρκινικών φαρμάκων. ^[12,14]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.1. ΔΟΜΗ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι τελείες άνθρακα (carbon dots, CDs) αποτελούν ανόργανους ημιαγωγίμους νανοκρυστάλλους, με μεγέθη μεταξύ 2 και 10 nm. Εμφανίζουν παρόμοια διάταξη ατόμων με τα bulk υλικά, με την διαφορά ότι στην επιφάνεια των CDs υπάρχουν περισσότερα άτομα. Περιέχουν μεταβαλλόμενο αριθμό ηλεκτρονίων, τα οποία καταλαμβάνουν καλά καθορισμένες και διακριτές κβαντικές καταστάσεις. Συγκεκριμένα, η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στις τελείες άνθρακα είναι ισχυρά κβαντισμένη, πράγμα που φαίνεται και στο Σχήμα 3.1. ^[11,25]

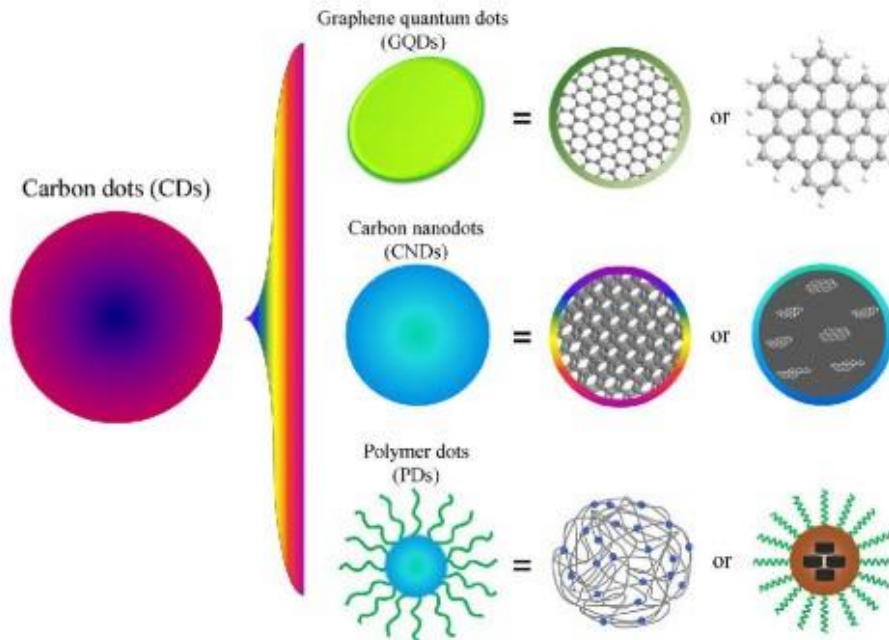


Σχήμα 3.1 Αναπαράσταση της ενεργειακής κατάστασης ενός μορίου, μιας κβαντικής τελείας και ενός bulk υλικού. ^[25]

Οι τελείες άνθρακα έχουν συνήθως σφαιρικό σχήμα και παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο (ανάλογα με τις πρόδρομες ενώσεις). Ένα σημαντικό προνόμιό τους, είναι η δυνατότητα ελέγχου των διαστάσεων, του σχήματος, της δομής, των ενεργειακών στάθμεων και του αριθμού των εντοπισμένων ηλεκτρονίων. Με βάση τη δομή τους οι τελείες άνθρακα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Τις κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs), που απαρτίζονται από λίγα φύλλα γραφενίου, τα οποία έχουν χημικές ομάδες με βάση τον άνθρακα στα άκρα τους.
- τις νανοτελείες άνθρακα (CNDs), οι οποίες έχουν σφαιρικό σχήμα και διαθέτουν κρυσταλλικό πλέγμα, όπως του γραφίτη ή άμορφη δομή, όπως στα νανοσωματίδια άνθρακα.

- τις νανοτελείες πολυμερούς (PDs), που έχουν έναν σφαιρικό πυρήνα από άνθρακα και γύρω του υπάρχουν συσσωματωμένα γραμμικά πολυμερή ή συσσωματώματα από πολυμερικές αλυσίδες. [25]



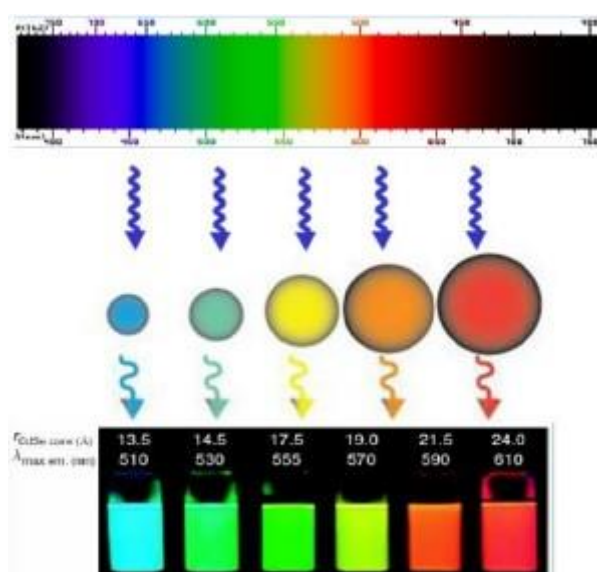
Σχήμα 3.2 Οι τρεις κατηγορίες των CDs. [25]

Όσον αφορά την ακριβή δομή των CDs, πολλά υποθετικά μοντέλα έχουν προταθεί τα τελευταία χρόνια από τους ερευνητές. Λόγω της πολυπλοκότητας του συγκεκριμένου υλικού, άλλοι προτείνουν πυρήνα που θυμίζει του γραφίτη, είτε άμορφο είτε κρυσταλλικό, και άλλοι άμορφο πυρήνα καθαρού sp^3 άνθρακα ή με αναλογία $sp^3 : sp^2$. Γενικά, η δομή των CDs εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο σύνθεσης. Ωστόσο, υποστηρίζεται ότι η δομή τους θυμίζει έναν «πυρήνα-κέλυφος», ο οποίος στο κέντρο του περιλαμβάνει κυρίως άνθρακα, και επιφανειακά καλύπτεται από λειτουργικές ομάδες. Αναλυτικότερα, ο πυρήνας απαρτίζεται από sp^2 και sp^3 άτομα C, ενώ η επιφάνεια αποτελείται από λειτουργικές ομάδες, όπως αμινο-, εποξυ-, καρβονυλ-, υδροξυλ-, καρβοξυλ-ομάδες και αλδεΐδες. Οι τελείες άνθρακα μπορούν επίσης να αποτελούνται και από άλλα μοριακά θραύσματα, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη λειτουργικότητα των CDs. Συνολικά, αυτά τα χαρακτηριστικά δημιουργούν τελικά υψηλή πολυπλοκότητα στις δομές των CDs. Επομένως, είναι ζωτικής σημασίας να προσδιοριστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η δομή των CDs, προκειμένου να αναλυθούν καλύτερα και οι ιδιότητές τους. [26,27]

3.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι τελείες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές οπτικές και φωτοφυσικές ιδιότητες, χάρη στο μικρό μέγεθός τους, αλλά και στις διάφορες λειτουργικές ομάδες που φιλοξενούν στην επιφάνειά τους. Συγκεκριμένα, εμφανίζουν χημική αδράνεια, υψηλή αγωγιμότητα, εξαιρετική βιοσυμβατότητα και έντονο φθορισμό. Διαθέτουν αξιόλογα χαρακτηριστικά φωταύγειας, όπως ευρύ φάσμα εκπομπής και υψηλή ευαισθησία στο ορατό φως, άρα καλή φωτοκαταλυτική απόδοση. Συνδυάζουν λοιπόν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος σύνθεσης, υψηλή σταθερότητα, χαμηλή τοξικότητα, εύκολη τροποποίηση της επιφάνειας και ελεγχόμενη φωτοφωταύγεια. [11,26]

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες, είναι γνωστό ότι επηρεάζονται από τις ιδιότητες εκπομπής των πρόδρομων ουσιών άνθρακα, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη. Γενικότερα όμως, τα φαινόμενα φθορισμού οφείλονται στον υβριδισμό και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του άνθρακα που υπάρχει στον πυρήνα, και των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας. Εξαρτώνται επίσης σε σημαντικό βαθμό και από το μέγεθος των CDs, πράγμα που σημαίνει ότι όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των τελειών άνθρακα, τόσο πιο έντονη είναι η εκπομπή στο μπλε χρώμα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3. Ουσιαστικά το μέγεθος των σωματιδίων των CDs, καθορίζει το σχηματιζόμενο ενεργειακό χάσμα, άρα οι μικρότεροι νανοκρύσταλλοι εμφανίζουν και μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα. [11,25,26]



Σχήμα 3.3 Το φαινόμενο φθορισμού των CDs με βάση το μέγεθος. [25]

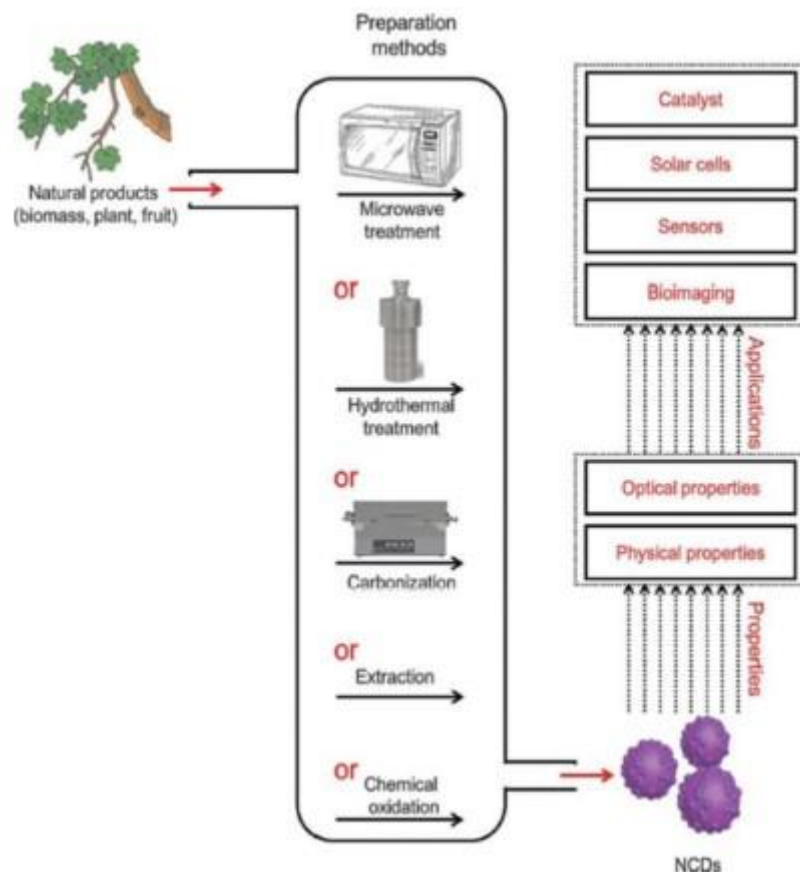
Όπως είναι γνωστό, η επιφάνεια των CDs καλύπτεται από διάφορες λειτουργικές ομάδες, οι οποίες τελικά συντελούν στην εύκολη χημική τους τροποποίηση. Συγχρόνως, η φωταύγεια που τις χαρακτηρίζει, προκύπτει επίσης από τις επιφανειακές ομάδες στα άκρα των CDs. Οι τελείες άνθρακα, εμφανίζουν συνήθως οπτική απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος, η οποία εκτείνεται μέχρι και την περιοχή του ορατού. Η απορρόφηση των CDs στο UV-Vis, δίνει λοιπόν μια κορυφή στα 230-280 nm, η οποία αποδίδεται στην π-π μετάβαση των αρωματικών δεσμών άνθρακα (sp^2 C=C) και μία στα 300-550 nm, που οφείλεται στην n-π μετάβαση των δεσμών C=O/C=N και C-O/C-N. [25]

3.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι σύνθεσης των CDs, που ανήκουν στις δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων σύνθεσης: top-down και bottom-up.

Οι top-down μέθοδοι αφορούν υλικά με μεγέθη στη μακροκλίμακα, τα οποία τελικά οδηγούνται στην νανοκλίμακα. Αντιθέτως, οι bottom-up μέθοδοι σύνθεσης, αναφέρονται σε οργανικά μόρια, των οποίων το μέγεθος αυξάνεται ύστερα από επεξεργασία, σχηματίζοντας νανοδομές. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης πραγματοποιούνται γενικά διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως οξείδωση, ανθρακοποίηση, πυρόλυση και διαδικασίες πολυμερισμού. Για τις top-down μεθόδους συγκεκριμένα, απαιτείται χρήση ακτινοβολίας laser, ηλεκτρική εκκένωση ή ηλεκτροχημική ανθρακοποίηση.

Στις bottom-up μεθόδους, περιλαμβάνεται η πυρόλυση, η σύνθεση σε πορώδη μήτρα, τα μικροκύματα και η χημική οξείδωση. Σαν πρώτες ύλες για τη σύνθεση των CDs, συχνά χρησιμοποιούνται βιώσιμα ακατέργαστα υλικά, με στόχο τη μείωση των παραγόμενων αποβλήτων και την προστασία του περιβάλλοντος. Αυτά τα υλικά λοιπόν, μπορεί να είναι φυτικά απόβλητα, ίνες φρούτων, υπολείμματα καφέ ή τσαγιού κ.α. Τέλος, να σημειωθεί πως οι διάφοροι τρόποι σύνθεσης, οδηγούν τελικά και σε διαφορετικό μέγεθος, δομή και ιδιότητες των παραγόμενων CDs. [11,25]



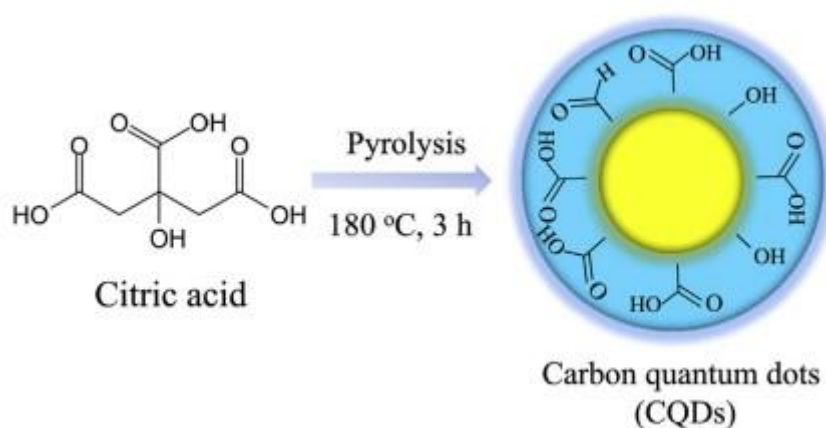
Σχήμα 3.4 Ο κύκλος σύνθεσης των τελειών άνθρακα και οι εφαρμογές τους. [25]

Ως προς τις επιμέρους διαδικασίες που συμβαίνουν κατά τη σύνθεση των CDs, και συγκεκριμένα κατά τη χρήση laser, ακτινοβολία προσπίπτει σε έναν στόχο άνθρακα σχηματίζοντας έτσι νανοδομές. Ουσιαστικά, αυτό που συμβαίνει είναι ότι η θερμική ενέργεια κατακερματίζει τον άνθρακα σε μικρότερα νανοσωματίδια. Ύστερα λοιπόν από ειδική επεξεργασία, παρατηρείται ότι τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος 5 nm και παρουσιάζουν υψηλή φωταύγεια. Επίσης, όταν πραγματοποιηθεί επεξεργασία με νιτρικό οξύ, πολυ(αιθυλενογλυκόλη) και ηλεκτρικό οξύ, προκύπτουν και οι ιδιότητες φθορισμού. Τα μεγέθη των CDs φυσικά, ποικίλλουν ανάλογα με το μήκος κύματος του laser, την ισχύ του ή και τον χρόνο ακτινοβολίας. [11,25]

Συνεχίζοντας, με τη μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης, οι ερευνητές ουσιαστικά απομόνωσαν από διαφορετικούς νανοσωλήνες άνθρακα, νανοσωματίδια που φθόριζαν. Τα συγκεκριμένα φθορίζοντα σωματίδια ήταν υδρόφοβα με στενή κατανομή. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος σύνθεσης παρουσίαζε χαμηλή απόδοση με αποτέλεσμα οι παραγόμενες τελείες άνθρακα να εμφανίζουν χαμηλή καθαρότητα. [25]

Σε άλλες μελέτες, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν ράβδους γραφίτη υψηλής καθαρότητας και προσανατολισμένο πυρολιτικό γραφίτη σαν άνοδο, με στόχο την απολέπισή του. Τα παραπάνω υλικά λοιπόν, εμβαπτίστηκαν σε ιοντικό διάλυμα και εφαρμόστηκε ηλεκτρικό δυναμικό. Με αυτόν τον τρόπο, συντέθηκαν τελικά CDs μικρού μεγέθους και με κβαντική απόδοση φθορισμού 2-6 %. Την ίδια μέθοδο ακολούθησαν και άλλοι ερευνητές, χρησιμοποιώντας άνοδο γραφίτη και κάθοδο από τιτάνιο. Εφάρμοσαν ηλεκτρολυτική τάση και υπερήχους, συνθέτοντας έτσι τις τελείες άνθρακα. Παρουσίαζαν λοιπόν φθορισμό, μέγεθος γύρω στα 2-3 nm και κβαντική απόδοση περίπου 9%. [25]

Άλλη μία μέθοδος παραγωγής CDs, είναι μέσω της πυρόλυσης πρόδρομων ενώσεων άνθρακα υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Στη συγκεκριμένη διαδικασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες πρώτες ύλες, όπως φυτικές, ακόμα και χιτοζάνη ή ασκορβικό οξύ. Αναλυτικότερα, σε κάποια πειράματα χρησιμοποιήθηκε εξαδεκυλαμίνη σαν πρόδρομη ένωση, ως παράγοντας παθητικοποίησης της επιφάνειας, κιτρικό οξύ σαν πηγή άνθρακα και οκταδεκένιο σαν διαλύτης. Αρκετά καλή κβαντική απόδοση πραγματοποιήθηκε συγκεκριμένα σε CDs διαλυτές σε έλαιο και κυμαίνεται περίπου στο 53 %. Σε άλλο πείραμα όμως, επιτεύχθηκε μέγιστη κβαντική απόδοση περίπου στο 80 %, μέγεθος 2,5-3 nm και μπλε φθορισμός, χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ και γλουταθειόνη σαν πρόδρομες ενώσεις. [25]



Σχήμα 3.5 Η διαδικασία σύνθεσης CDs μέσω της πυρόλυσης. [11]

Μία ακόμη μέθοδος είναι και η σύνθεση μέσα σε μήτρες, η οποία περιλαμβάνει δύο στάδια. Πρώτα τη σύνθεση νανοσωματιδίων άνθρακα με πυρόλυση σε μεσοπορώδες

εκμαγείο, και ύστερα τη χρήση της τεχνικής εμποτισμού, για την απομάκρυνση της μήτρας και τον σχηματισμό των CDs. [25]

Συχνά χρησιμοποιείται και η χημική οξείδωση πρόδρομων ενώσεων άνθρακα με κάποιο ισχυρό οξειδωτικό μέσο, για την σύνθεση των CDs. Είναι δυνατόν λοιπόν να χρησιμοποιηθούν ίνες άνθρακα και θειϊκό οξύ σαν οξειδωτικό μέσο, για την παραγωγή CDs. Σε άλλες μελέτες, έχουν συντεθεί τελείες άνθρακα αναμιγνύοντας οξικό οξύ, νερό και πεντοξείδιο του φωσφόρου, συνθέτοντας, ενώ με την προσθήκη γλυκόζης παράγονται τελείες άνθρακα με μέγεθος περίπου στα 120 nm. [25]

Τέλος, τα μικροκύματα αποτελούν την πιο συνήθη και απλή τεχνική παρασκευής των CDs, χάρη στα πλεονεκτήματα της συγκριτικά με τις προαναφερθείσες μεθόδους. Συγκεκριμένα, η θέρμανση των πρόδρομων ενώσεων πραγματοποιείται άμεσα, ενώ το τελικό προϊόν λαμβάνεται επίσης γρήγορα, χωρίς να περιλαμβάνει επιπρόσθετες χημικές ουσίες. Σε κάποια πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν μόρια φυλλικού οξέος και παρασκευάστηκαν φθορίζουσες τελείες άνθρακα με κβαντική απόδοση 19 %. Έχουν επίσης συντεθεί τελείες άνθρακα νοθευμένες με φώσφορο, ενώ η μεγαλύτερη κβαντική απόδοση που προέκυψε γενικά ήταν 21 % και με φθορισμό στο πράσινο χρώμα. [25]

3.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι τελείες άνθρακα αποτέλεσαν εξαρχής ένα πολλά υποσχόμενο νανοϋλικό σε διάφορους τομείς, όπως στη Βιολογία, την Ιατρική και την Οπτοηλεκτρονική. Χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην φωτοκατάλυση, στην ανίχνευση ιόντων και βαρέων μετάλλων, στη βιολογική απεικόνιση και στην κατασκευή μεμβρανών. Παρουσιάζουν υψηλή απόδοση όταν χρησιμοποιούνται σε υπερπυκνωτές, στη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, στον καθαρισμό του και σε βιοαισθητήρες. Ωστόσο, είναι απαραίτητη η κατανόηση της δομής των CDs, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν εκτεταμένα τόσο σε οπτικές εφαρμογές, όσο και στην Νανοϊατρική. Λόγω της πολύπλοκης φύσης των CDs, απαιτείται με λίγα λόγια καλύτερη κατανόηση της σχέσης δομής-ιδιοτήτων και περαιτέρω μελέτες, για τη χρήση τους σε περισσότερες εφαρμογές. [23,25,26,27]

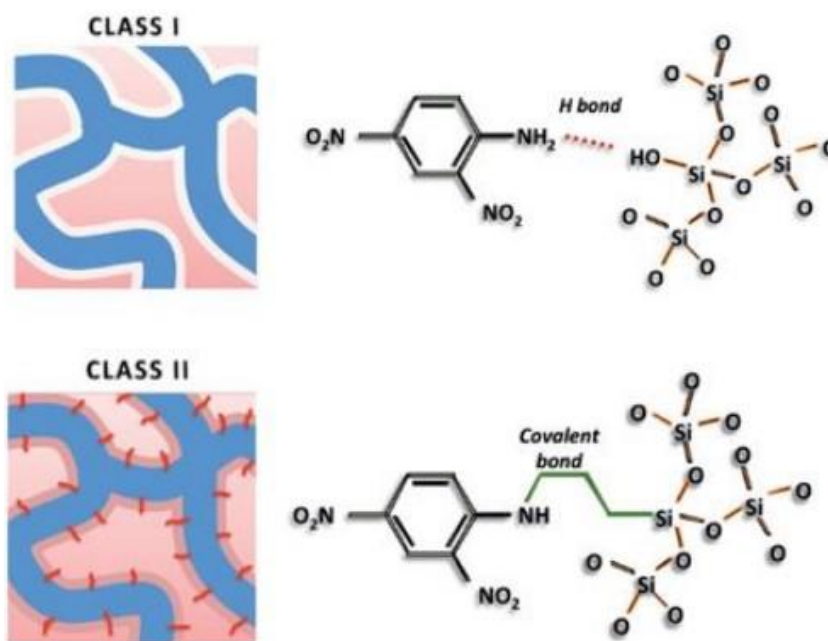
Προς το παρόν, σε μελέτες που έχουν γίνει, έχει αποδειχθεί πως λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους, οι τελείες άνθρακα μπορούν να συλλέξουν ένα πλήρες φάσμα ορατού φωτός, πετυχαίνοντας έτσι υψηλή καταλυτική απόδοση. Συγχρόνως, άλλοι ερευνητές έχουν μελετήσει και τη χρήση των CDs σε λέιζερ τηλεπικοινωνιών, σε διόδους

εκπομπής φωτός, ακόμη και στην απεικόνιση όγκων και τη θεραπεία του καρκίνου. Τέλος, οι τελείες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμη και στον τομέα της ασφάλειας τροφίμων, για την αποφυγή επιδημιών. Συγκεκριμένα, το 2015 για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένες τελείες άνθρακα για την ανίχνευση του σταφυλόκοκκου, ενώ σε άλλα πειράματα, με τη βοήθεια των CDs προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα ορισμένων ποτών σε καρμίνη, μία ουσία βλαβερή για τον ανθρώπινο οργανισμό. ^[11,25]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τεχνολογία εξελίσσεται ραγδαία και οι έρευνες προχωρούν ασταμάτητα, καθιστώντας απαραίτητη τη σύνθεση πρωτοποριακών υλικών με καινοτόμες ιδιότητες, για νέες ανακαλύψεις και εφαρμογές. Γι' αυτό το λόγο, η επιστημονική κοινότητα έχει δείξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα υβριδικά υλικά τα τελευταία χρόνια. Όσον αφορά τον όρο αυτό, υβριδικό υλικό ονομάζεται το υλικό που αποτελεί μίγμα ανόργανων ή/και οργανικών συστατικών. Σύμφωνα με τους επιστήμονες και τους μηχανικούς, τα μίγματα υλικών παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε αντίθεση με το μεμονωμένο υλικό, καθιστώντας τα έτσι πολλά υποσχόμενα σε πλήθος εφαρμογών. Τέλος, να σημειωθεί ότι τα υβριδικά υλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με το είδος του δεσμού που εμφανίζεται μεταξύ των επιμέρους στοιχείων τους. Η πρώτη κατηγορία (Class I) περιλαμβάνει τα υβριδικά υλικά, των οποίων τα συστατικά συνδέονται με ασθενείς δεσμούς, δηλαδή δυνάμεις van der Waals, δεσμούς υδρογόνου ή ηλεκτροστατικούς δεσμούς. Αντιθέτως, στη δεύτερη κατηγορία (Class II) ανήκουν τα υβριδικά υλικά, των οποίων τα στοιχεία συνδέονται με ισχυρούς δεσμούς π.χ. ομοιοπολικούς. ^[13,28]



Σχήμα 4.1 Οι κατηγορίες των υβριδικών υλικών, με βάση το είδος του δεσμού που αναπτύσσεται μεταξύ των επιμέρους στοιχείων. ^[28]

4.2. ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Μέχρι και σήμερα έχουν συντεθεί διάφορα είδη υβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου, τα οποία μπορούν να ενταχθούν γενικά σε δύο κύριες κατηγορίες: στα ανόργανα και στα οργανικά υβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου. Παρακάτω λοιπόν, παρατίθενται και αναλύονται εκτενέστερα τα συγκεκριμένα αυτά υλικά.

4.2.1. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η σύνθεση των ανόργανων νανοϊβριδικών υλικών GO εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα, γι' αυτό και έχει κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Τα υλικά αυτά, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι κυρίως συνδυασμός του GO με φερρίτες, νανοσωματίδια μετάλλων, οξειδία μετάλλων μετάπτωσης, διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης ή ακόμα και άλλες νανοδομές άνθρακα. Κάθε μία από αυτές τις κατηγορίες παρουσιάζεται και σχολιάζεται ακολούθως.

- **Νανοϊβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – φερριτών**

Η συγκεκριμένη κατηγορία νανοϊβριδικών υλικών αποτελεί βασικό μέρος της έρευνας που πραγματοποιήθηκε για την παρούσα εργασία, και γι' αυτό γίνεται μία εκτενέστερη αναφορά. Οι φερρίτες λοιπόν αποτελούν κεραμικά υλικά, τα οποία εντάσσονται στην κατηγορία των μαγνητικών υλικών. Εμφανίζουν μόνιμη μαγνήτιση και γι' αυτό ονομάζονται σιδηρομαγνητικά. Χωρίζονται επίσης σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την κρυσταλλική δομή που διαθέτουν: στους κυβικούς φερρίτες, στους εξαγωνικούς φερρίτες και στους γρανάτες. ^[13]

Οι κυβικοί φερρίτες αποτελούν την πιο γνωστή ομάδα φερριτών με γενικό τύπο MFe_2O_4 , όπου το M εκφράζει ένα δισθενές κατιόν (όπως Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}). Παρουσιάζουν κρυσταλλική δομή αντίστροφου σπίνελ με κυβική συμμετρία, ενώ το πρώτο μαγνητικό υλικό των κυβικών φερριτών ήταν το ορυκτό μαγνητίτης (Fe_3O_4). Οι εξαγωνικοί φερρίτες έχουν επίσης κρυσταλλική δομή, όμοια με των κυβικών φερριτών, αλλά με εξαγωνική συμμετρία. Ο γενικός τύπος είναι $AB_{12}O_{19}$, με A και B να αντιπροσωπεύουν ένα δισθενές και ένα τρισθενές μέταλλο, αντιστοίχως. Αντιθέτως, οι γρανάτες εμφανίζουν πολύπλοκη κρυσταλλική δομή και έχουν γενικό τύπο $M_3Fe_5O_{12}$, όπου M συμβολίζει ένα ιόν λανθανιδίου. ^[13]

Ο συνδυασμός GO – φερριτών οδηγεί σε νανοϊβριδικά υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και εξαιρετικές μαγνητικές ιδιότητες. Γι' αυτό το λόγο, τα συγκεκριμένα

υλικά βρίσκουν εύκολα εφαρμογές σε υπερπυκνωτές, αισθητήρες καθώς και στην απομάκρυνση διαφόρων ρύπων από υδατικά διαλύματα. Για παράδειγμα, το νανοϋβριδικό υλικό GO-Fe₃O₄, έχει μελετηθεί και έχει χρησιμοποιηθεί στην απορρόφηση χρωστικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων από το νερό. Άλλα παραδείγματα υλικών που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι τα GO-CuFe₂O₄, GO-MnFe₂O₄, GO-ZnFe₂O₄, GO-CoFe₂O₄ και GO-NiFe₂O₄, τα οποία χρησιμοποιούνται στη φωτοκατάλυση, στην αποθήκευση ενέργειας και στη μεταφορά φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό. [13,29,30]



Εικόνα 4.1 Διαλύματα μπλε του μεθυλενίου και ροδαμίνης β πριν (I) και μετά (III) την προσθήκη νανοσωματιδίων Fe₃O₄. [29]

- **Νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – νανοσωματιδίων μετάλλων**

Σαν νανοσωματίδια γενικότερα, χαρακτηρίζονται τα υλικά που αποτελούνται από ουσίες, με τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους να είναι 1 - 100 nm. Τα υλικά αυτά, εξαιτίας του μεγέθους των σωματιδίων τους παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, γι' αυτό και απασχολούν ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα. Συγκεκριμένα λοιπόν, τα μεταλλικά νανοσωματίδια (metal nanoparticles, MNPs), εμφανίζουν επίσης ιδιαίτερες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, χάρη στο φαινόμενο συντονισμού των εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων. Με λίγα λόγια, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ως γνωστόν τείνουν να αλληλεπιδρούν με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, άρα απορροφούν ισχυρά στο ορατό και στο υπεριώδες φάσμα του φωτός. Σημαντικός είναι επίσης και ο υψηλός λόγος της επιφάνειας των

μεταλλικών νανοσωματιδίων ως προς τον όγκο τους, καθώς οδηγεί σε καλές καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες. ^[13,31]

Ένα παράδειγμα MNPs αποτελούν τα νανοσωματίδια αργύρου (Ag), τα οποία συχνά χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες σε πολλές χημικές αντιδράσεις. Είναι όμως θερμοδυναμικά ασταθή εξαιτίας της υψηλής επιφανειακής τους ενέργειας και έχουν την τάση να συσσωματώνονται, οπότε εξασθενεί η καταλυτική τους δραστηριότητα. Γι' αυτό το λόγο, οι επιστήμονες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων Ag πάνω σε συγκεκριμένα υποστρώματα, όπως για παράδειγμα στου οξειδίου του γραφενίου. Η αιτία είναι ότι το GO ευνοεί τη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στην επιφάνειά του, χάρη στη χημική του ενεργότητα και στην παρουσία οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Έτσι, ο συνδυασμός MNPs με το GO, οδηγεί σε υλικά που βρίσκουν τελικά εφαρμογές στη φαρμακευτική, στους αισθητήρες, στην φωτοκατάλυση και στην παραγωγή υδρογόνου. ^[13]

- **Νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης**

Η σύνθεση οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης (transition metal oxides, TMOs) έχει τραβήξει την προσοχή των ερευνητών τα τελευταία χρόνια, χάρη στα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν. Καταρχάς, είναι δυνατός ο έλεγχος της μορφολογίας και της κρυσταλλικότητάς τους κατά τη διεργασία σύνθεσής τους, ενώ παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες που ρυθμίζονται μέσω των παραμέτρων σύνθεσης (π.χ. θερμοκρασία, χρόνος, συγκέντρωση αντιδρώντων). Επιπλέον, το κόστος παραγωγής είναι χαμηλό και χαρακτηρίζονται από υψηλή ανθεκτικότητα στη διάβρωση. Το μόνο αρνητικό των TMOs είναι η χαμηλή αγωγιμότητα, η οποία όμως μετριάζεται όταν αυτά συνδυαστούν με το GO, οδηγώντας σε βελτιωμένες ιδιότητες. Τα νανοϋβριδικά υλικά που προκύπτουν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, βιοαισθητήρες, κυψέλες καυσίμων, στην αποθήκευση ενέργειας, στη φωτοκατάλυση και στην απορρόφηση οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων. Η σύνθεσή τους ωστόσο απαιτεί μεγάλες ποσότητες γραφενίου, που ανακτώνται από τη θερμική ή χημική αναγωγή του GO. Άρα, η διεργασία σύνθεσης προϋποθέτει την τροποποίηση του GO με τα TMOs και την μετέπειτα αναγωγή του.

- **Νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης**

Τα διχαλκογενίδια των μετάλλων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides, TMDs) είναι 2-D υλικά, που έχουν γενικό τύπο MX_2 . Το M αναπαριστά το μέταλλο μετάπτωσης και το X το διχαλκογενίδιο. Η οικογένεια των διχαλκογενιδίων περιλαμβάνει τα σουλφίδια (MS_2), τα σεληνίδια (MSe_2) και τα τελλουρίδια (MTe_2). Εάν λοιπόν το μέταλλο μετάπτωσης ανήκει στις ομάδες 4-7 του περιοδικού πίνακα, τα υλικά εμφανίζουν φυλλόμορφη δομή, και ανάμεσα στα επίπεδα των φύλλων ασκούνται δυνάμεις van der Waals. Αντιθέτως, εάν το μέταλλο μετάπτωσης ανήκει στις ομάδες 8-10 του περιοδικού πίνακα, τότε παρουσιάζουν μη φυλλόμορφη δομή. Γενικότερα, τα TMDs διαθέτουν μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες, οπότε βρίσκουν εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, μπαταρίες ιόντων λιθίου, αισθητήρες αερίων κ.α..

Ένα από τα πιο γνωστά TMDs είναι το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου (molybdenum disulfide, MoS_2). Το υλικό αυτό, απαρτίζεται από ένα φύλλο ατόμων μολυβδαινίου, που βρίσκεται μεταξύ δύο φύλλων ατόμων θείου, ενώ ανάμεσα σε αυτά ασκούνται ασθενείς αλληλεπιδράσεις. Ο συνδυασμός του MoS_2 με το γραφένιο ή το ανηγμένο GO, οδηγεί στη σύνθεση ενός ανερχόμενου υβριδικού υλικού, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ηλεκτρόδιο ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Αναλυτικότερα, όταν τα φύλλα του MoS_2 εναποτίθενται στην επιφάνεια του γραφενίου, εμποδίζεται η συσσωμάτωση και πετυχαίνεται η άμεση ιοντική αγωγιμότητα. Συνολικά όμως, τα νανοϋβριδικά υλικά GO – TMDs έχουν προοπτικές για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών, όπως οπτοηλεκτρονική, ηλεκτροκατάλυση, υπερπυκνωτές, αισθητήρες κ.α..^[13,32]

- **Νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – νανοδομών άνθρακα**

Όπως έχει προαναφερθεί, οι νανοδομές άνθρακα χάρη στις ξεχωριστές τους ιδιότητες, έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ανήκουν στις νανοδομές αυτές, εμφανίζουν ιδιαίτερες ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες, όμως έχουν την τάση να συσσωματώνονται όταν υπάρχουν οργανικά διαλύματα. Για το λόγο αυτό, απαιτείται η προσπάθεια χημικής τροποποίησης αυτών και μία πιθανή λύση είναι με χρήση του GO. Το GO λοιπόν, αποτελεί το κατάλληλο εργαλείο για τη δημιουργία σταθερής διασποράς των CNTs. Συγχρόνως, είναι γνωστό ότι ο συνδυασμός αυτών των δύο υλικών, βελτιώνει τις

ιδιότητες του τελικού υβριδικού υλικού, εμφανίζοντας υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Επομένως, τα συγκεκριμένα υλικά είναι κατάλληλα για χρήση σε αισθητήρες, βιοαισθητήρες, ηλιακά κελιά, μπαταρίες ιόντων λιθίου και υπερπυκνωτές. [13,33]

4.2.2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Στη συγκεκριμένη κατηγορία νανοϋβριδικών υλικών, οργανικές ενώσεις π.χ. πολυμερή ή βιομακρομόρια, συνδυάζονται με το GO ομοιοπολικά ή μη, προσφέροντας έτσι ξεχωριστές ιδιότητες στο τελικό προϊόν. Ακολούθως παρουσιάζονται διάφοροι συνδυασμοί του GO με πολυμερή.

- **Νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – πολυμερών**

Τα πολυμερή αποτελούν υλικά με ξεχωριστές ιδιότητες, που χωρίζονται σε φυσικά (καουτσούκ, βαμβάκι, κ.α.) και συνθετικά (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο κ.α.). Οι επιστήμονες λοιπόν μελετούν τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου και πολυμερών, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στη μεταφορά φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό, σε μεμβράνες, βιοαισθητήρες κ.α.. Ένα τέτοιο υλικό έχει συντεθεί χρησιμοποιώντας GO και χιτοζάνη. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.6, εξαιτίας των θετικά φορτισμένων αμινομάδων της, η χιτοζάνη αντιδρά εύκολα με το GO, σχηματίζοντας έτσι αμιδικούς δεσμούς. [13,34]

4.3. ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως ακριβώς το GO, έτσι και οι τελείες άνθρακα μπορούν να συνδυαστούν με διάφορα άλλα υλικά, σχηματίζοντας νανοϋβριδικά με αξιοσημείωτες ιδιότητες και εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι τόσο το οξείδιο του γραφενίου, όσο και οι τελείες άνθρακα χαρακτηρίζονται από πληθώρα λειτουργικών οξυγονούχων ομάδων, γεγονός που διευκολύνει το συνδυασμό τους με άλλα υλικά. Τα συγκεκριμένα νανοϋβριδικά υλικά εντάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες: στα ανόργανα και στα οργανικά υβριδικά υλικά τελειών άνθρακα, τα οποία αναλύονται ακολούθως.

4.3.1. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

- **Νανοϋβριδικά υλικά τελειών άνθρακα – φερριτών**

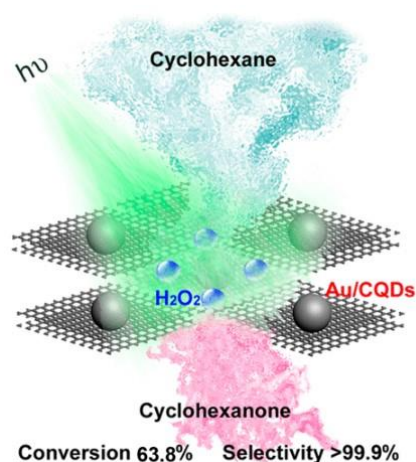
Ο συνδυασμός τελειών άνθρακα με φερρίτες, προσδίδει στο τελικό προϊόν μοναδικά χαρακτηριστικά και καλές προοπτικές για χρήση σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Παραδείγματα τέτοιων νανοϋβριδικών υλικών που συναντώνται στην βιβλιογραφία είναι τα: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C-QDs}$ και $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{C-QDs}$, τα οποία χρησιμοποιούνται για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων, υπό την επίδραση ορατού φωτός. Στη συγκεκριμένη κατηγορία εντάσσεται και το νανοϋβριδικό υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-QDs}$, που αξιολογείται επίσης σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η αυξημένη υδατοδιαλυτότητα του και οι εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες, το καθιστούν ιδανικό για τέτοιου είδους χρήσεις. Συγκεκριμένα, οι νανοκρύσταλλοι Fe_3O_4 εξασφαλίζουν αποτελεσματικό μαγνητικό διαχωρισμό και ανακύκλωση του φωτοκαταλύτη, ενώ οι CDs βελτιστοποιούν τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του τελικού υλικού. [35,36]

- **Νανοϋβριδικά υλικά τελειών άνθρακα – νανοσωματιδίων μετάλλων**

Άλλος ένας συνδυασμός που συναντάται στη βιβλιογραφία, είναι τελείες άνθρακα με νανοσωματίδια μετάλλων. Το σημαντικότερο πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης σύνθεσης, είναι ότι αποτρέπονται τα φαινόμενα συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων των μετάλλων. Μερικά παραδείγματα υλικών αυτής της κατηγορίας αποτελούν τα νανοϋβριδικά CDs/Au και CDs/Ag . [37,38,39]

Το CDs/Au νανοϋβριδικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης για την εκλεκτική οξείδωση του κυκλοεξανίου. Καθώς λοιπόν οι τελείες άνθρακα εμφανίζουν καλές φωτοηλεκτροχημικές και φθορίζουσες ιδιότητες, μπορούν να δρουν είτε σαν δέκτες, είτε σαν δότες ηλεκτρονίων, αποτελώντας ιδανικό φωτοκαταλύτη. Συγχρόνως, τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι γνωστό ότι διαθέτουν καταλυτικές ιδιότητες για εκλεκτικές αντιδράσεις οξείδωσης, επομένως ο συνδυασμός τους επέφερε υψηλά ποσοστά οξείδωσης του κυκλοεξανίου. [37]



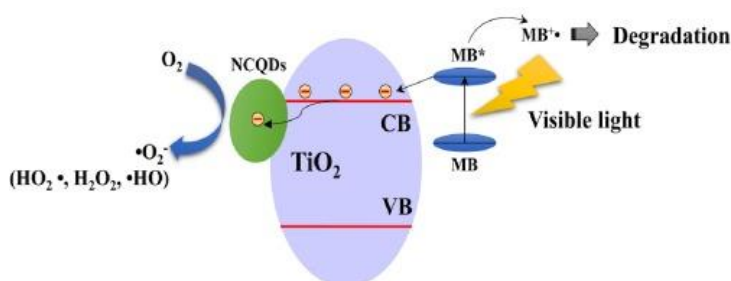
Σχήμα 4.2 Χρήση του φωτοκαταλύτη CDs/Au για εκλεκτική οξείδωση του κυκλοεξανίου. [37]

Το CDs/Ag νανοϋβριδικό υλικό χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ενός αισθητήρα H_2O_2 . Συγκεκριμένα, οι τελείες άνθρακα, χάρη στις φωτοεπαγόμενες ιδιότητές τους και στις άφθονες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειάς τους, κρίνονται ιδανικές για χρήση σε ηλεκτροκαταλύτες και αισθητήρες. Παράλληλα, τα νανοσωματίδια Ag εμφανίζουν χαρακτηριστικά ευγενών μετάλλων και αξιοσημείωτη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα στην αναγωγή του H_2O_2 . Διασκορπίζονται λοιπόν ομοιόμορφα στην ευρεία επιφάνεια των CDs, προσδίδοντας στο τελικό υλικό εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα έναντι της ηλεκτρο-αναγωγής H_2O_2 . Επομένως, το νανοϋβριδικό CDs/Ag μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή αισθητήρων, προσδίδοντάς τους υψηλή σταθερότητα, ευαισθησία και επιλεκτικότητα. [39]

- **Νανοϋβριδικά υλικά τελειών άνθρακα – νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων**

Εφόσον ο συνδυασμός τελειών άνθρακα και νανοσωματιδίων μετάλλων ήταν αποδοτικός, τα πειράματα επεκτάθηκαν και στα νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων. Σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του συνδυασμού είναι η ενίσχυση των οπτοηλεκτρικών ιδιοτήτων, ενώ μερικά παραδείγματα τέτοιων υλικών που έχουν μελετηθεί είναι τα CDs/ TiO_2 και CDs/ ZnO . [40,41]

Το υβριδικό CDs/ TiO_2 συγκεκριμένα, μελετήθηκε ως προς την φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα, χρησιμοποιώντας το methylene blue (MB) σαν ρύπο. Τα αποτελέσματα ως προς την φωτοαποικοδόμηση του MB, ήταν υψηλότερα από αυτά των νανοσωματιδίων TiO_2 . Συνεπώς, οι N-doped CDs συνέβαλλαν στην αποικοδόμηση του MB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Το γεγονός αυτό λοιπόν αποδόθηκε στην διεπιφανειακή μεταφορά φορτίων από την αγωγίμη ζώνη του TiO_2 στις N-doped CDs, οδηγώντας σε αποτελεσματικό διαχωρισμό φόρτισης του TiO_2 . [40]

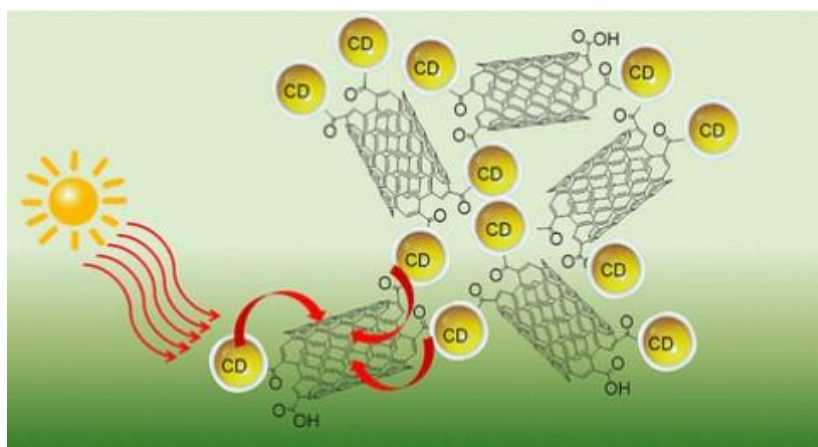


Σχήμα 4.3 Μηχανισμός απορρόφησης του MB από το νανοϋβριδικό υλικό N-doped CDs/ TiO_2 . [40]

Το νανοϋβριδικό υλικό CDs/ ZnO χρησιμοποιήθηκε ξανά σαν φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση τοξικού αερίου (βενζόλιο και μεθανόλη) υπό ορατό φως. Τα αποτελέσματα έδειξαν και πάλι βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, τόσο σε σχέση με τα νανοσωματίδια ZnO, όσο και σε σχέση με το υβριδικό N-doped CDs/TiO₂. Σε άλλα πειράματα, το υλικό CDs/ZnO μελετήθηκε επίσης ως προς την αντιβακτηριακή του αποτελεσματικότητα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Παρουσίασε λοιπόν υψηλή αντιβακτηριακή δραστηριότητα με ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση έναντι των S.aureus και E.coli. Συγχρόνως, η απόκριση φωτός των CDs/ZnO σε υπεριώδη ακτινοβολία ήταν εξίσου εντυπωσιακή. Επομένως, το ZnO σε συνδυασμό με τις CDs, ενισχύει την απορρόφηση του φωτός και περιορίζει τον ανασυνδυασμό των ηλεκτρονίων-οπών, με αποτέλεσμα την ενίσχυση των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων. [41,42]

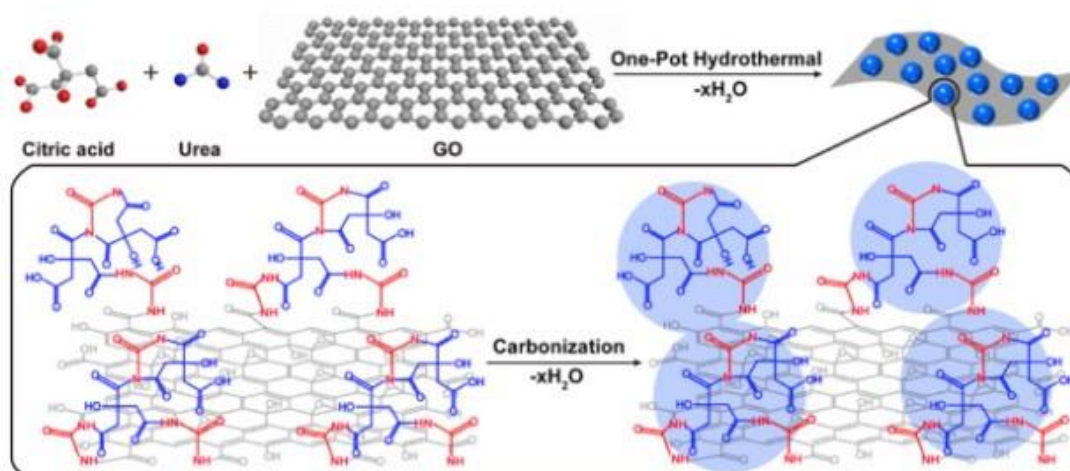
- **Νανοϋβριδικά υλικά τελειών άνθρακα – νανοδομών άνθρακα**

Ένας ακόμη ενδιαφέρων συνδυασμός είναι οι τελείες άνθρακα με νανοδομές άνθρακα, π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα ή οξείδιο του γραφενίου. Συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί το νανοϋβριδικό υλικό CDs/MWCNTs, το οποίο παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα σχετικά με τη διάρκεια ζωής της φωταύγειας και αναφορικά με τον προσδιορισμό της ηλεκτροχημικής ζώνης κενού. Οι τελείες άνθρακα που συντέθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, διέθεταν μεγάλο αριθμό -NH₂ λειτουργικών ομάδων, οι οποίες όπως είναι γνωστό προσδίδουν αυξημένη διαλυτότητα σε υδατικό περιβάλλον. Αυτές οι ομάδες λοιπόν, χρησιμοποιήθηκαν για την αποτελεσματική ομοιοπολική σύνδεση των CDs με τους MWCNTs, δημιουργώντας έτσι το τελικό νανοϋβριδικό υλικό. [43]



Σχήμα 4.4 Συνδυασμός τελειών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα [43]

Ένα ακόμη πολλά υποσχόμενο νανοϋβριδικό υλικό είναι το N-CDs/GO, που χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτροκαταλύτης στην αντίδραση αναγωγής του O₂. Όπως είναι γνωστό, υπάρχουν διάφοροι αποδοτικοί ηλεκτρολύτες, όπως άνθρακας ενισχυμένος με πλατίνα ή γραφένιο νοθευμένο με άζωτο. Παρουσιάζουν όμως μειονεκτήματα, όπως υψηλό κόστος ή χαμηλή απόδοση, γι' αυτό και προτάθηκε ο συνδυασμός N-CDs/GO. Το συγκεκριμένο υλικό λοιπόν, εμφανίζει υψηλή ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και καλή κυκλική σταθερότητα. Συνεπώς, τέτοιου είδους νανοϋβριδικά διαθέτουν καλές προοπτικές στην ανάπτυξη καταλυτών νέας γενιάς υψηλής απόδοσης, για επαναφορτιζόμενες συσκευές, όπως κυψέλες καυσίμου. [44]



Σχήμα 4.5 Σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού N-CDs/GO [44]

4.3.2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

- Νανοϋβριδικά υλικά τελειών άνθρακα – πολυμερών

Τα νανοϋβριδικά υλικά τελειών άνθρακα – πολυμερών, αποτελούν επίσης κατηγορία που έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και μελετώνται εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Παρουσιάζουν καλές ηλεκτροχημικές επιδόσεις, γι' αυτό άλλωστε προορίζονται γενικά για χρήση σε υπερπυκνωτές, ηλεκτρόδια και συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Ένα παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι ο συνδυασμός τελειών άνθρακα με το αγώγιμο πολυμερές της πολυανιλίνης (PANI). Το συγκεκριμένο πολυμερές εμφανίζει υψηλή ειδική χωρητικότητα, αγωγιμότητα, περιβαλλοντική σταθερότητα και χαμηλό κόστος. Μετά από συνεχή χρήση του όμως, εξασθενεί η χωρητικότητά του, άρα περιορίζεται και η εφαρμογή του σε διάφορους τομείς. Έτσι η προσθήκη τελειών άνθρακα, λύνει αυτό το πρόβλημα και βελτιώνει την σταθερότητα

του κύκλου του PANI σαν υλικό ηλεκτροδίων. Ενισχύεται η μεταλλική φύση και ο βαθμός σύζευξης του PANI, ενώ χάρη στις άφθονες λειτουργικές ομάδες των CDs, το νανοϋβριδικό CDs/PANI εμφανίζει πλούσιες μορφολογίες. Με λίγα λόγια, βελτιώνονται οι ηλεκτροχημικές επιδόσεις του τελικού υλικού, ενώ η τιμή της ειδικής χωρητικότητας είναι φανερά αυξημένη. ^[45]

4.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

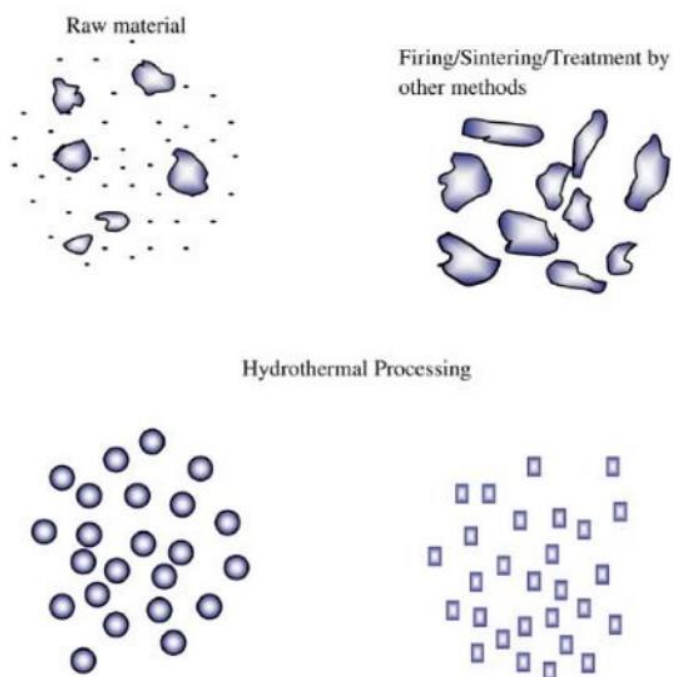
Η υδροθερμική μέθοδος αποτελεί βασικό εργαλείο στη σύνθεση των υλικών και στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε τόσο για τη παρασκευή των τελειών άνθρακα, όσο και για την παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών. Γενικά, η συγκεκριμένη τεχνική σύνθεσης προτιμάται για προηγμένα υλικά, ομοιογενή σωματίδια, νανοϋβριδικά ή και νανοςύνθετα υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην οπτοηλεκτρονική, στην κατάλυση, στη βιοϊατρική, στη μαγνητική αποθήκευση δεδομένων κλπ. Ο όρος «υδροθερμική» είναι γεωλογικής προέλευσης και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Άγγλο γεωλόγο Sir Roderick Murchison γύρω στο 1800. Σκοπός του ήταν να περιγράψει ότι το νερό σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, επιφέρει αλλαγές στον φλοιό της Γης, οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό διαφόρων πετρωμάτων και ορυκτών. ^[46]

Σαν υδροθερμική μέθοδος ορίζεται οποιαδήποτε ετερογενής χημική αντίδραση παρουσία υδατικού διαλύτη (νερού), που λαμβάνει χώρα σε κλειστό σύστημα υπό συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Όταν η αντίδραση διεξάγεται παρουσία μη υδατικού διαλύτη, η μέθοδος αποκαλείται διαλυτοθερμική (solvothermal method). Ανάλογα δηλαδή με τον τύπο του διαλύτη, αποδίδονται διάφορες ορολογίες στη μέθοδο. Για την εκτέλεση της συγκεκριμένης μεθόδου, χρειάζεται ειδικό δοχείο κατάλληλο να διατηρήσει τον διαλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Αυτό λοιπόν ονομάζεται αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) ή αντιδραστήρας ή δοχείο πίεσης και έχει τα εξής χαρακτηριστικά: i) αδράνεια σε όξινο και βασικό περιβάλλον, ii) ευκολία συναρμολόγησης και αποσυναρμολόγησης και iii) ανθεκτικότητα κάτω από ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η αντίδραση μπορεί να γίνει κατευθείαν σε autoclave, λαμβάνοντας υπόψιν τα φαινόμενα διάβρωσης, σε autoclave με εσωτερική κάλυψη ή σε δοχείο Teflon που τοποθετείται εντός του autoclave.

Γενικότερα, η υδροθερμική ή διαλυτοθερμική μέθοδος είναι φιλική προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους, ενώ εμφανίζει πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών τεχνικών σύνθεσης νανοϋλικών. Μερικά από αυτά είναι η παρασκευή νανοσωματιδίων υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας, καθώς και η δυνατότητα ελέγχου των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών. [13,46]



Εικόνα 4.2 Το αυτόκλειστο δοχείο που χρησιμοποιείται. [13]



Σχήμα 4.6 Διαφορές στη σύνθεση νανοσωματιδίων μεταξύ υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής μεθόδου και άλλων συμβατικών μεθόδων. [13]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

5.1. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση και μελέτη του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄-CDs για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν νανοϋβριδικά υλικά χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες τελειών άνθρακα και μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης διαφόρων ρύπων, όπως βαρέων μετάλλων (Pb και Cr) και οργανικών ενώσεων (MB, CR και TC) από το υδάτινο περιβάλλον. Έτσι, στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού των υλικών, καθώς και η χρήση αυτών για την εκτίμηση της ικανότητάς τους στην απομάκρυνση των ρύπων από το νερό.

5.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

5.2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

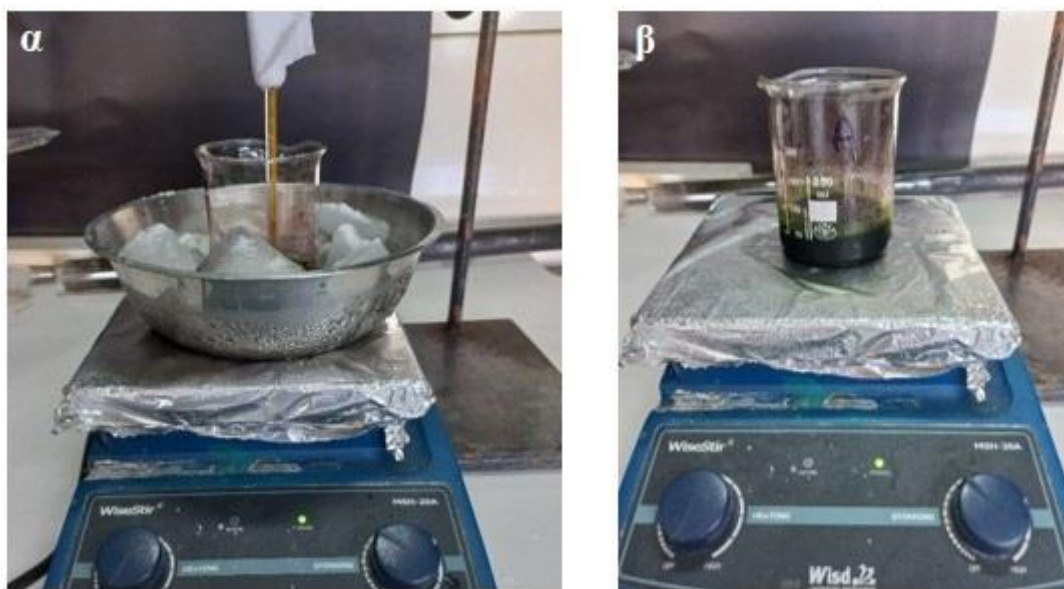
Η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummer. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τη διαδικασία, φαίνονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του GO.

Όνομασία	Μοριακός τύπος	Καθαρότητα %	Προμηθευτής
Σκόνη γραφίτη		99.9999	Alfa Aesar
Θειϊκό οξύ	H ₂ SO ₄	98	Sigma Aldrich
Νιτρικό νάτριο	NaNO ₃	≥65	Sigma Aldrich
Υπερμαγγανικό κάλιο	KMnO ₄	99–100	Merck
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	H ₂ O ₂	30	Sigma Aldrich
Υδροχλωρικό οξύ	HCl	≥37	Sigma Aldrich

Αρχικά, προετοιμάζεται λουτρό πάγου, στο οποίο τοποθετείται ποτήρι ζέσεως με 40,0 mL H₂SO₄. Το σύστημα αυτό, τίθεται υπό ανάδευση σε μαγνητική πλάκα και προστίθενται 0,3750 g NaNO₃ και 0,5000 g σκόνης γραφίτη (Εικόνα 5.1 (α)). Η

θερμοκρασία πρέπει να παραμείνει κάτω από τους 10 °C και για την επόμενη μία ώρα να προστίθενται σταδιακά 2,25 g KMnO_4 . Όταν ολοκληρωθεί η προσθήκη αυτή, το διάλυμα παραμένει στο λουτρό για ακόμη 2 h και σε θερμοκρασία κάτω των 10 °C. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος, το λουτρό πάγου απομακρύνεται και το διάλυμα παραμένει υπό μαγνητική ανάδευση για 5 ημέρες, προκειμένου να διασφαλιστεί η πλήρης οξείδωσή του (Εικόνα 5.1 (β)).



Εικόνα 5.1 (α) Το λουτρό πάγου στο οποίο τοποθετείται ποτήρι ζέσεως που περιέχει H_2SO_4 , σκόνη γραφίτη, NaNO_3 (β) Μετά την προσθήκη του KMnO_4 , το λουτρό πάγου απομακρύνεται και το διάλυμα παραμένει για 5 μέρες υπό ανάδευση.

Μετά τις 5 μέρες προστίθενται στο διάλυμα 70,0 mL υδατικού διαλύματος H_2SO_4 5%, με στόχο να διασπαστούν τα άλατα της οξείδωσης. Προκαλείται εξώθερμη αντίδραση και έτσι η θερμοκρασία αυξάνεται στους 60 °C. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση, δηλαδή όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία, το διάλυμα θερμαίνεται στους 98 °C για 1 h. Μετά από αυτό, η θέρμανση σταματά και ξεκινά η πτώση της θερμοκρασίας. Όταν φτάσει τους 60 °C, προστίθεται 2,0 mL H_2O_2 και συνεχίζεται η ανάδευση για ακόμη 2 h.

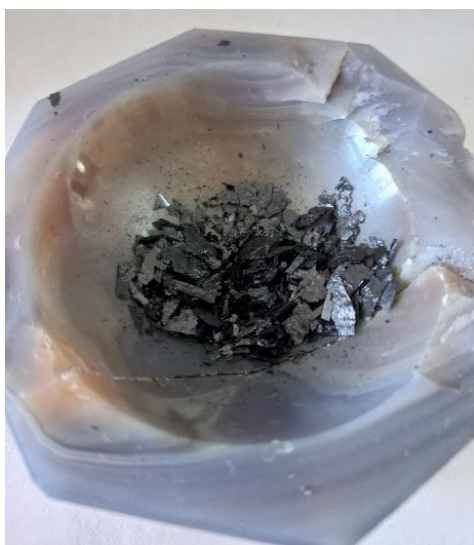
Ύστερα από αυτό, το μίγμα τοποθετείται για φυγοκέντριση στις 4.000 rpm και για 10 min, ώστε να απομακρυνθεί ο αρχικός διαλύτης. Ακολουθεί στη συνέχεια έκπλυση με 600 mL απιονισμένο νερό, H_2SO_4 και H_2O_2 . Το διάλυμα αναδεύεται, μπαίνει στο λουτρό υπερήχων για sonication, και έπειτα για φυγοκέντριση στις 4.000 rpm για 10 min. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το διάλυμα να γίνει διαυγές.

Όταν λοιπόν απομακρυνθούν από το μίγμα το λευκό άλας (Εικόνα 5.2), συνεχίζεται έκπλυση με 150,0 mL υδατικού διαλύματος HCl, ανάδευση και φυγοκέντριση στις 4.000 rpm, για 10 min.



Εικόνα 5.2 Διαδοχικές φυγοκεντρίσεις με απιονισμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθεί το λευκό άλας από το ίζημα.

Οι φυγοκεντρίσεις συνεχίζονται, με απιονισμένο νερό μέχρις ότου το pH να φτάσει το 6,5 και εν συνεχεία, ακολουθεί φυγοκέντριση με ακετόνη και ξήρανση του ιζήματος στους 60 °C για 12 h. Τελικά το υλικό που λαμβάνεται, βρίσκεται σε μορφή φιλμ το οποίο λειοτριβείται (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3 Το οξειδίο του γραφενίου σε μορφή φιλμ μετά την ξήρασή του.

5.2.2. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Τα αντιδραστήρια που απαιτούνται για την καρβοξυλίωση του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Στόχος της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας

είναι να μετατραπούν οι υδροξυλ-ομάδες και οι εποξυ-ομάδες του οξειδίου του γραφενίου σε καρβοξυλομάδες.

Πίνακας 5.2 Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την καρβοξυλίωση.

Όνομασία	Μοριακός τύπος	Καθαρότητα %	Προμηθευτής
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH	≥ 98	Sigma-Aldrich
Χλωροξικό οξύ	ClCH ₂ COOH	≥ 99	Fluka
Υδροχλωρικό οξύ	HCl	≥37	Sigma-Aldrich

Αρχικά, σε ποτήρι ζέσεως προστίθενται 50,0 mL απιονισμένου νερού, 50,00 mg GO και στη συνέχεια αυτό τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για 1 h. Έπειτα, προστίθενται 1,20 g NaOH, 1,00 g ClCH₂COOH και το μίγμα παραμένει στο λουτρό υπερήχων για άλλες 2 h. Μετά το πέρας των 2 h προστίθεται ποσότητα HCl 1 M, με σκοπό την εξουδετέρωση του διαλύματος GO-COOH, δηλαδή μέχρις ότου το pH να γίνει ουδέτερο. Ύστερα προστίθεται άφθονο απιονισμένο νερό και το διάλυμα αφήνεται για 48 h σε ηρεμία, για να απομακρυνθούν μη αντιδρώντα και ακαθαρσίες. Όταν περάσουν οι 48 h, γίνεται απόγχυση του διαλύτη και φυγοκέντριση για 15 min στις 4.000 rpm. Το υλικό αφήνεται για ξήρανση στους 60 °C για 12 h, παίρνει τη μορφή φιλμ και ακολούθως λειοτριβείται.

5.2.3. ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΩΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Για τη διαδικασία αυτή, χρησιμοποιείται το καρβοξυλιωμένο οξύ του γραφενίου και οι επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3 Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την επιφανειοδραστική κατεργασία του GO-COOH.

Όνομασία	Μοριακός τύπος	Καθαρότητα %	Προμηθευτής
Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	≥98	Sigma-Aldrich
Polysodium-4-styrenesulfonate (PSS)	(C ₈ H ₇ NaO ₃ S) _n		Sigma-Aldrich

Αναλυτικότερα, 50,00 mg GO-COOH και 40,0 mL CTAB 1% w/v προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως, το οποίο τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για 30 min. Το διάλυμα αυτό φυγοκεντρείται στις 4.000 rpm για 15 min. Στην συνέχεια ακολουθεί έκπλυση του ίζηματος με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση στις 4.000 rpm για 15 min. Έπειτα, στο ίζημα προστίθενται 40,0 mL PSS 1% w/v και το διάλυμα επανατοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για 30 min. Αφήνεται σε ηρεμία overnight και την επόμενη μέρα γίνεται μία τελευταία φυγοκέντριση για την απομάκρυνση του PSS. Το ίζημα του επιφανειοδραστικά τροποποιημένου GO-COOH αποθηκεύεται για την σύνθεση του υβριδικού υλικού που ακολουθεί.

5.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η σύνθεση των τελειών άνθρακα πραγματοποιήθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4 Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των τελειών άνθρακα.

Όνομασία	Μοριακός τύπος	Καθαρότητα %	Προμηθευτής
Κιτρικό οξύ	C ₆ H ₈ O ₇	99.5 - 100.5	Fluka
Ουρία	CH ₄ N ₂ O	≥98	Sigma-Aldrich

Σε ποτήρι ζέσεως προστίθενται 10,0 mL απιονισμένο νερό, 3,00 g ουρία και 3,00 g κιτρικό οξύ. Το μίγμα αναδεύεται σε μαγνητική πλάκα για την πλήρη διαλυτοποίησή του. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται σε δοχείο από Teflon, το οποίο σφραγίζεται

εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα και τοποθετείται σε πυριατήριο στους 200 °C για 12 h. Όταν ολοκληρωθεί η υδροθερμική μέθοδος, το μίγμα φυγοκεντρείται για 30 min στις 6.000 rpm, παραλαμβάνεται το υπερκείμενο και ακολουθεί αρχικά διήθηση και εν συνεχεία, φιλτράρισμα με 0.22 μm φίλτρο σύριγγας PES, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.5.

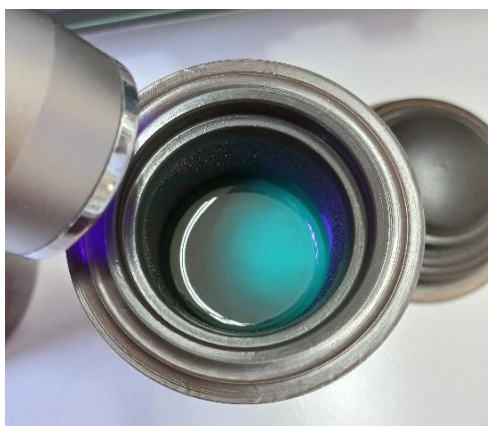
Στην Εικόνα 5.6 παρουσιάζεται το διάλυμα τελειών άνθρακα που λαμβάνεται μετά την υδροθερμική κατεργασία, υπό έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας.



Εικόνα 5.4 Το δοχείο από Teflon και το αυτόκλειστο δοχείο μέσα στο οποίο τοποθετείται το μίγμα που απαιτείται για τη σύνθεση των τελειών άνθρακα.



Εικόνα 5.5 Φιλτράρισμα διαλύματος τελειών άνθρακα που λαμβάνεται μετά από την υδροθερμική κατεργασία, χρησιμοποιώντας 0,22 μm φίλτρο σύριγγας PES.



Εικόνα 5.6 Το διάλυμα των τελειών άνθρακα υπό υπεριώδη ακτινοβολία.

5.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ GO-CuFe₂O₄-CDs

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs μέσω διαλυτοθερμικής κατεργασίας αναφέρονται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5 Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄-CDs.

Όνομασία	Μοριακός τύπος	Καθαρότητα %	Προμηθευτής
Αιθυλενογλυκόλη	C ₂ H ₆ O ₂	≥99	Fisher Scientific
Εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος	FeCl ₃ ·6H ₂ O	≥99	Sigma-Aldrich
Διένυδρος διχλωριούχος χαλκός	CuCl ₂ ·2H ₂ O	≥99	Chem-Lab
Πολυ-αιθυλενογλυκόλη	H-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH		Sigma-Aldrich
Οξικό νάτριο	CH ₃ COONa	≥99	Sigma-Aldrich

Αρχικά, 0.5 mL από το διάλυμα των τελειών άνθρακα που προέκυψε μέσω υδροθερμικής κατεργασίας, εξατμίζονται με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα κενού (rotary evaporator), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.7.



Εικόνα 5.7 Εξάτμιση ποσότητας διαλύματος τελειών άνθρακα, με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα κενού.

Ακολούθως, το ίζημα επαναδιαλυτοποιείται σε 40,0 mL αιθυλενογλυκόλης, με χρήση sonication για 30 min. Το παραπάνω διάλυμα μεταφέρεται στο ίζημα του επιφανειοδραστικά τροποποιημένου GO-COOH, και ακολουθεί μαγνητική ανάδευση για 30 min.

Στην συνέχεια, προστίθενται 0,2000 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,0630 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,60 g CH_3COONa και 1,00 g PEG και η μαγνητική ανάδευση συνεχίζεται για 30 min. Έπειτα, το μίγμα μεταφέρεται σε δοχείο από Teflon, το οποίο σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου και τοποθετείται στο πυριατήριο στους 200 °C για 12h.

Όταν ολοκληρωθεί η διαλυτοθερμική κατεργασία, το μίγμα φυγοκεντρείται στις 6.000 rpm για 15 min και στην συνέχεια ακολουθούν εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ακετόνη μέσω φυγοκέντρισης. Το ίζημα ξηραίνεται στους 60 °C, overnight και λαμβάνεται υπό τη μορφή σκόνης.

Η ανωτέρω διαδικασία επαναλαμβάνεται, εξατμίζοντας διαφορετικές ποσότητες τελειών άνθρακα (1,0 mL, 5,0 mL, 10,0 mL). Για την ευκολία του αναγνώστη, στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα δείγματα των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Πίνακας 5.6 Συγκεντρωτικός πίνακας των δειγμάτων GO-CuFe₂O₄-CDs που συντέθηκαν.

Κωδικοί Δειγμάτων	Πρόδρομες Ενώσεις				
	GO-COOH	N-CDs	EG	FeCl ₃ ·6H ₂ O	CuCl ₂ ·2H ₂ O
GO-CuFe ₂ O ₄ -CDs_0,5	50 mg	0,5 mL	40,0 mL	0,2000 g	0,0630 g
GO-CuFe ₂ O ₄ -CDs_1	50 mg	1,0 mL	40,0 mL	0,2000 g	0,0630 g
GO-CuFe ₂ O ₄ -CDs_5	50 mg	5,0 mL	40,0 mL	0,2000 g	0,0630 g
GO-CuFe ₂ O ₄ -CDs_10	50 mg	10,0 mL	40,0 mL	0,2000 g	0,0630 g

5.5. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ GO-CuFe₂O₄-CDS

5.5.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Η καθαρότητα των φυσικών υδάτων έχει ζωτική σημασία τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τον άνθρωπο, όμως οι διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες υποβαθμίζουν ποιοτικά το νερό. Σύμφωνα με την Ε.Ε, ρύπανση υδάτων ορίζεται ως η άμεση ή έμμεση εισαγωγή ουσιών σαν συνέπεια ανθρώπινης δραστηριότητας, που μπορεί να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου και την ποιότητα των υδατικών ή των χερσαίων οικοσυστημάτων. Οι πιο συνηθισμένοι ρύποι που καταλήγουν στα νερά με διάφορους τρόπους (φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης) είναι:

- Βαρέα μέταλλα (Cr, Ni, Cd, Pb κ.ά.)
- Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN κ.ά.)
- Οργανικές ενώσεις (χρωστικές ουσίες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα, φαρμακευτικές ενώσεις κ.ά.)
- Ανόργανες ενώσεις (NO₃⁻, PO₄³⁻, NO₂⁻ κ.ά.)
- Ραδιενεργές ουσίες
- Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια, ιοί κ.ά.)^[47]

Η ανεξέλεγκτη απόρριψη ρύπων στο περιβάλλον από τις βιομηχανίες, έχει αποκτήσει μεγάλες διαστάσεις τις τελευταίες δεκαετίες, με τα φαινόμενα να είναι πιο έντονα σε περιοχές με αυξημένη βιομηχανική δραστηριότητα. Συνεπώς, οι αναπτυγμένες χώρες

με τη λήψη νομοθετικών μέτρων, επιβάλλουν στις βιομηχανίες την επεξεργασία των αποβλήτων τους, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των τοξικών ρύπων σε αποδεκτά επίπεδα. Αυτό έχει ως συνέπεια τη συνεχή διεξαγωγή ερευνών για την απομάκρυνση περιβαλλοντικών ρύπων από τους υδάτινους πόρους με τον βέλτιστο και πιο οικονομικό τρόπο. ^[47]

Η συγκεκριμένη εργασία λοιπόν πραγματεύεται την εξυγίανση υδάτων από βαρέα μέταλλα (Pb και Cr), χρωστικές ουσίες (Methylene Blue, MB και Congo Red, CR) και την φαρμακευτική ένωση τετρακυκλίνη (TC).

- **Μόλυβδος (Pb)**

Ο μόλυβδος αποτελεί ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p². Διαθέτει 4 ηλεκτρόνια σθένους και ανήκει στην ομάδα IVa του περιοδικού πίνακα. Πρόκειται για ένα τοξικό μέταλλο που εμφανίζει μεταλλική λάμψη, ανθεκτικότητα στη διάβρωση, είναι ελαστικό, εύπλαστο και κακός αγωγός του ηλεκτρισμού. Ο μόλυβδος βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο στέρεο φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα από 13 έως 16 ppm. Επιπλέον, τα φυσικά ύδατα συνήθως περιέχουν μόλυβδο μέχρι 5 µg/L. Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές οφείλονται κυρίως σε απόβλητα ορυχείων, βιομηχανιών, αλλά και στη διάβρωση μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. ^[47]

- **Χρώμιο (Cr)**

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 24 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [Ar] 3d⁵ 4s¹. Διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο σθένους και ανήκει στην ομάδα VI του περιοδικού πίνακα. Είναι ένα λαμπερό, σκληρό μέταλλο, με μεταλλική λάμψη, ελατό και με υψηλό σημείο ζέσης, ενώ εμφανίζεται σαν τρισθενές και εξασθενές. Το χρώμιο περιέχεται στο έδαφος σε ποσότητες 1-60 mg/kg, στο νερό της θάλασσας 0,05 µg/l, στα νερά των ποταμών και των λιμνών 0,5-2 µg/L. Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές αποδίδονται στη ρύπανση από βιομηχανικά απόβλητα. ^[47]

- **Methylene Blue (MB)**

Το μπλε του μεθυλενίου είναι μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με τύπο C₁₆H₁₈N₃SCl. Αποτελεί κατιονική χρωστική θειαζίνης, είναι εξαιρετικά υδατοδιαλυτή, έχει τη μορφή μπλε σκόνης και δομή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Χρησιμοποιείται ευρέως στον κλάδο της βιομηχανίας ρούχων, χρωμάτων και χαρτιού,

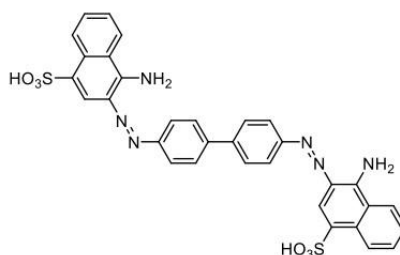
αλλά και στην υφαντουργία γενικότερα. Είναι ωστόσο τοξική και καρκινογόνος ουσία, επομένως αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία και την περιβαλλοντική ασφάλεια. Γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο, αυτού του είδους οι βιομηχανίες συμβάλλουν εν τέλει σημαντικά στη ρύπανση του περιβάλλοντος, και κυρίως των υδάτινων πόρων. [48,49]



Σχήμα 5.1 Η δομή ενός μορίου MB. [49]

- **Congo Red (CR)**

Το Congo Red είναι επίσης μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με τύπο $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. Θεωρείται διαζωχρωστική, έχει τη μορφή κόκκινης σκόνης, είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στα οξέα, ενώ το χρώμα από κόκκινο γίνεται μπλε παρουσία ανόργανων οξέων (για $pH < 5$). Αποτελεί την πρώτη συνθετική βαφή που παράχθηκε και χρησιμοποιείται εκτενώς στην κλωστοϋφαντουργία, στην εκτύπωση, στην βαφή, σε βιομηχανίες πλαστικών κλπ. Παρ' όλα αυτά, θεωρείται καρκινογόνος και μεταλλαξιογόνος ουσία, ενώ βιοδιασπάται δύσκολα εξαιτίας της δομικής σταθερότητας που εμφανίζει. [50,51]

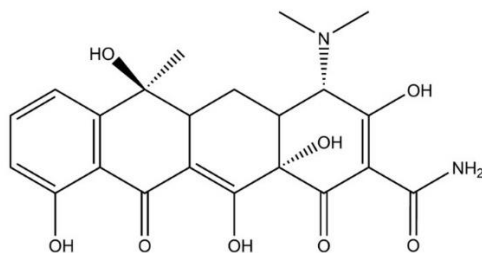


Σχήμα 5.2 Η δομή του CR. [50]

- **Τετρακυκλίνη (TC)**

Η τετρακυκλίνη εντάσσεται στην κατηγορία αντιβιοτικών ευρέως φάσματος και χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση και θεραπεία μολυσματικών ασθενειών και βακτηριακών λοιμώξεων. Θεωρείται το πιο κοινό αντιβιοτικό και δρα ουσιαστικά σαν αναστολέας της πρωτεϊνικής σύνθεσης. Χρησιμοποιείται επίσης εκτεταμένα σε τομείς όπως, υδατοκαλλιέργεια και κτηνοτροφία, λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής, της υψηλής ποιότητας και της αυξημένης καθαρότητας. Ωστόσο, η ρύπανση από

τετρακυκλίνες αποτελεί μια αυξανόμενη παγκόσμια απειλή για την υδάτινη και χερσαία βιοποικιλότητα, λόγω της ασύστολης χρήσης της. ^[52]



Σχήμα 5.3 Η δομής της TC. ^[52]

5.5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, δείγματα των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και χρωστικών ουσιών από το υδάτινο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, εκτιμήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων Pb, Cr, των χρωστικών ενώσεων MB και CR καθώς και της φαρμακευτικής ένωσης TC.

Αρχικά, προετοιμάστηκε υδατικό διάλυμα Pb συγκέντρωσης 5 ppm. Σε 10,0 mL του ανωτέρω διαλύματος προστίθενται 10,00 mg δείγματος GO-CuFe₂O₄-CDs, το οποίο παραμένει για χρονικό διάστημα 1 h. Μετά το πέρας της 1 h, το νανοϋβριδικό υλικό απομακρύνεται με χρήση μαγνήτη. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται με υδατικό διάλυμα Cr συγκέντρωσης 5 ppm. Μετά την απομάκρυνση του υλικού, τα διαλύματα μελετώνται με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).

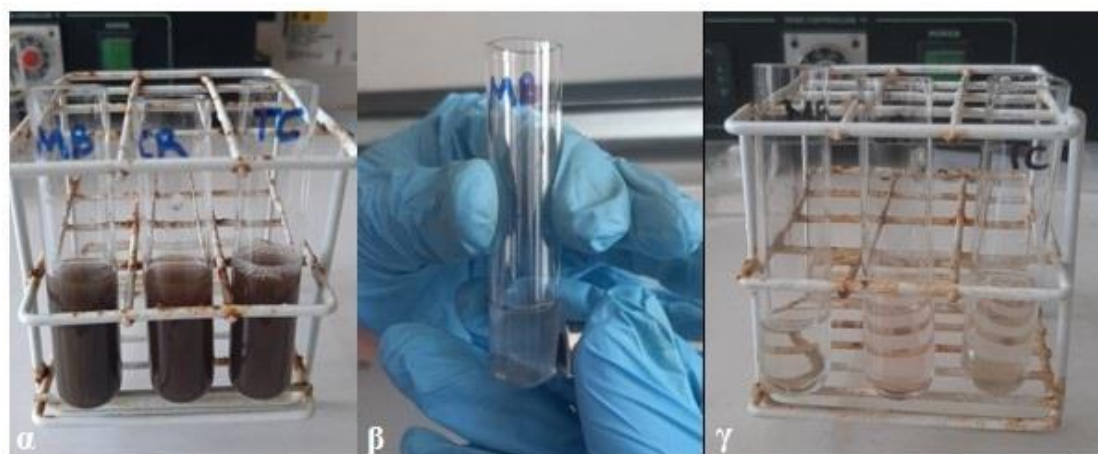


Εικόνα 5.8 Τα υδατικά διαλύματα Pb 5 ppm και Cr 5ppm που παρασκευάστηκαν.

Ομοίως, προετοιμάστηκαν υδατικά διαλύματα MB, CR και TC με συγκέντρωση 5 ppm, αντίστοιχα. Σε 10,0 mL από κάθε διάλυμα προστέθηκε 10,00 mg δείγματος GO-CuFe₂O₄-CDs, το οποίο παραμένει για χρονικό διάστημα 1 h (Εικόνα 5.10 (α)). Μετά το πέρας της 1 h, το νανοϋβριδικό υλικό απομακρύνεται με χρήση μαγνήτη (Εικόνα 5.10 (β)). Ύστερα από την απομάκρυνση του υλικού (Εικόνα (γ)), τα διαλύματα μελετώνται με φασματομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).



Εικόνα 5.9 Τα υδατικά διαλύματα MB 5 ppm, CR 5 ppm και TC 5 ppm που χρησιμοποιήθηκαν.



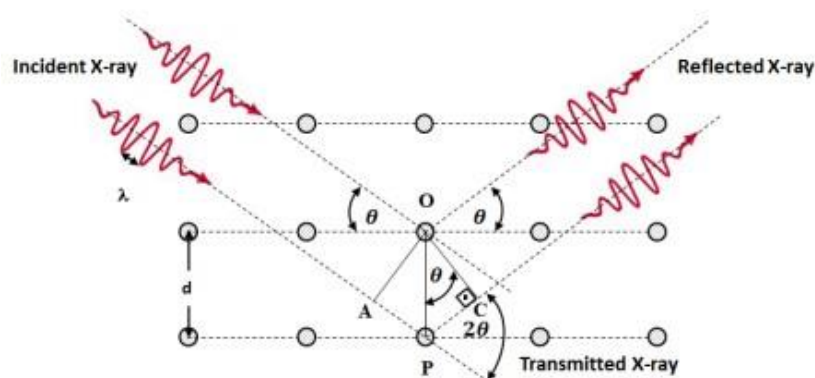
Εικόνα 5.10 (α) Τα διαλύματα των οργανικών ενώσεων μετά την προσθήκη του νανοϋβριδικού υλικού (β) Το διάλυμα MB κατά την απομάκρυνση του νανοϋβριδικού υλικού με μαγνήτη (γ) Τα διαλύματα μετά την απομάκρυνση του νανοϋβριδικού υλικού.

5.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.6.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

- **Θεωρητικό Υπόβαθρο**

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών, που χρησιμοποιείται για την ανάλυση ιδιοτήτων τους, όπως σύσταση των φάσεων, κρυσταλλική δομή, διαστάσεις κ.α.. Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος 10^{-5} - 100 \AA , και ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Röntgen. Πρώτος όμως ο William Bragg το 1912, παρουσίασε την περίθλαση ακτίνων X σε έναν κρύσταλλο, σαν ανάκλαση των ατομικών επιπέδων ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Αναλυτικότερα, όταν ακτίνες X προσκρούουν στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με γωνία θ , ένα μέρος τους σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων, ενώ το υπόλοιπο εισέρχεται στο επόμενο επίπεδο κ.ο.κ., όπως ακριβώς φαίνεται και στο Σχήμα 5.4 ^[13,53]



Σχήμα 5.4 Περίθλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα κρυστάλλου. ^[13]

- **Πειραματική Διαδικασία**

Η συγκεκριμένη τεχνική επιλέχθηκε για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής, τόσο του οξειδίου του γραφενίου, όσο και των νανοϋβριδικών υλικών που συντέθηκαν. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το X Bruker D8 Advance (Εικόνα 5.11), το οποίο είναι εξοπλισμένο με ακτινοβολία Cu K α , μήκους κύματος $\lambda=0.15418 \text{ nm}$. Τέλος, οι μετρήσεις των φασμάτων του GO και των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe $_2$ O $_4$ -CDs πραγματοποιήθηκαν σε εύρος γωνιών $2\theta = 9^\circ$ - 60° και $2\theta = 10^\circ$ - 75° , αντίστοιχα.



Εικόνα 5.11 Περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Advance. (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

5.6.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FT-IR)

- **Θεωρητικό Υπόβαθρο**

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την ταυτοποίηση χημικών ενώσεων, τον προσδιορισμό της δομής των μορίων, της ποιότητας ενός δείγματος ή της ποσότητας των συστατικών. [13,53]

Γενικά, η υπέρυθρη ακτινοβολία καλύπτει ένα εύρος κυματαριθμών $12.800-10\text{ cm}^{-1}$ του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και χωρίζεται σε τρεις περιοχές. Το εγγύς ($12.800-4.000\text{ cm}^{-1}$), το μέσο ($4.000-200\text{ cm}^{-1}$) και το άπω ($200-10\text{ cm}^{-1}$) υπέρυθρο. Όταν λοιπόν προσπίπτει υπέρυθρη ακτινοβολία σε ένα υλικό, είναι δυνατόν να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Συγκεκριμένα, θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, μόνο όταν δονείται έτσι ώστε η διπολική του ροπή να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης. Σε αυτή τη περίπτωση, το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας αλληλεπιδρά με το μόριο και προκαλεί αλλαγές στις κινήσεις του. Εάν η συχνότητα της ακτινοβολίας συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης του μορίου, γίνεται καθαρή μεταφορά ενέργειας. Προκαλούνται έτσι αλλαγές στο πλάτος της μοριακής δόνησης και παρατηρείται απορρόφηση ακτινοβολίας. [13,54]

- **Πειραματική Διαδικασία**

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δομής του οξειδίου του γραφενίου, των τελειών άνθρακα και την ταυτοποίηση των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs που συντέθηκαν. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο φασματομέτρο FT-IR JASCO 4200, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 5.12. Μικρή ποσότητα από κάθε δείγμα αναμίχθηκε με σκόνη KBr και το μίγμα αφού λειοτριβήθηκε, τοποθετήθηκε σε κατάλληλη μήτρα για τον σχηματισμό δισκίων χρησιμοποιώντας υδραυλική πρέσα.



Εικόνα 5.12 Φασματομέτρο FT-IR JASCO 4200 (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

5.6.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM)

- **Θεωρητικό Υπόβαθρο**

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης προσφέρει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή, τη μορφολογία, τη συμμετρία και τον προσανατολισμό του υλικού που μελετάται. Η λειτουργία του στηρίζεται στο γεγονός ότι ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια περιθλώνται στα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος. Συγκεκριμένα, στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης ανιχνεύεται και ερευνάται ο τρόπος με τον οποίο η ηλεκτρονική δέσμη διέρχεται μέσα από το δείγμα και οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. [55,56]

- **Πειραματική Διαδικασία**

Η μικροσκοπία TEM χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας των νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs-CuFe₂O₄ που συντέθηκαν. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο FEI Talos Talos F200X S/TEM (Εικόνα 5.13).



Εικόνα 5.13 Talos F200X TEM (The Pennsylvania State University, Η.Π.Α.).

5.6.4. ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΖΩΤΟΥ

- **Θεωρητικό Υπόβαθρο**

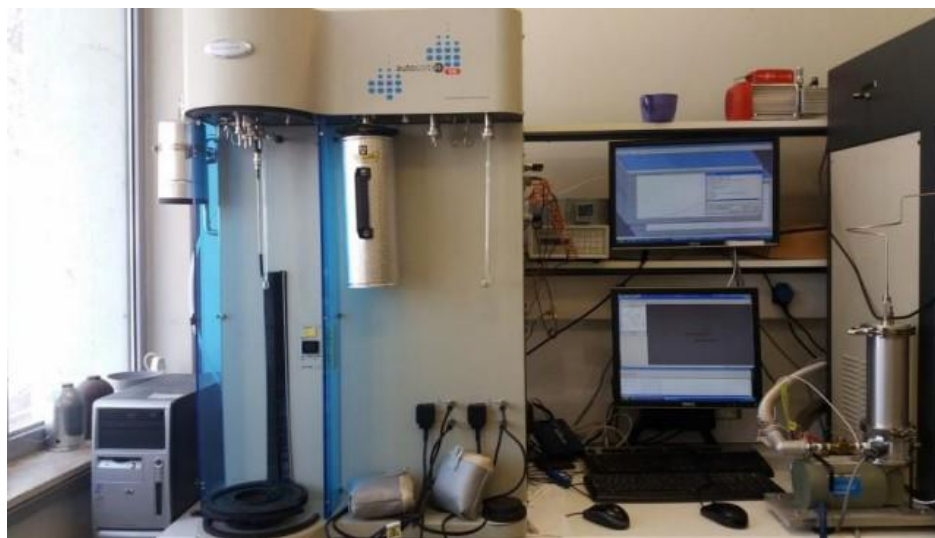
Η ποροσιμετρία αζώτου ή αλλιώς ρόφηση – εκρόφηση αζώτου, αποτελεί μέθοδο προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής των κόνεων. Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου λαμβάνονται ισόθερμες ρόφησης, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των πόρων ενός υλικού (δομή, γεωμετρικό σχήμα, πλάτος, όγκος κλπ).^[13,57]

Πιο αναλυτικά, η ρόφηση αποτελεί διαδικασία εμπλουτισμού μορίων, ατόμων ή ιόντων σε μια διεπιφάνεια. Σε ένα σύστημα στερεού/αερίου, η ρόφηση αερίων συμβαίνει στη διεπιφάνεια ανάμεσα σε στερεή και αέρια φάση. Η στερεή φάση είναι γνωστή ως υπόστρωμα (adsorbent), ενώ η αέρια φάση ως προσροφητική ουσία (adsorptive). Η ρόφηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στη φυσική (physisorption) και στη χημική (chemisorption). Στη φυσική ρόφηση λοιπόν, ασκούνται διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ υποστρώματος και της προσροφητικής ουσίας, ενώ στη χημική, οι δυνάμεις που παρατηρούνται οδηγούν τελικά στον σχηματισμό χημικών δεσμών. Η αντίστροφη διαδικασία της ρόφησης ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Κατά τη διεργασία της

εκρόφησης λοιπόν, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ελαττώνεται σταδιακά.
[13,57]

- **Πειραματική Διαδικασία**

Η ποροσιμετρία αζώτου χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του GO και των νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs-CuFe₂O₄. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 77 K, χρησιμοποιώντας τη συσκευή ρόφησης-εκρόφησης N₂ Autosorb-ASiQ (Εικόνα 5.14) της εταιρείας Quantachrome. Προκειμένου λοιπόν να καθαριστεί η επιφάνεια από τυχόν προσροφημένα αέρια, υγρασία ή μόρια διαλύτη, τα δείγματα απαερώθηκαν υπό ροή He/N₂ για 12 h στους 80°C, παρουσία υψηλού κενού (10⁻⁶ mbar). Τέλος, ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET).



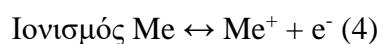
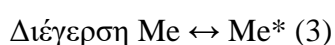
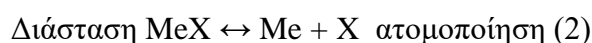
Εικόνα 5.14 Συσκευή ποροσιμετρίας Autosorb-ASiQ της εταιρείας Quantachrome (HYSORB Lab, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»).

5.6.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ (FAAS)

- **Θεωρητικό Υπόβαθρο**

Γενικά, η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) αναπτύχθηκε το 1955 και αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη φασματομετρική μέθοδο ανάλυσης μεμονωμένων στοιχείων (single-element method), κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα. Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής, μετράται η συγκέντρωση των μετάλλων στα διαλύματα που μελετώνται. [58]

Η AAS βασίζεται στο γεγονός ότι τα άτομα των μετάλλων που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία. Αυτή η απορρόφηση προκαλεί τελικά ηλεκτρονιακή διέγερση ατόμων σε αέρια κατάσταση, σε χαρακτηριστικό μήκος κύματος για κάθε στοιχείο. Συνεπώς, όταν ένα διάλυμα του δείγματος περνά μέσα από μια φλόγα με τη βοήθεια κατάλληλων αερίων, αφού πρώτα εκκενωθεί, λαμβάνει χώρα μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες αντιδράσεις.



όπου Me = μεταλλοκατιόν, X = ανιόν του μορίου [MeX] ^[58]

- **Πειραματική Διαδικασία**

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της ικανότητας των νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs-CuFe₂O₄ στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων Pb και Cr. Για αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το AA240FS της Varian (Εικόνα 5.15).



Εικόνα 5.15 Συσκευή FAAS AA240FS της Varian (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

5.6.6. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΟΡΑΤΟΥ UV-Vis

- **Θεωρητικό Υπόβαθρο**

Η φασματοσκοπία UV-Vis αποτελεί ένα χρήσιμο και απλό εργαλείο στη μελέτη θεμελιωδών ιδιοτήτων καθαρών και υβριδικών υλικών. Χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, μετρώντας την ένταση της απορροφούμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Με άλλα λόγια, η συγκεκριμένη τεχνική ασχολείται με τις ποσοτικές σχέσεις που αφορούν την ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας και τους νόμους απορρόφησης του φωτός. Συνεπώς, η δέσμη ακτινοβολίας περνά μέσα από τον μονοχρωμάτορα (πρίσμα) , όπου παράγεται η μονοχρωματική δέσμη. Το 50% αυτής της δέσμης πάει αμέσως στον ανιχνευτή και το άλλο 50% περνάει αρχικά από το δείγμα και μετά φτάνει στον ανιχνευτή. Με αυτόν τον τρόπο, λαμβάνονται τελικά πληροφορίες για τις μεταβολές της απορρόφησης ή της διαπερατότητας, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. [48,59,60]

- **Πειραματική Διαδικασία**

Η φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των τελειών άνθρακα αλλά και για την αξιολόγηση της ικανότητας των νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs-CuFe₂O₄ στην απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων MB, CR και TC. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο Cary 1E UV/Vis της Varian, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 5.16.



Εικόνα 5.16 Φασματοφωτόμετρο Cary 1E UV/Vis της Varian (Σχολή Χημ./Μηχ., ΕΜΠ).

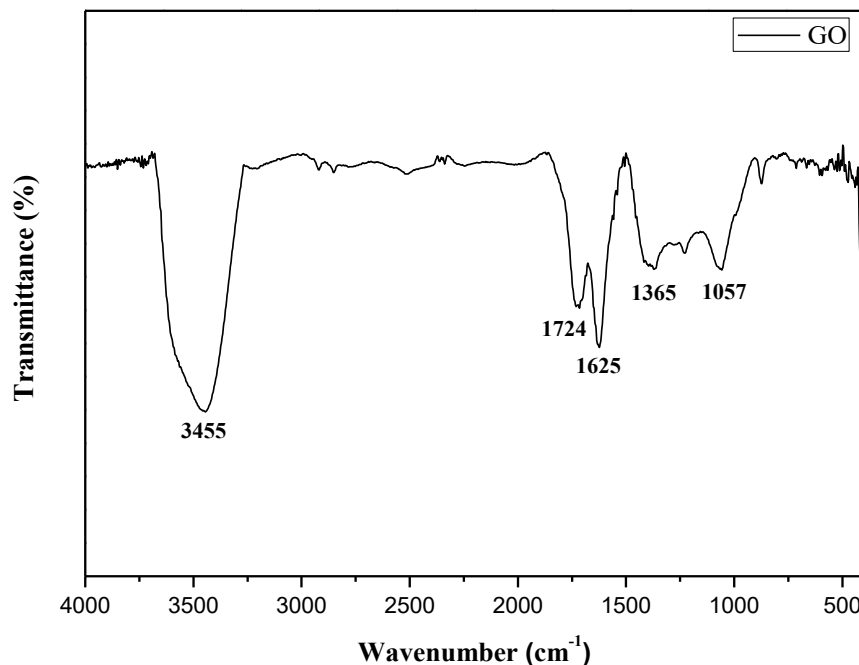
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ GO ΚΑΙ CDs

6.1.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ FT-IR

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FT-IR των νανοδομών άνθρακα (GO, CDs) που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία. Υπενθυμίζεται ότι το GO συντέθηκε μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummers, ενώ οι N-CDs μέσω υδροθερμικής κατεργασίας των πρόδρομων ενώσεων κιτρικού οξέος και ουρίας.

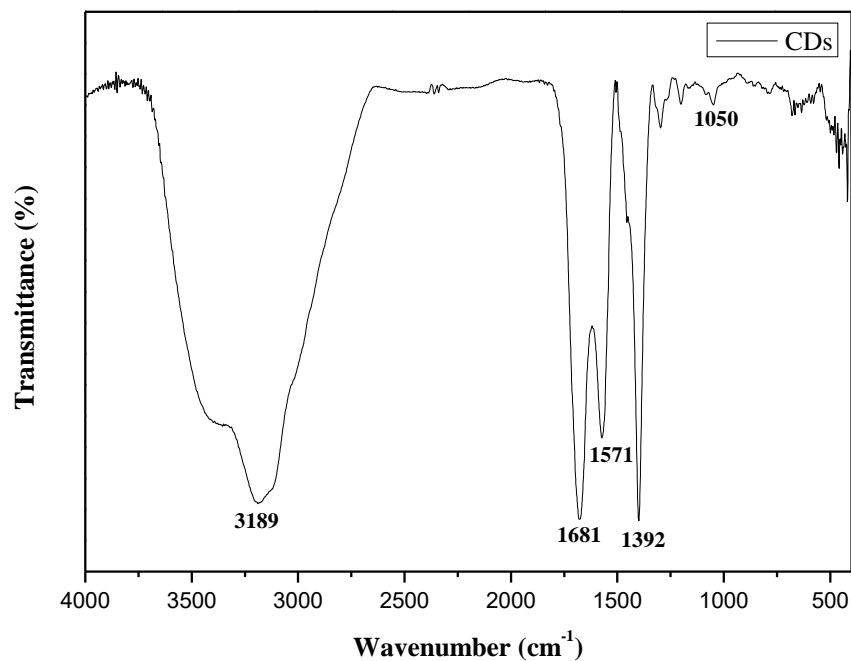
Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR του οξειδίου του γραφενίου. Η ευρεία κορυφή στα 3455 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O–H των υδροξυλ-ομάδων. Επιπλέον, παρουσιάζει δύο κορυφές απορρόφησης στα 1724 cm^{-1} και 1625 cm^{-1} , οι οποίες συνδέονται με τη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλ-ομάδων και C=C του γραφενικού πλέγματος, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή απορρόφησης που παρατηρείται στα 1365 cm^{-1} , αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C–O των εποξυ-ομάδων. ^[13,61]



Σχήμα 6.1 Φάσμα FT-IR του οξειδίου του γραφενίου.

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 6.2 παρατίθεται το φάσμα FT-IR των τελειών άνθρακα. Όπως ακριβώς το GO, έτσι και οι τελείες άνθρακα εμφανίζουν μια ευρεία κορυφή στα 3189 cm^{-1} , που αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O–H των υδροξυλ-ομάδων. Στη

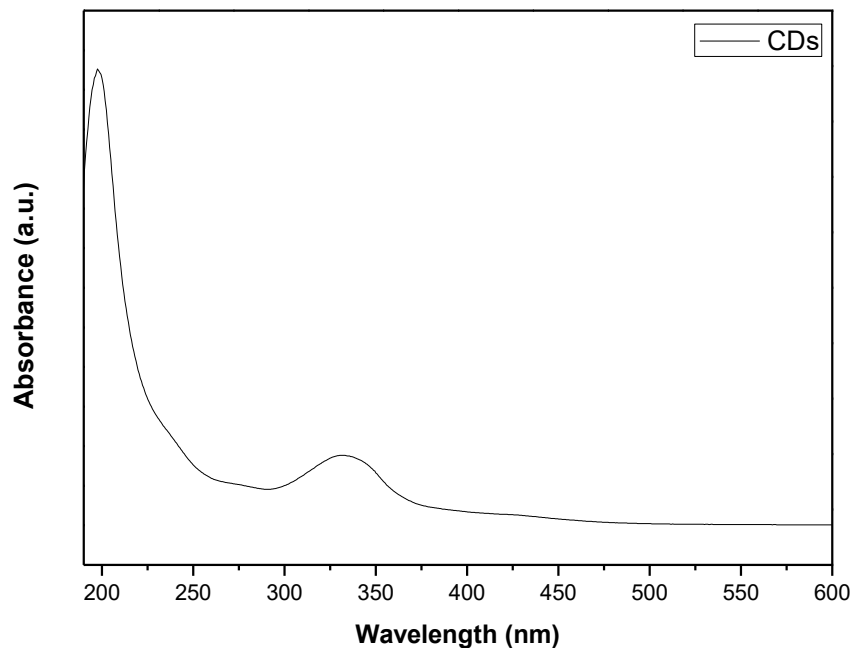
συνέχεια, προκύπτουν δύο κορυφές απορρόφησης στα 1681 cm^{-1} και 1571 cm^{-1} , οι οποίες σχετίζονται με τη δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλ-ομάδων και C=C του γραφενικού πλέγματος, αντιστοίχως. Τελειώνοντας, να σημειωθεί ότι η κορυφή απορρόφησης που παρατηρείται στα 1392 cm^{-1} , αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C–O των εποξυ-ομάδων. [62,63]



Σχήμα 6.2 Φάσμα FT-IR των τελειών άνθρακα.

6.1.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ UV-Vis

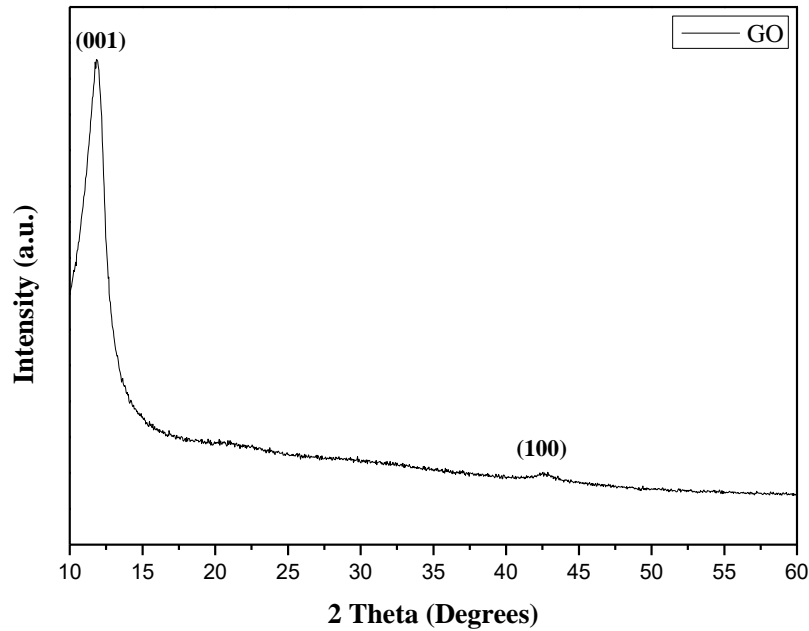
Ακολούθως στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται το φάσμα UV-Vis των τελειών άνθρακα, το οποίο εμφανίζει δύο κορυφές απορρόφησης σε μήκη κύματος 200 nm και 330 nm, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που αντιστοιχούν σε sp^2 δεσμούς C=C, ενώ η δεύτερη σε $n \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που αντιστοιχούν στους δεσμούς C=O/C=N. [64]



Σχήμα 6.3 Φάσμα απορρόφησης UV-Vis των τελειών άνθρακα.

6.1.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται το φάσμα XRD του GO. Σημειώνεται ότι στις τελείες άνθρακα δεν πραγματοποιήθηκε μελέτη μέσω XRD διότι βρίσκονται σε μορφή διαλύματος. Αρχικά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.4, παρατηρείται μια κορυφή υψηλής έντασης, η οποία αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του GO, με βάση τη βιβλιογραφία. Εντοπίζεται σε γωνία $2\theta = 11.84^\circ$ και αντιστοιχεί στο (001) κρυσταλλογραφικό επίπεδο του GO. Έπειτα, εμφανίζεται μια κορυφή χαμηλής έντασης, επίσης χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης του GO. Παρουσιάζεται σε γωνία $2\theta = 42.53^\circ$ και αποδίδεται στο (100) κρυσταλλογραφικό επίπεδο. ^[13,15,65,66]

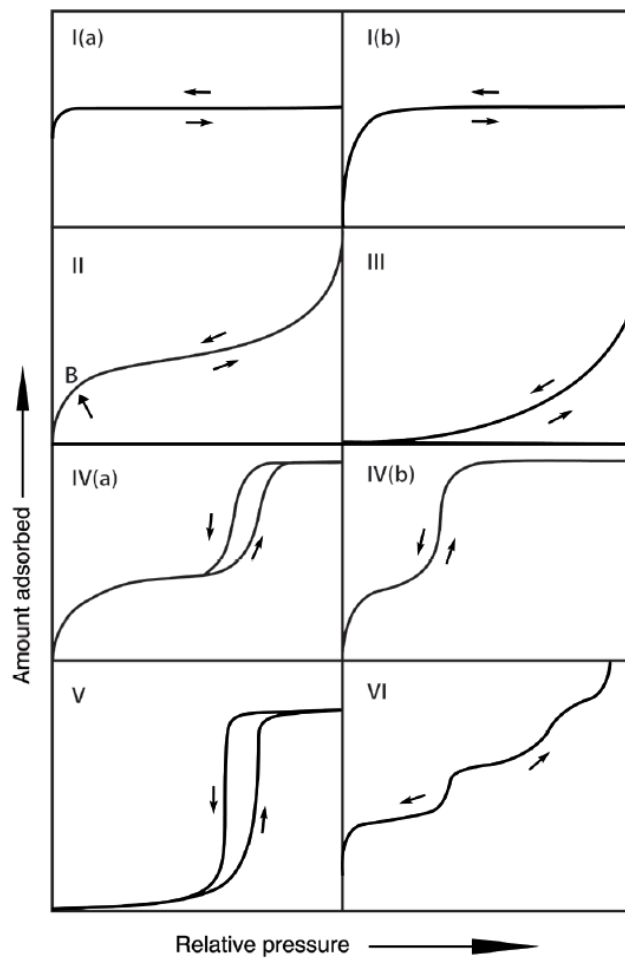


Σχήμα 6.4 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του οξειδίου του γραφενίου.

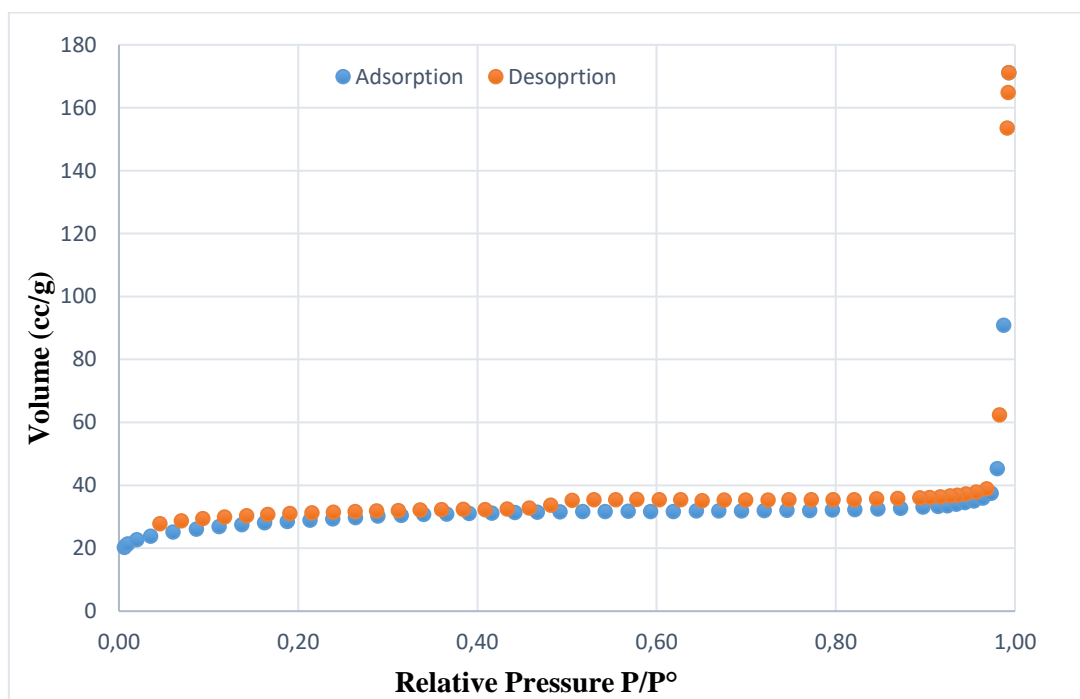
6.1.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ N₂

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου του GO. Σημειώνεται ότι στις τελείες άνθρακα δεν πραγματοποιήθηκε η συγκεκριμένη μελέτη διότι βρίσκονται σε υγρή μορφή. Αρχικά, στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης αερίων κατά IUPAC προκειμένου να γίνει η σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα που έχουν ληφθεί για το GO.

Η ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του GO παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6 και όπως μπορεί να παρατηρηθεί εντάσσεται στην κατηγορία Τύπου II. Στο GO συνυπάρχουν μικροπόροι με μακροπόρους, με το μέγεθος των πόρων τους να είναι μικρότερο των 2 nm και μεγαλύτερο από 50 nm. Τέλος, η ειδική επιφάνεια του GO, η οποία υπολογίστηκε μέσω της μεθόδου Brunauer Emmett Teller (BET), είναι 105,08 m²/g.



Σχήμα 6.5 Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης αερίων κατά IUPAC.



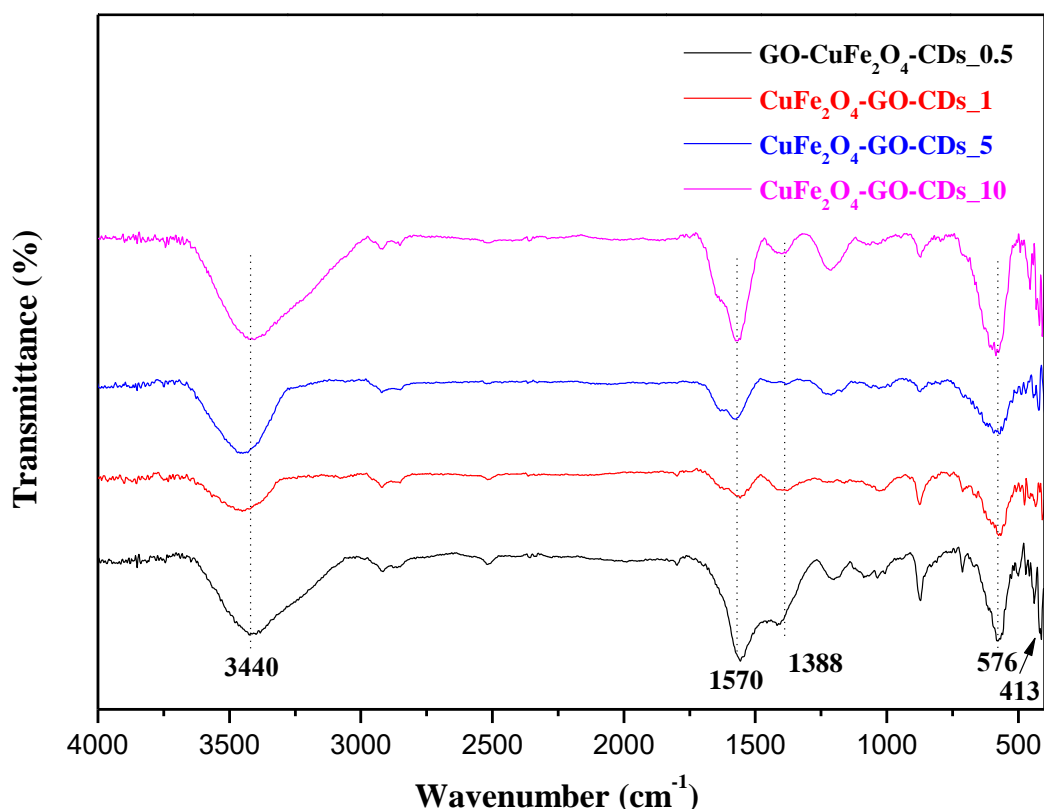
Σχήμα 6.6 Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N_2 του GO.

6.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΪΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ GO-CuFe₂O₄-CDs

6.2.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ FT-IR

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα FT-IR των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs. Υπενθυμίζεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά συντέθηκαν μέσω διαλυτοθερμικής κατεργασίας, χρησιμοποιώντας διαφορετική ποσότητα τελειών άνθρακα. Έτσι, στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων GO-CuFe₂O₄-CDs_0.5, GO-CuFe₂O₄-CDs_1, GO-CuFe₂O₄-CDs_5, και GO-CuFe₂O₄-CDs_10, αντίστοιχα.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα FT-IR των δειγμάτων GO και CDs, εμφανίζονται δύο νέες κορυφές απορρόφησης σε τιμές κυματαριθμών περίπου 576 cm⁻¹ και 413 cm⁻¹, που υποδηλώνουν την παρουσία των Cu²⁺ και Fe³⁺, αντιστοίχως. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη κορυφή οφείλεται στη δόνηση των Cu²⁺-O που καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις της σπινελικής δομής, ενώ η δεύτερη οφείλεται στη δόνηση των Fe³⁺-O, που καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις. Συνεπώς, η παρουσία τους αποτελεί μία σημαντική ένδειξη για την επιτυχή ενσωμάτωσή τους στα τελικά νανοϋβριδικά υλικά. Επιπρόσθετα, η κορυφή απορρόφησης που παρατηρείται γύρω στα 3440 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών των υδροξυλίων, ενώ η κορυφή περίπου στα 1570 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης των διπλών δεσμών C=C που προέρχονται τόσο από το GO, όσο και από τις CDs. Επιπλέον, η κορυφή απορρόφησης στα 1388 cm⁻¹ είναι αποτέλεσμα της δόνησης τάσης των δεσμών και C-O του GO και των CDs, αντίστοιχα. [13,61,62,63]



Σχήμα 6.7 FT-IR φάσματα των νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs-CuFe₂O₄.

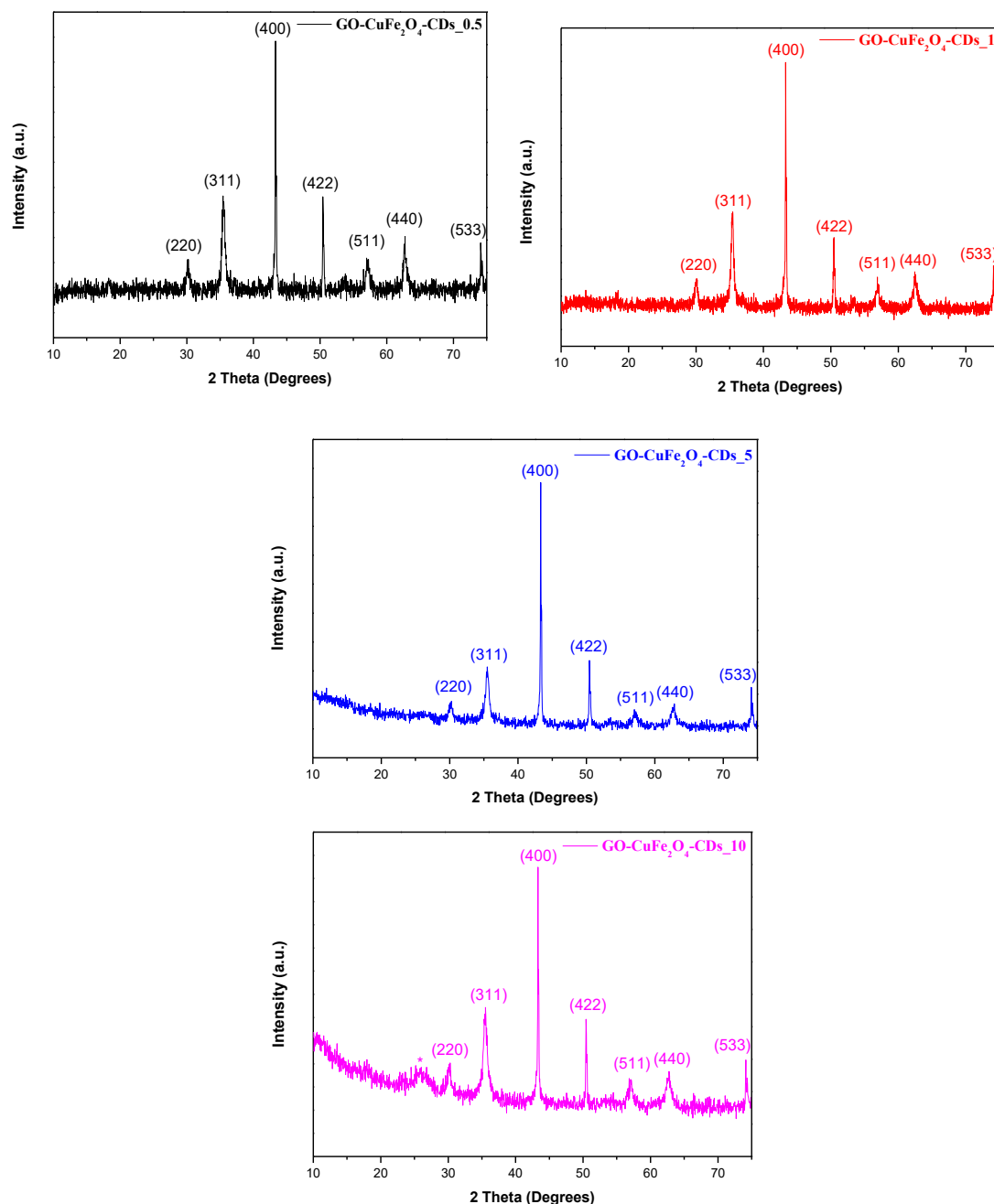
6.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα XRD των νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs-CuFe₂O₄. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 6.8 παρατίθενται τα φάσματα XRD των δειγμάτων GO-CuFe₂O₄-CDs_0.5, GO-CuFe₂O₄-CDs_1, GO-CuFe₂O₄-CDs_5, και GO-CuFe₂O₄-CDs_10.

Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι σε σύγκριση με το φάσμα XRD του GO, απουσιάζει η χαρακτηριστική κορυφή του σε γωνία $2\theta \approx 11^\circ$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το γεγονός αυτό αποδίδεται στην περαιτέρω αποφλοίωση του GO λόγω της παρεμβολής των CuFe₂O₄.^[13,61,67,68] Οι κορυφές περίθλασης που παρατηρούνται σε γωνίες 2θ ίσες με $30,22^\circ$, $35,44^\circ$, $43,31^\circ$, $50,43^\circ$, $56,95^\circ$, $62,73^\circ$, $74,08^\circ$, αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (220), (311), (400), (422), (511), (440) και (533) των CuFe₂O₄ σωματιδίων, αντίστοιχα.

Τέλος, σε ό,τι αφορά τις τελείες άνθρακα, σημειώνεται ότι έχει πολλές φορές επισημανθεί στη διεθνή βιβλιογραφία το γεγονός ότι ο χαρακτηρισμός τους μέσω της μεθόδου XRD δεν είναι εύκολος. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους (<10 nm) καθίσταται δύσκολο να επιβεβαιωθεί η παρουσία τους

σε νανοϋβριδικά υλικά και για τον λόγο αυτό απαιτούνται περαιτέρω τεχνικές ανάλυσης. Στην παρούσα μελέτη, μόνο στην περίπτωση του δείγματος GO-CuFe₂O₄-CDs_10, δηλαδή του νανοϋβριδικού υλικού που περιέχει και την υψηλότερη ποσότητα τελειών άνθρακα, παρατηρείται μία νέα ευρεία κορυφή περίθλασης σε τιμή 2θ ίση με 25,5°, η οποία πιθανόν αποδίδεται στο γραφιτικό πλέγμα του πυρήνα των τελειών άνθρακα.



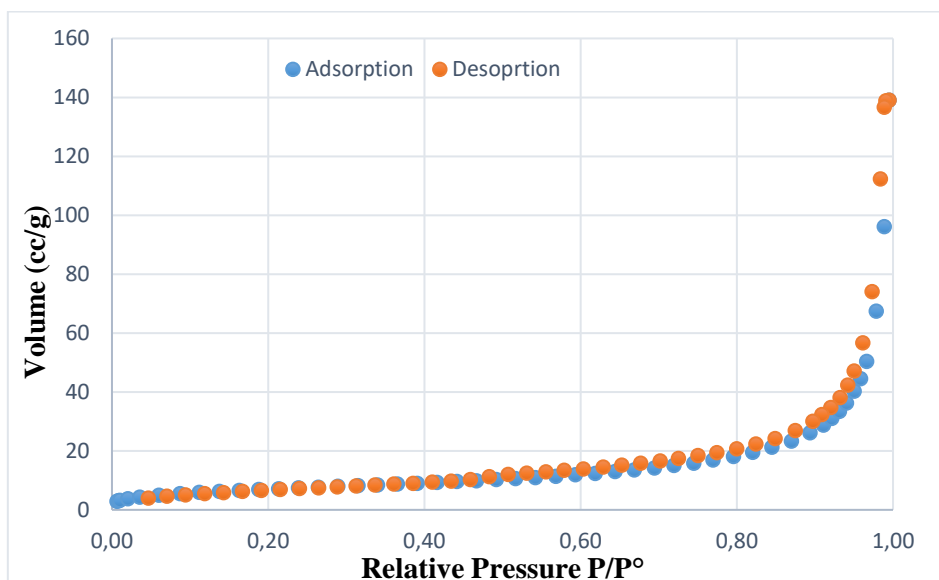
Σχήμα 6.8 Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs-CuFe₂O₄.

6.2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ N₂

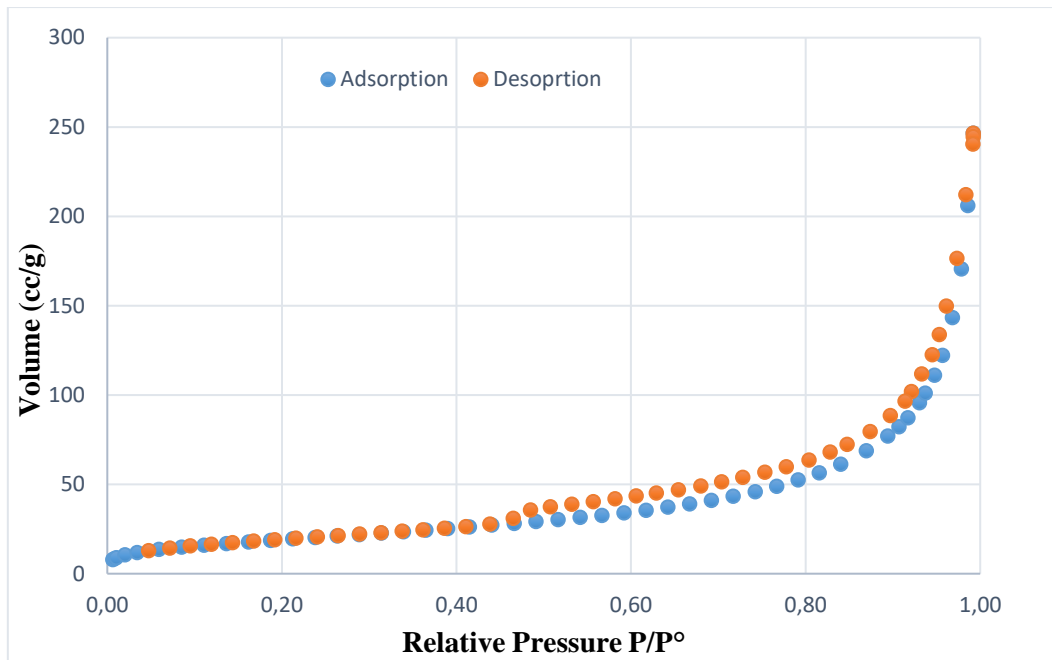
Στην συγκεκριμένα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας N₂ και η μελέτη των ισόθερμων ρόφησης-εκρόφησης N₂ των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs_5 και GO-CuFe₂O₄-CDs_10, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9 και στο Σχήμα 6.10, αντίστοιχα.

Και στις δύο περιπτώσεις των νανοϋβριδικών υλικών, οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ που καταγράφονται είναι Τύπου II, γεγονός που υποδηλώνει ότι ανήκουν στην κατηγορία των μακροπορώδων υλικών με μέγεθος πόρων άνω των 50 nm. Η τιμή ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων υπολογίστηκε μέσω BET και είναι ίση με 25,971 m²/g για το νανοϋβριδικό υλικό GO-CuFe₂O₄-CDs_5 και 70,712 m²/g για το GO-CuFe₂O₄-CDs_10. Σε σύγκριση με το GO, τα νανοϋβριδικά υλικά εμφανίζουν μειωμένη ειδική επιφάνεια, το οποίο οφείλεται στην ενσωμάτωση των CuFe₂O₄ σωματιδίων.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί το γεγονός ότι μεταξύ των δύο νανοϋβριδικών υλικών, το δείγμα με την υψηλότερη ποσότητα τελειών άνθρακα, παρουσιάζει σημαντική βελτίωση της ειδικής επιφάνειας. Το γεγονός αυτό πιθανόν αποδίδεται στη μείωση των συσσωματωμάτων των CuFe₂O₄ εξαιτίας της παρουσίας των τελειών άνθρακα γύρω από αυτά.



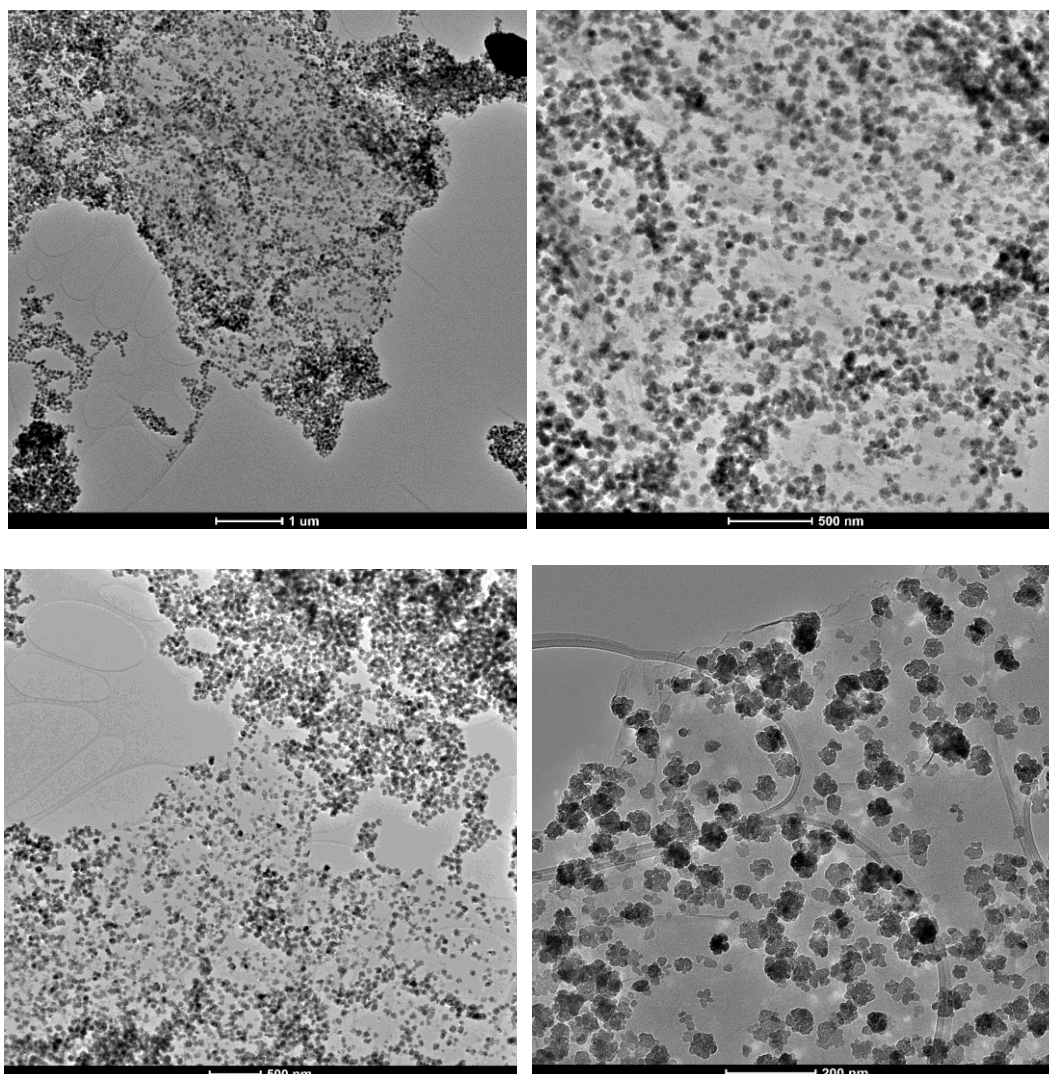
Σχήμα 6.9 Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄-CDs_5.



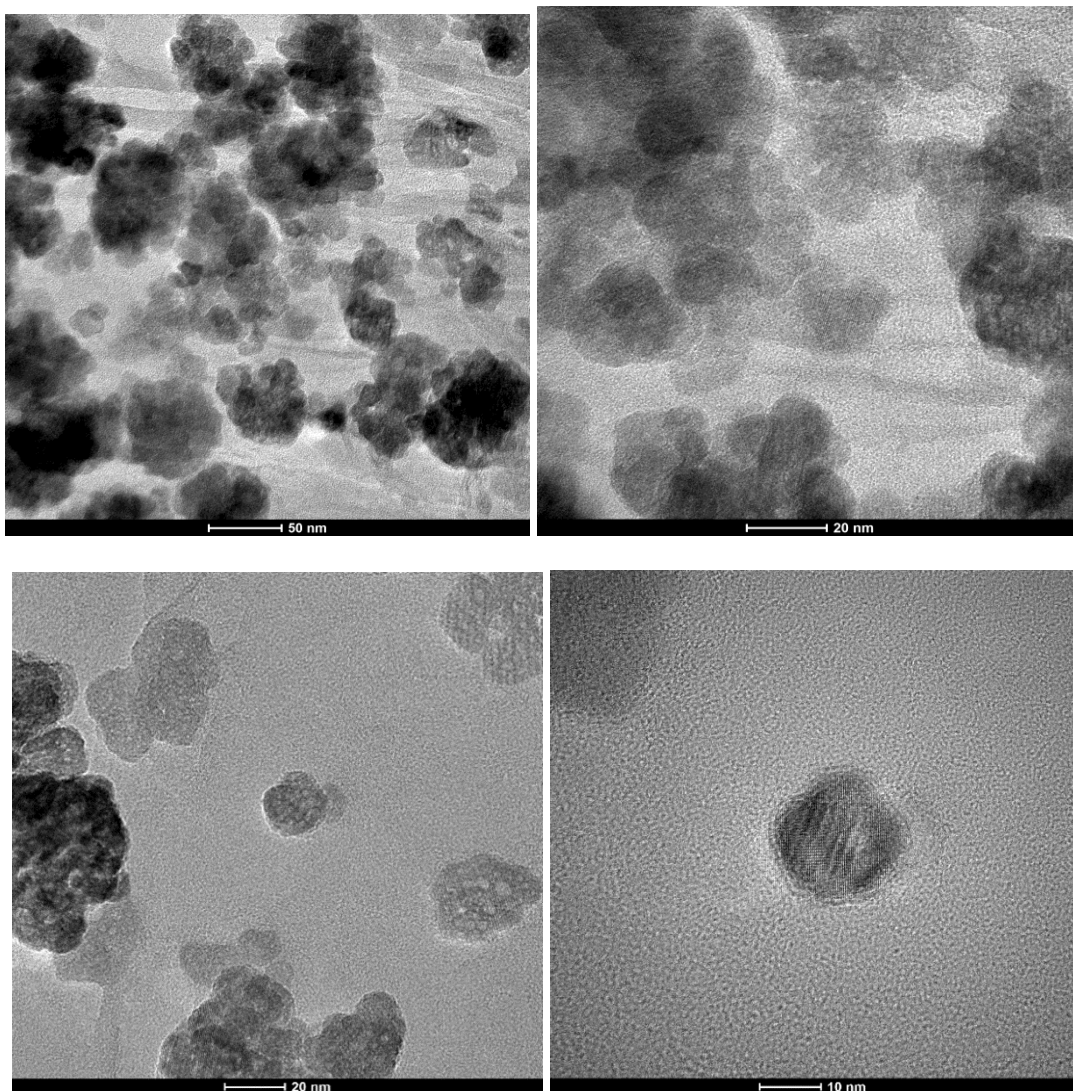
Σχήμα 6.10 Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης N₂ του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄-CDs₁₀.

6.2.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ HR-TEM

Η ανάλυση HR-TEM εφαρμόστηκε στο νανοϋβριδικό υλικό GO-CuFe₂O₄-CDs_1, με σκοπό τη μελέτη της μορφολογίας του. Ακολούθως, παρουσιάζονται Εικόνες HR-TEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, σε συνδυασμό με την Ενεργειακή Διασπορά ακτίνων Χ, EDS, ανάλυση (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), η οποία έχει ως σκοπό την μελέτη των χημικών στοιχείων, που είναι παρόντα στο νανοϋβριδικό υλικό GO-CuFe₂O₄-CDs_1. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τις παρακάτω εικόνες HR-TEM, η επιφάνεια του GO έχει καλυφθεί σε σημαντικό βαθμό από τα μαγνητικά νανოსωματίδια CuFe₂O₄, τα οποία παρουσιάζουν σφαιρικό ή/και ημισφαιρικό σχήμα. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται ότι τα CuFe₂O₄ σχηματίζουν συμπλέγματα σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του GO με μέγεθος περίπου 50 nm. [61,62,67,68,69]

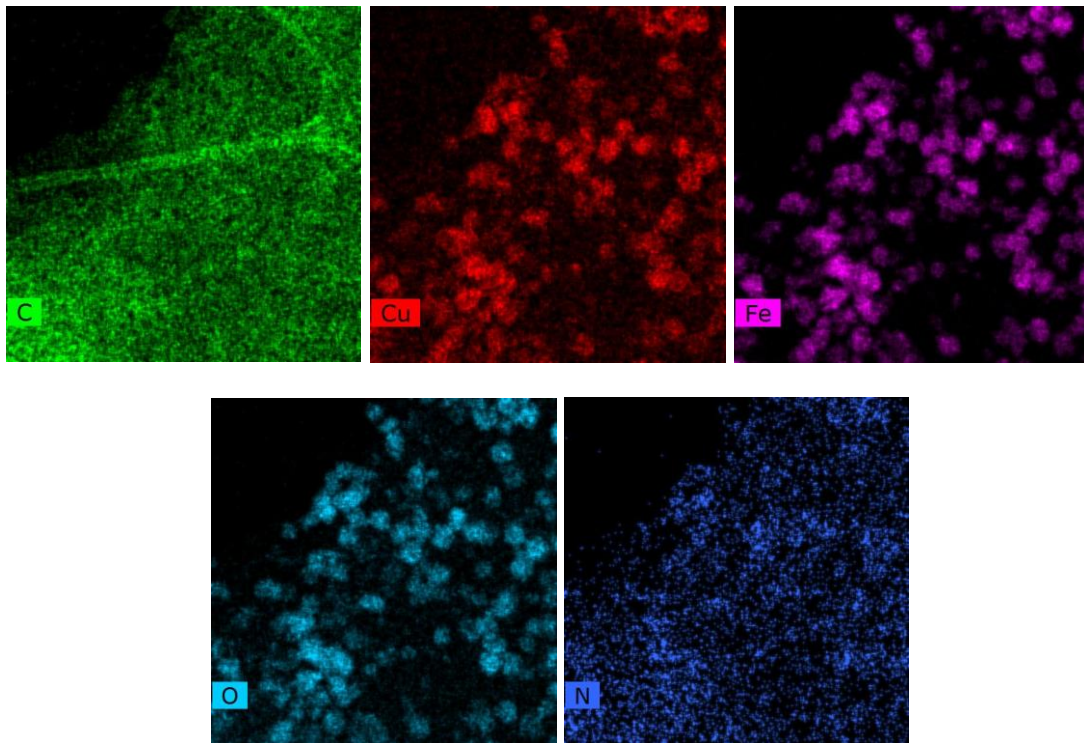


Εικόνα 6.1 Εικόνες HR-TEM του GO-CuFe₂O₄-CDs_1 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 6.2 Εικόνες HR-TEM του GO-CuFe₂O₄-CDs_1 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Η παρουσία των N-CDs δεν είναι εύκολο να ταυτοποιηθεί λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους. Κατά συνέπεια, απαιτείται περαιτέρω ανάλυση του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄-CDs_1 μέσω HR-TEM/EDS. Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 6.2, επιβεβαιώνεται η παρουσία των στοιχείων C και O, τα οποία ανήκουν όχι μόνο στην δομή του GO, αλλά και στην δομή των CDs. Επιπλέον, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι μέσω της HR-TEM/EDS επιβεβαιώνεται η παρουσία του N, δηλαδή του παράγοντα νόθευσης των CDs. Συνεπώς, με βάση αυτά τα αποτελέσματα συμπεραίνεται η επιτυχής σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄-CDs_1. Περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με την ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση δίνονται στο Σχήμα 6.4.



Εικόνα 6.3 Εικόνες HR-TEM/EDS για το νανοϋβριδικό υλικό GO-CuFe₂O₄-CDs_1.

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Carbon	K-series	34582	33.74	60.08	3.16
Nitrogen	K-series	3535	2.13	3.25	0.29
Oxygen	K-series	32205	14.05	18.78	1.36
Aluminium	K-series	216	0.09	0.07	0.09
Silicon	K-series	269	0.11	0.09	0.10
Iron	K-series	39566	21.70	8.31	2.06
Copper	K-series	40806	27.64	9.30	2.60
Zirconium	K-series	212	0.55	0.13	0.21
Total:		100.00	100.00	100.00	

Σχήμα 6.4 Αποτελέσματα ποσοστιαίας στοιχειακής ανάλυσης.

6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στα νανοϋβριδικά υλικά GO-CuFe₂O₄-CDs_{0.5}, GO-CuFe₂O₄-CDs₁, GO-CuFe₂O₄-CDs₅ και GO-CuFe₂O₄-CDs₁₀, σχετικά με την ικανότητά τους να απομακρύνουν διάφορους οργανικούς και ανόργανους ρύπους από το υδάτινο περιβάλλον.

6.3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ FAAS

Η ικανότητα απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων Pb και Cr χρησιμοποιώντας τα νανοϋβριδικά υλικά μελετήθηκε μέσω της FAAS. Υπενθυμίζεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά παρέμειναν σε δύο διαφορετικά υδατικά διαλύματα Pb και Cr συγκέντρωσης 5 ppm για 1 h και εν συνεχεία απομακρύνθηκαν από αυτά με χρήση ενός εξωτερικού μαγνήτη. Τα διαλύματα μετά την απομάκρυνση των νανοϋβριδικών υλικών μελετήθηκαν μέσω FAAS. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η τιμή απορρόφησης των διαλυμάτων Pb και Cr, αντίστοιχα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄, για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 6.1: Τιμές απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων Pb και Cr πριν και μετά από την χρήση των νανοϋβριδικών υλικών. Οι τιμές λαμβάνονται μέσω FAAS. Οι τιμές με αστερίσκο (*) που καταγράφονται βρίσκονται στα όρια ευαισθησίας του οργάνου και για τον λόγο αυτό δίνονται ως μηδενικές.

	Absorbance (a.u.)	
	Pb	Cr
Initial Solution (5 ppm)	3,702	4,856
GO-CuFe₂O₄	0,532	4,047
GO-CuFe₂O₄-CDs_{0.5}	0,243	4,728
GO-CuFe₂O₄-CDs₁	0*	3,986
GO-CuFe₂O₄-CDs₅	0,007	3,909
GO-CuFe₂O₄-CDs₁₀	0*	4,159

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.1, φαίνεται ότι όλα τα νανοϋβριδικά υλικά είναι ικανά να προσροφήσουν ποσότητα Pb και Cr στην επιφάνειά τους, ύστερα από το πέρας 1 h. Συνεπώς, θα μπορούσαν εν δυνάμει να χρησιμοποιηθούν στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό.

Συγκρίνοντας τις τιμές απορρόφησης των δύο διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων, συμπεραίνεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά παρουσιάζουν φανερά βελτιωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του Pb, σε σύγκριση με το Cr. Πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα της ικανότητας απομάκρυνσης (%) τόσο του Pb όσο και του Cr από το νερό δίνονται στον Πίνακα 6.2. Όπως συμπεραίνεται, η παρουσία η παρουσία των τελειών άνθρακα στα νανοϋβριδικά υλικά ενισχύει την ικανότητα απομάκρυνσης του Pb. Στην περίπτωση του Cr φαίνεται ότι υπάρχει μία βέλτιστη ποσότητα τελειών άνθρακα (αυτή των 5 mL), η οποία είναι ικανή να ενισχύσει αρκετά την ικανότητα απομάκρυνσης του Cr.

Πίνακας 6.2 Ικανότητα απομάκρυνσης Pb και Cr ύστερα από τη χρήση των νανοϋβριδικών υλικών. Οι τιμές με αστερίσκο (*) βρίσκονται στα όρια ευαισθησίας του οργάνου και για τον λόγο αυτό δίνονται προσεγγιστικά.

	Ικανότητα Απομάκρυνσης	
	Pb	Cr
GO-CuFe₂O₄	85,62 %	16,65 %
GO-CuFe₂O₄-CDs_0.5	93,43%	12,80 %
GO-CuFe₂O₄-CDs_1	> 99,81 % *	17,91 %
GO-CuFe₂O₄-CDs_5	99,81 %	19,50 %
GO-CuFe₂O₄-CDs_10	> 99,81 % *	14,35 %

6.3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ UV-Vis

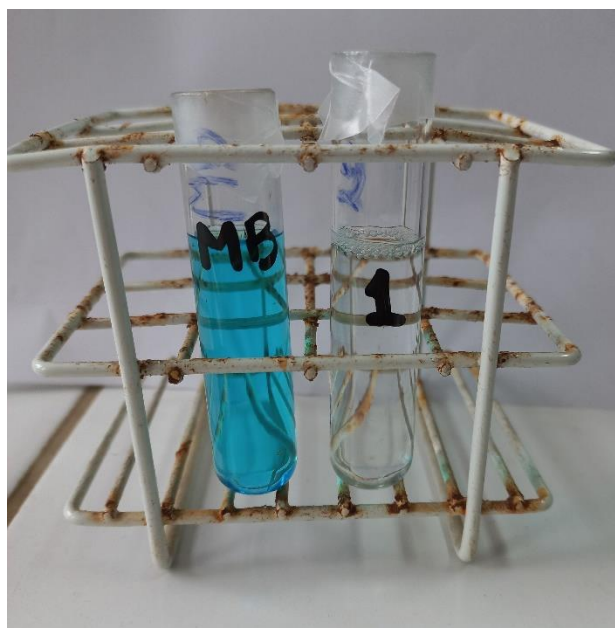
Σε ό,τι αφορά τις οργανικές ενώσεις TC, CR και MB παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μέσω UV-Vis. Υπενθυμίζεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά παρέμειναν σε τρία διαφορετικά υδατικά διαλύματα TC, CR και MB συγκέντρωσης 5 ppm για 1 h και εν συνεχεία απομακρύνθηκαν από αυτά με χρήση ενός εξωτερικού μαγνήτη. Τα

διαλύματα μετά την απομάκρυνση των νανοϋβριδικών υλικών μελετήθηκαν μέσω UV-Vis. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η τιμή απορρόφησης των διαλυμάτων TC, CR και MB για μέγιστα μήκη κύματος $\lambda_{\max} = 358 \text{ nm}$, $\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$ και $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$, αντίστοιχα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα του νανοϋβριδικού υλικού GO-CuFe₂O₄, για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 6.3 Τιμές απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων TC, CR και MB πριν και μετά από την χρήση των νανοϋβριδικών υλικών. Οι τιμές λαμβάνονται μέσω UV-Vis.

	Absorbance (a.u.)		
	TC	CR	MB
Initial Solution (5 ppm)	0,1294	0,1364	0,9304
GO-CuFe₂O₄	0,0540	0,0958	0,4223
GO-CuFe₂O₄-CDs_0.5	0,1080	0,1311	0,0556
GO-CuFe₂O₄-CDs_1	0,0531	0,0594	0,0262
GO-CuFe₂O₄-CDs_5	0,1087	0,0937	0,0564
GO-CuFe₂O₄-CDs_10	0,1128	0,1030	0,0890

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.3, φαίνεται ότι όλα τα νανοϋβριδικά υλικά είναι ικανά να προσροφήσουν ποσότητα TC, CR και MB στην επιφάνειά τους, ύστερα από το πέρας 1 h, καθώς η απορρόφηση μειώνεται. Συνεπώς, θα μπορούσαν εν δυνάμει να χρησιμοποιηθούν στην απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από το νερό.



Εικόνα 6.5 Σύγκριση διαλυμάτων MB 5 ppm, πριν και μετά τη χρήση του νανοϋβριδικού υλικού για την απομάκρυνση του ρύπου.

Πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα της ικανότητας απομάκρυνσης (%) των οργανικών ενώσεων TC, CR και MB από το νερό δίνονται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4 Ικανότητα απομάκρυνσης TC, CR και MB ύστερα από τη χρήση των νανοϋβριδικών υλικών.

	Ικανότητα Απομάκρυνσης		
	TC	CR	MB
GO-CuFe₂O₄	58,26 %	29,76 %	54,61 %
GO-CuFe₂O₄-CDs_0.5	16,53 %	3,88 %	94,02 %
GO-CuFe₂O₄-CDs_1	58,96 %	56,45 %	97,18 %
GO-CuFe₂O₄-CDs_5	15,99 %	31,30 %	93,93%
GO-CuFe₂O₄-CDs_10	12,82 %	24,48 %	90,43 %

Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα, τα υβριδικά υλικά εμφανίζουν τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης στην περίπτωση της χρωστικής MB. Πιο συγκεκριμένα, το GO-CuFe₂O₄-CDs_1 παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης με ποσοστό μεγαλύτερο από 97 %. Το ίδιο νανοϋβριδικό υλικό εμφανίζει τα υψηλότερα

ποσοστά και στην περίπτωση των TC και CR, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ποσότητα 1 mL N-CDs στα νανοϋβριδικά υλικά αποτελεί την βέλτιστη επιλογή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

7.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την διεξαγωγή της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας.

7.1.1. ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

- Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν δύο νανοδομές άνθρακα, το οξειδίο του γραφενίου και οι τελείες άνθρακα. Η σύνθεση του GO πραγματοποιήθηκε μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummers, κατά την οποία έλαβε η χώρα η οξείδωση φύλλων γραφίτη παρουσία του ισχυρού οξειδωτικού μίγματος $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Παράλληλα, οι N-CDs συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής κατεργασίας των πρόδρομων ενώσεων κιτρικού οξέος και ουρίας.
- Η ταυτοποίηση του οξειδίου του γραφενίου έγινε μέσω XRD όπου και παρατηρήθηκε η κύρια κορυφή περίθλασης του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (001) για $2\theta = 11,84^\circ$. Επιπλέον, με την μέθοδο χαρακτηρισμού FT-IR διαπιστώθηκε η παρουσία των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του.
- Το GO μελετήθηκε, επίσης, μέσω της ποροσιμετρίας N_2 προκειμένου να εκτιμηθεί η ειδική του επιφάνεια. Μέσω της μεθόδου BET προέκυψε ότι είναι ίση με $105,08 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Σημειώνεται ότι μετά από τη σύνθεσή του, το GO υπέστη αρχικά καρβοξυλίωση και στην συνέχεια μία επιφανειδραστική κατεργασία με τις ουσίες CTAB και PSS, προκειμένου η επιφάνειά του να «προετοιμαστεί» κατάλληλα για την περαιτέρω τροποποίησή του με τις τελείες άνθρακα και τα νανοσωματίδια CuFe_2O_4 με σκοπό την παραγωγή των τελικών νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs.
- Αντίστοιχα, οι τελείες άνθρακα χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR και UV-Vis, μέσω των οποίων ταυτοποιήθηκε τόσο η παρουσία των δεσμών άνθρακα, όσο και των διαφόρων λειτουργικών ομάδων που καλύπτουν την επιφάνειά τους.

7.1.2. ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΝΑΝΟΥΪΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ GO-CuFe₂O₄-CDs

- Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από το υδάτινο περιβάλλον.
- Τα νανοϋβριδικά υλικά GO-CuFe₂O₄-CDs συντέθηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου (παρουσία του διαλύτη αιθυλενογλυκόλη) σε θερμοκρασία 200 °C για 12 h. Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν διάφορα νανοϋβριδικά υλικά, χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες τελειών άνθρακα. Τα δείγματα που προέκυψαν αναφέρονται στην εργασία με τους εξής κωδικούς: GO-CuFe₂O₄-CDs_0.5, GO-CuFe₂O₄-CDs_1, GO-CuFe₂O₄-CDs_5 και GO-CuFe₂O₄-CDs_10.
- Όλα τα παραπάνω νανοϋβριδικά υλικά μελετήθηκαν μέσω XRD, όπου παρατηρήθηκε ο επιτυχής σχηματισμός των φερριτικών σωματιδίων στην επιφάνεια του GO. Η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής περίθλασης (001) που παρατηρείται στο αντίστοιχο φάσμα XRD του GO, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα CuFe₂O₄ σωματίδια παρεμβάλλονται μεταξύ των επιπέδων του με αποτέλεσμα την περαιτέρω αποφλοίωσή του. Η παρουσία των τελειών άνθρακα δεν είναι εύκολο να επιβεβαιωθεί μέσω της τεχνικής XRD, όπως έχει αναφερθεί και στην διεθνή βιβλιογραφία. Ωστόσο, στην περίπτωση του δείγματος GO-CuFe₂O₄-CDs_10, το οποίο περιέχει την μέγιστη ποσότητα τελειών άνθρακα παρατηρείται μία ευρεία κορυφή περίθλασης σε $2\theta \approx 25^\circ$, που πιθανόν οφείλεται στον γραφιτικό πυρήνα της δομής των τελειών άνθρακα.
- Επιπλέον τα δείγματα των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs μελετήθηκαν μέσω FT-IR ανάλυσης όπου διαπιστώθηκε η παρουσία δύο νεών κορυφών σε τιμές κυματαριθμών 576 cm⁻¹ και 413 cm⁻¹, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα FT-IR των GO και CDs. Το γεγονός αυτό πιστοποιεί τον επιτυχή σχηματισμό των σωματιδίων CuFe₂O₄.
- Τα νανοϋβριδικά υλικά CuFe₂O₄-CDs_5 και GO-CuFe₂O₄-CDs_10, μελετήθηκαν μέσω της ποροσιμετρίας N₂. Σύμφωνα με τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ πρόκειται για μακροπορώδη υλικά, ενώ μέσω της μεθόδου BET υπολογίζεται ότι η τιμή ειδικής επιφάνειας είναι ίση με 25,971 m²/g και 70,712

m²/g, αντίστοιχα. Όπως διαπιστώνεται, η αύξηση της ποσότητας των τελειών άνθρακα στα νανοϋβριδικά υλικά, αυξάνει σημαντικά την ειδική επιφάνεια.

- Το νανοϋβριδικό υλικό CuFe₂O₄-CDs_1 μελετήθηκε μέσω HR-TEM ανάλυσης, όπου διαπιστώθηκε η παρουσία των τελειών άνθρακα και ο επιτυχής σχηματισμός των φερριτικών σωματιδίων στην επιφάνεια του GO. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι τα CuFe₂O₄ σχηματίζουν συμπλέγματα σωματιδίων στην επιφάνεια του GO με μέγεθος περίπου 50 nm. Επιπλέον, μέσω των εικόνων HR-TEM-EDS, επιβεβαιώθηκε και η ύπαρξη C, O και N, που ανήκουν τόσο στη δομή του GO, όσο και στη δομή των CDs.
- Τέλος, τα νανοϋβριδικά υλικά GO-CuFe₂O₄-CDs χρησιμοποιήθηκαν στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων Pb και Cr, καθώς και των οργανικών ενώσεων TC, CR και MB. Μεταξύ των δύο βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν όλα τα νανοϋβριδικά υλικά παρουσιάζουν υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης στην περίπτωση του Pb, με ποσοστό που ξεπερνάει το 99 %. Σε ό,τι αφορά τις οργανικές ενώσεις, τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης καταγράφονται στην περίπτωση της χρωστικής ουσίας MB.

7.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έρχονται να προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για τη σύνθεση καινοτόμων νανοϋβριδικών υλικών με βάση τις νανοδομές άνθρακα. Για τον λόγο αυτό, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για μελλοντικές εργασίες, οι οποίες θα εξετάζουν τα παρακάτω θέματα.

- Εκτενέστερη μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών GO-CuFe₂O₄-CDs με περαιτέρω τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως micro-Raman, TGA, XPS.
- Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των GO-CuFe₂O₄-CDs και μελέτη του βρόχου υστέρησης μαγνήτισης-μαγνητικού πεδίου (M-H) αυτών.
- Σύνθεση GO-CuFe₂O₄-CDs χρησιμοποιώντας τελείες άνθρακα με διαφορετικό στοιχείο νόθευσης (π.χ. P, B, κλπ.).

- Περαιτέρω μελέτη της ικανότητας απομάκρυνσης των ρύπων που εξετάστηκαν (Pb, Cr, TC, CR, MB) κάτω από διαφορετικές τιμές pH, συγκέντρωσης ρύπων, χρόνου παραμονής, θερμοκρασίας, κλπ.
- Αξιοποίηση των GO-CuFe₂O₄-CDs και σε άλλες εφαρμογές όπως η φωτοκατάλυση, οι υπερπυκνωτές, κλπ.

Βιβλιογραφία

- (1) Zhifeng Ren , Yucheng Lan , Yang Wang. *Aligned Carbon Nanotubes*; Springer, 2013.
- (2) Yeo, R. J. Overview of Amorphous Carbon Films. In *Ultrathin Carbon-Based Overcoats for Extremely High Density Magnetic Recording*; Springer Singapore, 2017.
- (3) M. Κονσολάκης. *Υβριδισμός*; Aenaos, 2008.
- (4) Anke Krueger. Carbon Materials and Nanotechnology; 2010; pp 1–32.
- (5) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**.
- (6) Tiwari, S. K.; Kumar, V.; Huczko, A.; Oraon, R.; Adhikari, A. D.; Nayak, G. C. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2016**.
- (7) Choudhary, V.; Gupta, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Carbon Nanotubes*.
- (8) Saifuddin, N.; Raziah, A. Z.; Junizah, A. R. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry* **2013**.
- (9) Wang, J.; Ma, F.; Liang, W.; Sun, M. Electrical Properties and Applications of Graphene, Hexagonal Boron Nitride (h-BN), and Graphene/h-BN Heterostructures. *Materials Today Physics* **2017**.
- (10) Li, F.; Jiang, X.; Zhao, J.; Zhang, S. Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications. *Nano Energy* **2015**.
- (11) Rani, U. A.; Ng, L. Y.; Ng, C. Y.; Mahmoudi, E. A Review of Carbon Quantum Dots and Their Applications in Wastewater Treatment. *Advances in Colloid and Interface Science* **2020**.
- (12) Χαράλαμπος Ηλίας. Διπλωματική Εργασία, Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών Χαλκογενών – Οξειδίου Του Γραφενίου, 2018.
- (13) Ζούρου Α. Διπλωματική Εργασία, Παρασκευή Και Μελέτη Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου Του Γραφενίου Για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, 2018.
- (14) Παγκράτη Α. Διπλωματική Εργασία, Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Νανοϋβριδικών Υλικών Χαλκογενιδίων Και Οξειδίου Του Γραφενίου, 2016.
- (15) Καραμπάτσος Δ. Διπλωματική Εργασία, Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Νανοςύνθετου Υλικού Από Οξείδιο Του Γραφενίου Και Μαγνητίτη, 2014.
- (16) Dimiev, A. M. Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. In *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*; 2016; pp 36–84.
- (17) Jung, I.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Ruoff, R. S. Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at “Low” Temperatures. *Nano Letters* **2008**.
- (18) Suk, J. W.; Piner, R. D.; An, J.; Ruoff, R. S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**.
- (19) Liu, L.; Zhang, J.; Zhao, J.; Liu, F. Mechanical Properties of Graphene Oxides. *Nanoscale* **2012**.
- (20) *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*; Gao, W., Ed.; Springer International Publishing, 2015.
- (21) Du, D.; Song, H.; Nie, Y.; Sun, X.; Chen, L.; Ouyang, J. Photoluminescence of Graphene Oxide in Visible Range Arising from Excimer Formation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**.
- (22) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**.
- (23) Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews* **2016**.
- (24) Zaaba, N. I.; Foo, K. L.; Hashim, U.; Tan, S. J.; Liu, W.-W.; Voon, C. H. Synthesis of Graphene Oxide Using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering* **2017**.

- (25) Λύρα Κ. Διδακτορική Διατριβή, Υβριδικά Υλικά Με Βάση Νανοδομημένους Άνθρακες Και Λειτουργικά Δενδριτικά Πολυμερή: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός Και Εφαρμογές, 2021.
- (26) Yu, J.; Yong, X.; Tang, Z.; Yang, B.; Lu, S. Theoretical Understanding of Structure–Property Relationships in Luminescence of Carbon Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**.
- (27) Mintz, K. J.; Bartoli, M.; Rovere, M. κ.α. A Deep Investigation into the Structure of Carbon Dots. *Carbon* **2021**.
- (28) Faustini, M.; Nicole, L.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanchez, C. History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials* **2018**.
- (29) Jiao, T.; Liu, Y.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Yan, X.; Gao, F.; Bauer, A. J. P.; Liu, J.; Zeng, T.; Li, B. Facile and Scalable Preparation of Graphene Oxide-Based Magnetic Hybrids for Fast and Highly Efficient Removal of Organic Dyes. *Scientific Reports* **2015**.
- (30) Liu, M.; Chen, C.; Hu, J.; Wu, X.; Wang, X. Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt(II) Removal. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**.
- (31) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**.
- (32) Han, S. A.; Bhatia, R.; Kim, S.-W. Synthesis, Properties and Potential Applications of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nano Convergence* **2015**.
- (33) Mani, V.; Chen, S.-M.; Lou, B.-S. Three Dimensional Graphene Oxide-Carbon Nanotubes and Graphene-Carbon Nanotubes Hybrids. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**.
- (34) Wei, Y.; Wang, J.; Li, H.; Zhao, M.; Zhang, H.; Guan, Y.; Huang, H. Partially Reduced Graphene Oxide and Chitosan Nanohybrid Membranes for Selective Retention of Divalent Cations. *RSC Advances* **2018**.
- (35) Baogang Wang; Bin Zhao. Carbon Dots/CoFe₂O₄ Mesoporous Nanosphere Composites As a Magnetically Separable Visible Light Photocatalyst. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2019**.
- (36) Hui Wang; Zengyan Wei; Hiroshi Matsui; Shuiqin Zhou. Fe₃O₄/Carbon Quantum Dots Hybrid Nanoflowers for Highly Active and Recyclable Visible-Light Driven Photocatalyst. *Journal of materials chemistry A* **2014**.
- (37) Liu, R.; Huang, H.; Li, H.; Liu, Y.; Zhong, J.; Li, Y. Metal Nanoparticle/Carbon Quantum Dot Composite as a Photocatalyst for High-Efficiency Cyclohexane Oxidation. *ACS Catalysis* **2014**.
- (38) Li, W.; Wei, Z.; Wang, B.; Liu, Y.; Song, H.; Tang, Z.; Yang, B.; Lu, S. Carbon Quantum Dots Enhanced the Activity for the Hydrogen Evolution Reaction in Ruthenium-Based Electrocatalysts. *Materials Chemistry Frontiers* **2020**.
- (39) Jahanbakhshi, M.; Habibi, B. 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. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**.
- (40) Zhang, J.; Zhang, X.; Dong, S.; Zhou, X.; Dong, S. N-Doped Carbon Quantum Dots/TiO₂ Hybrid Composites with Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Activity toward Dye Wastewater Degradation and Mechanism Insight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**.
- (41) Yu, H.; Zhang, H.; Huang, H.; Liu, Y.; Li, H.; Ming, H.; Kang, Z. ZnO/Carbon Quantum Dots Nanocomposites: One-Step Fabrication and Superior Photocatalytic Ability for Toxic Gas Degradation under Visible Light at Room Temperature. *New Journal of Chemistry* **2012**.
- (42) Gao, D.; Zhao, P.; Lyu, B.; Li, Y.; Hou, Y.; Ma, J. Carbon Quantum Dots Decorated on ZnO Nanoparticles: An Efficient Visible-Light Responsive Antibacterial Agents. *Applied Organometallic Chemistry* **2020**.

- (43) Skaltsas, T.; Stergiou, A.; Chronopoulos, D. D.; Zhao, S.; Shinohara, H.; Tagmatarchis, N. All-Carbon Nanosized Hybrid Materials: Fluorescent Carbon Dots Conjugated to Multiwalled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**.
- (44) Niu, W.-J.; Zhu, R.-H.; Yan-Hua; Zeng, H.-B.; Cosnier, S.; Zhang, X.-J.; Shan, D. One-Pot Synthesis of Nitrogen-Rich Carbon Dots Decorated Graphene Oxide as Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Carbon* **2016**.
- (45) Xie, F.; Zhou, M.; Wang, G.; Wang, Q.; Yan, M.; Bi, H. Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped Carbon Dots@polyaniline Hybrids for Supercapacitors. *International Journal of Energy Research* **2019**.
- (46) Byrappa, K.; Adshiri, T. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2007**, 53.
- (47) Σενής Ιωάννης. Διπλωματική Εργασία, Πειραματική Διερεύνηση Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων Από Υπόγεια Νερά, 2015.
- (48) Παπαδοπούλου Φερμέλη Ν. Διπλωματική Εργασία, Παρασκευή Σύνθετων Υλικών Για Επικαλύψεις Μετατροπής/Απενεργοποίησης Αέριων Ρύπων Σε Εξωτερικές Επιφάνειες Κτιρίων, 2015.
- (49) Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A. H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Noor. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **2022**.
- (50) Attia, A. A. M.; Shouman, M. A. H.; Khedr, S. A. A.; Hassan, N. A. Fixed-Bed Column Studies for the Removal of Congo Red Using *Simmondsia Chinesis* (Jojoba) and Coated with Chitosan. *Indonesian Journal of Chemistry* **2018**.
- (51) Purkait, M. K.; Maiti, A.; DasGupta, S.; De, S. Removal of Congo Red Using Activated Carbon and Its Regeneration. *Journal of Hazardous Materials* **2007**.
- (52) Ahmad, F.; Zhu, D.; Sun, J. Environmental Fate of Tetracycline Antibiotics: Degradation Pathway Mechanisms, Challenges, and Perspectives. *Environmental Sciences Europe* **2021**.
- (53) Ναταλία Α. Κοτούλα. Διπλωματική Εργασία, Ποσοτικός Προσδιορισμός Του Χριστοβαλίτη Σε Δείγματα Σκόνης Μπετονίτη Με Περίθλαση Ακτίνων Χ, 2020.
- (54) Αρβανίτη Ε. Διπλωματική Εργασία, Νανοσωματίδια Του Υδροξειδίου Του Ασβεστίου Σε Συνδυασμό Με Ενώσεις Του Πυριτίου Για Την Στερέωση Λίθων, 2013.
- (55) Ποδάρα Χ. Διπλωματική Εργασία, Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Σωματιδίων Αλλαγής Φάσης Για Την Αποθήκευση Θεμρικής Ενέργειας, 2021.
- (56) Σιγιαβα Γιαμνι Αμναλραγια. Διπλωματική Εργασία, Ανάπτυξη Και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Νανοδομών Οξειδίου Του Ψευδαργύρου Και Οξειδίου Του Χαλκού, 2012.
- (57) Πετρακλή Φ. Διπλωματική Εργασία, Ανάπτυξη Τρισδιάστατων Πορωδών Δομών Αλουμίνας-Χιτοζάνης, 2012.
- (58) Βορρίση Ε. Διπλωματική Εργασία, Αξιοποίηση Απορριμάτων Κοπής Μαρμάρου Και Ασβεστολιθικών Αδρανών Σε Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, 2012.
- (59) Κοντοδίνας Δ. Διπλωματική Εργασία, Επιφανειακή Τροποποίηση Περγλυτικών Σωματιδίων Με Φωτοκαταλυτικά Νανοσωματίδια, 2022.
- (60) Τούντας Μ. Διπλωματική Εργασία, Νανοδομημένες Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις Με Χρήση Διεργασιών Πλάσματος, 2014.
- (61) Kumar, A.; Rout, L.; Achary, L. S. K.; Dhaka, R. S.; Dash, P. Greener Route for Synthesis of Aryl and Alkyl-14H-Dibenzo [a,j] Xanthenes Using Graphene Oxide-Copper Ferrite Nanocomposite as a Recyclable Heterogeneous Catalyst. *Scientific Reports* **2017**.
- (62) De, B.; Karak, N. A Green and Facile Approach for the Synthesis of Water Soluble Fluorescent Carbon Dots from Banana Juice. *RSC Advances* **2013**.
- (63) Dager, A.; Uchida, T.; Maekawa, T.; Tachibana, M. Synthesis and Characterization of Mono-Disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence Analysis Using Machine Learning. *Scientific Reports* **2019**.
- (64) Φαλάρα Πηνελόπη. Διπλωματική Εργασία, Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Νανοςύνθετων Υλικών Κβαντικών Τελειών Άνθρακα-Τιτανίας Και Μελέτη Της Φωτοκαταλυτικής Τους Δράσης., 2020.

- (65) Shahriary, L.; Athawale, A. A. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach. **2014**.
- (66) Alam, S. N.; Sharma, N.; Kumar, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (RGO)*. *Graphene* **2017**.
- (67) Zhang, W.; Quan, B.; Lee, C.; Park, S.-K.; Li, X.; Choi, E.; Diao, G.; Piao, Y. One-Step Facile Solvothermal Synthesis of Copper Ferrite–Graphene Composite as a High-Performance Supercapacitor Material. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**.
- (68) Le, G. H.; Ngo, Q. T.; Nguyen, T. T.; Nguyen, Q. K.; Quan, T. T. T.; Vu, T. A. Highly Photocatalytic Activity of Novel CuFe₂O₄/GO Nano Composite in the Degradation of Phenol from Aqueous Solution. *Physical Chemistry* **2017**.
- (69) S., T.; D., R. S. Green Synthesis of Highly Fluorescent Carbon Quantum Dots from Sugarcane Bagasse Pulp. *Applied Surface Science* **2016**.