



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ  
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ  
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ Θ. ΕΥΓΕΝΙΔΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Κ.Β. ΚΟΡΔΑΤΟΣ**

Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023**

## Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΎΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ» εκπονήθηκε στο πλαίσιο του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών Δ.Π.Μ.Σ. “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών” του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σε αυτό το σημείο θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την εμπιστοσύνη του και την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη μεταπτυχιακή μου εργασία στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, όπως και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και ουσιαστικές του παρατηρήσεις. Ακόμα, θέλω να τον ευχαριστήσω για τη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νικόλαο Τσιερκέζο από το Ινστιτούτο Χημείας και Βιοτεχνολογίας του Πολυτεχνείου του Ilmenau (Technische Universität Ilmenau) για τις μετρήσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και της κυκλικής βολταμετρίας.

Εκφράζω ένα βαθύ ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Σπυρίδων Κατσαντώνη για την άριστη συνεργασία που είχαμε, τον πολύτιμο χρόνο που μου διέθεσε και για την προθυμία και βοήθεια που ποτέ δεν δίστασε να μου δώσει για την εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω, την διδάκτορα Αφροδίτη Ντζιούνη για τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ, την υποψήφια διδάκτορα Αδαμαντία Ζούρου για τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier και τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Πασσάδη για τον προσδιορισμό της σύστασης της βιομάζας.

Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές μου και το προσωπικό της Σχολής, που συνάντησα κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου, οι οποίοι συνετέλεσαν με τον δικό τους τρόπο στην επιτυχή ολοκλήρωση των σπουδών μου.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους ανθρώπους μου για τη στήριξη και τη συνεχή συμπαράσταση που μου έδειξε καθ’ όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Από την εμφάνιση της νανοτεχνολογίας τη δεκαετία του '80, η κοινωνία μας μεταμορφώνεται για να καλύψει τις εξελισσόμενες ανάγκες μας. Πιο ισχυροί και γρήγοροι υπολογιστές, ακριβέστερες ιατρικές συσκευές, η μείωση του κόστους και η αύξηση της ποιότητας και της απόδοσης των φίλτρων νερού είναι μερικές αξιοσημείωτες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας. Αναζήτηση λύσεων σε ορισμένα προβλήματα του κόσμου, όπως η αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας, έλλειψη πόσιμου νερού, περιβαλλοντική ρύπανση και τέλος, οι δεδομένοι βιοϊατρικοί περιορισμοί, έχουν οδηγήσει σε έντονη έρευνα στον τομέα των νανοϋλικών [1].

Στην πρώτη γραμμή αυτών των εφαρμογών είναι τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το γραφένιο και τα παράγωγα του [οξειδίο του γραφενίου (GO)], οι νανοσωλήνες άνθρακα (μονού και πολλαπλού τοιχώματος) και οι τελείες άνθρακα (CDs). Οι τελείες άνθρακα, είναι το πιο εύκολα παραγόμενο αλλοτροπικό νανοϋλικό άνθρακα, με μοναδικά χαρακτηριστικά φωτοφωταύγειας, βιοσυμβατότητας και υψηλής σταθερότητας [2].

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός CDs, GO και νανοϋβριδικών υλικών GO-CDs και η χρήση αυτών σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές [3,4]. Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών έγινε με χρήση βιομάζας από φύκη. Πιο συγκεκριμένα τα CDs παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο, ενώ το GO συντέθηκε με παραλλαγή της μεθόδου Hummers, μετά από πυρόλυση. Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό των παρακάτω μεθόδων: φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης (UV-Vis), φασματοσκοπία μοριακής φωταύγειας (PL), ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και κυκλικής βολταμετρίας (CV).

## Abstract

Since the emergence of nanotechnology in the 1980s, our society has been transforming to meet our evolving needs. More powerful and faster computers, more accurate medical devices, reduction of the cost and increase of the quality and efficiency of water filters are some notable applications of nanotechnology. Searching for solutions to some of the world's problems, such as increasing energy demand, drinking water shortages, environmental pollution, and finally, given biomedical limitations, have led to intense research in the field of nanomaterials [1].

At the forefront of these applications are carbon-based nanomaterials. Characteristic examples are graphene and its derivatives [graphene oxide (GO)], carbon nanotubes (single and multi-walled) and carbon dots (CDs). The CDs, are among the most easily produced allotropic nanomaterial of carbon, with unique features of photoluminescence, biocompatibility, and high stability [2].

The purpose of this master thesis is the synthesis and characterization of CDs, GO and GO-CDs nanohybrid materials and their use in electrochemical applications [3,4]. The nanohybrid materials were synthesized using algae biomass. More specifically, the CDs were produced with the hydrothermal method, while the GO was obtained with a variation of the Hummers method, after pyrolysis. The characterization of the products was carried out using a combination of the following methods: X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Photoluminescence spectroscopy (PL), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Cyclic Voltammetry (CV).

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....	9
1.1 Δομές μηδενικών διαστάσεων.....	9
1.2 Μονοδιάστατες δομές.....	10
1.3 Δισδιάστατες δομές.....	12
1.4 Τρισδιάστατες δομές.....	13
Κεφάλαιο 2. Κβαντικές τελείες άνθρακα.....	14
2.1 Εισαγωγή.....	14
2.2 Δομή και ιδιότητες κβαντικών τελειών άνθρακα.....	15
2.3 Μέθοδοι σύνθεσης τελειών άνθρακα από βιομάζα.....	18
2.3.1 Εισαγωγή.....	18
2.3.2 Σύνθεση τελειών άνθρακα με χρήση βιομάζας.....	20
2.3.2.1 Σύνθεση με πυρόλυση.....	20
2.3.2.2 Διαλυτοθερμική μέθοδος.....	21
2.3.2.3 Μέθοδος υποβοηθούμενη από μικροκύματα.....	22
2.3.2.4 Μέθοδος υποβοηθούμενη από υπερήχους.....	23
2.3.2.5 Άλλες μέθοδοι παραγωγής τελειών άνθρακα.....	24
2.4 Ηλεκτροχημικές εφαρμογές τελειών άνθρακα.....	25
2.4.1 Ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες, που περιλαμβάνουν CDs.....	25
Κεφάλαιο 3. Γραφένιο – Οξειδίο του γραφενίου.....	25
3.1 Εισαγωγή.....	25
3.2 Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου.....	26
3.3 Ιδιότητες και εφαρμογές του γραφενίου.....	28
3.3.1 Μηχανικές ιδιότητες.....	28
3.3.2 Οπτικές ιδιότητες.....	28
3.3.3 Θερμικές ιδιότητες.....	29
3.3.4 Χημικές ιδιότητες.....	29

3.3.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	29
Κεφάλαιο 4. Βιομάζα .....	31
4.1 Εισαγωγή.....	31
4.2 Κατηγορίες βιομάζας .....	32
4.2.1 Βιομάζα από φύκη .....	32
4.3 Εφαρμογές Βιομάζας .....	32
4.3.1 Εφαρμογές βιομάζας από φύκη .....	33
5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών.....	33
5.1 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).....	33
5.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Ft-IR) .....	34
5.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου Μοριακής Απορρόφησης (UV-Vis) .....	35
5.5 Φασματομετρία Μοριακής Φωταύγειας (PL).....	35
5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	36
5.7 Κυκλική Βολταμετρία (CV) .....	36
Κεφάλαιο 6. Πειραματική πορεία.....	38
6.1 Προετοιμασία βιομάζας.....	38
6.2 Προσδιορισμός σύστασης βιομάζας.....	39
6.3 Απομόνωση κυτταρίνης, λιγνίνης και σύνθεση CDs από βιομάζα .....	44
6.3.1 Απομόνωση κυτταρίνης και λιγνίνης από βιομάζα .....	44
6.3.2 Σύνθεση CDs από βιομάζα.....	46
6.4 Σύνθεση GO από βιομάζα.....	46
6.4.1 Πυρόλυση βιομάζας σε φούρνο. ....	46
6.4.2 Σύνθεση GO από BS-800.....	49
6.5 Σύνθεση νανοϋβριδικού GO/CDs.....	52
6.6 Κατασκευή ηλεκτροδίων από νανουβριδικό GO/CDs.....	54
6.7 Χαρακτηρισμός συντεθειμένων υλικών .....	55
6.7.1 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) .....	55
6.7.2 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) .....	55

6.7.3 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης UV-Vis.....	55
6.7.4 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία μοριακής φωτοφωταύγειας (PL) .....	56
6.7.5 Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	56
6.7.6 Χαρακτηρισμός με κυκλική βολταμετρία (CV).....	56
Κεφάλαιο 7. Αποτελέσματα και συζήτηση .....	57
7.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της σύστασης της βιομάζας .....	57
7.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεριώθρου .....	60
7.3 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων Χ.....	69
7.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μοριακής απορρόφησης .....	76
7.5 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Μοριακής Φωταύγειας .....	77
7.6 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.....	80
7.6 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας .....	82
Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές .....	86
Βιβλιογραφία .....	89
Βιογραφικό σημείωμα .....	96

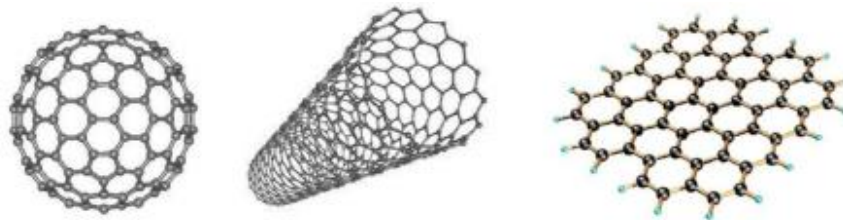
## Συντομογραφίες

CDs	Τελείες άνθρακα
QDs	Κβαντικές τελείες
GO	Οξείδιο του γραφενίου
CNTs	Νανοςωλήνες άνθρακα
SWCNTs	Νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος
MWCNTs	Νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων



## Κεφάλαιο 1. Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

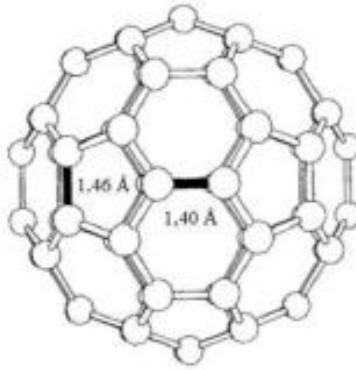
Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '70, ως αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα ήταν γνωστές μόνο ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Τα τελευταία χρόνια, όμως, έχουν ανακαλυφθεί νέες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, μεταξύ των οποίων είναι το φουλερένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι μορφές αυτές ανήκουν στην κατηγορία των νανοϋλικών και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, λόγω των ιδιοτήτων τους και των ποικίλων εφαρμογών τους [5]. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δομές μηδενικών διαστάσεων, μονοδιάστατες δομές, δισδιάστατες δομές και τρισδιάστατες δομές [118].



Σχήμα 1.1: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα (φουλερένιο, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο) [6].

### 1.1 Δομές μηδενικών διαστάσεων

Στην κατηγορία των δομών μηδενικών διαστάσεων ανήκουν νανοδομές άνθρακα, όπως φουλερένια, τελείες άνθρακα (Carbon dots ή C-dots), οι οποίες αναλύονται εκτενώς στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο, και τα νανοδιαμάντια. Η διασημότερη από αυτές τις δομές είναι ίσως το φουλερένιο ( $C_{60}$ ), το οποίο ανακαλύφθηκε το 1985 και πήρε το όνομά του προς τιμή του αρχιτέκτονα Fuller, ο οποίος σχεδίαζε τρούλους με εμφάνιση παρόμοια με αυτή της δομής του φουλερενίου. Το μόριο του φουλερενίου αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα, διαθέτει 90 κορυφές και 32 έδρες, από τις οποίες οι 12 είναι πενταγωνικές και οι 20 εξαγωνικές, οπότε η δομή του προσομοιάζει με αυτή της μπάλας ποδοσφαίρου. Τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν υβριδισμό  $sp^2$  και είναι διατεταγμένα με σφαιρική γεωμετρία και διάμετρο  $\sim 1$  nm. Στο σφαιρικό αυτό μόριο υπάρχουν οι απλοί δεσμοί που μοιράζονται από έναν πενταμελή και έναν εξαμελή δακτύλιο και έχουν μήκος 1,47 Å και υπάρχουν και οι δεσμοί που μοιράζονται από δύο εξαμελείς δακτυλίους και έχουν μήκος 1,36 Å. Κατά κύριο λόγο, τα φουλερένια είναι σταθερά, αλλά υπάρχει η δυνατότητα να αντιδράσουν ακολουθώντας τον μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στους διπλούς δεσμούς C=C μεταξύ δύο εξάγωνων, μεταβάλλοντας τους  $sp^2$  άνθρακες σε  $sp^3$ . Μέλη της οικογένειας των φουλερενίων είναι επίσης τα κλειστά πολύεδρα ατόμων άνθρακα  $C_{20}$ ,  $C_{26}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  [7,8,9] καθ' βς επίσης και με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα.



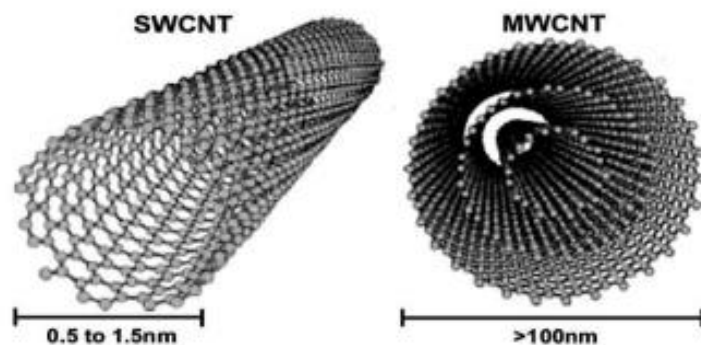
Σχήμα 1.2: Η δομή ενός μορίου φουλερενίου

Μία βασική ιδιότητα του φουλερενίου είναι η υψηλή αντοχή του, αφού μπορεί να επανέλθει στο αρχικό σχήμα του ύστερα από άσκηση υψηλών πιέσεων. Η χαρακτηριστική καμπυλότητα του μορίου παραμορφώνει το νέφος των ηλεκτρονίων, προσδίδοντας στο μόριο μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και καθιστώντας το ιδιαίτερα χημικά ενεργό. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει συμπεριφορά ημιαγωγού. Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδανικό υλικό για εφαρμογές, όπως κατασκευή φωτοβολταϊκών κυψελίδων, ενίσχυση μετάλλων, αποθήκευση αέριου υδρογόνου και άλλα. Το φουλερένιο τα τελευταία χρόνια βρίσκει πολλές εφαρμογές και στον τομέα της βιοϊατρικής, όπως για παράδειγμα στην ακτινογράφιση με ακτίνες X [10].

## 1.2 Μονοδιάστατες δομές

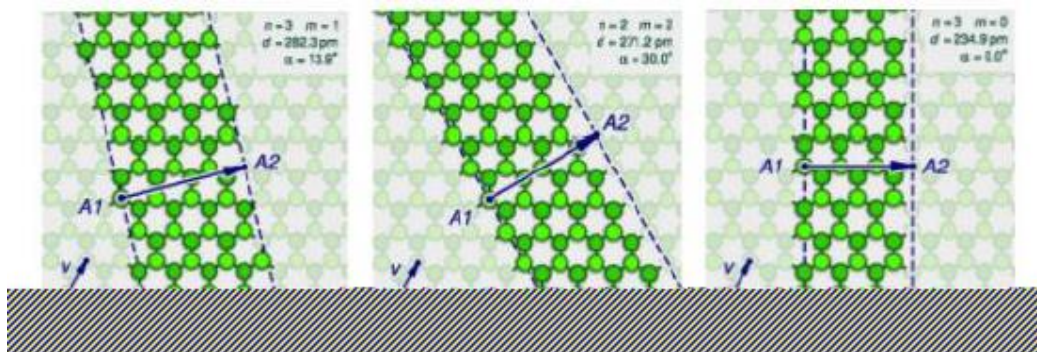
Σε αυτήν την κατηγορία νανοδομών 1-D ανήκουν υλικά όπως, οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs), οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs) και τα «νανοκέρατα» μονού τοιχώματος (single-walled nanohorns, SWNHs). Μεγάλο ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Η συγκεκριμένη δομή ανακαλύφθηκε το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima, ενώ είχε παρατηρηθεί και νωρίτερα [11,12]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα προκύπτουν από την αναδίπλωση γραφιτικών επιπέδων πάχους ενός ατόμου και είναι κενοί στο εσωτερικό τους. Αποτελούνται από άτομα άνθρακα  $sp^2$  υβριδισμού, τα οποία σχηματίζουν εξαγωνική δομή. Το όνομά τους προκύπτει από τη διάμετρο τους που είναι στη νανοκλίμακα και από τις σωληνοειδείς δομές τους με μεγάλο μήκος, το οποίο μπορεί να είναι μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους κατά χίλιες ή και εκατομμύρια φορές. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs), των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 0.5–1.5 nm
- Στους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs), των οποίων η διάμετρος έχει εύρος 2–100 nm [13,14,125].



Σχήμα 1.3: Περιέλιξη ενός και περισσότερων γραφιτικών φύλλων προς σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα.

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



Σχήμα 1.4: Από αριστερά προς τα δεξιά παρουσιάζονται οι δομές SWCNT, όπως προκύπτουν ανάλογα με τη γωνία που σχηματίζει το χειρικό διάνυσμα και το διάνυσμα του εξαγωνικού πλέγματος: chiral, armchair, zig-zag.

Η δομή τους θυμίζει πράγματι σωλήνα, με διαφοροποιήσεις να παρατηρούνται στα άκρα της κάθε δομής. Οι zig-zag νανοσωλήνες, έχουν συνήθως επίπεδη μορφή με έναν δακτύλιο από πεντάγωνα στο σύνορο επαφής με το κυλινδρικό τμήμα, ενώ καμιά φορά έχουν ημισφαιρικό σχήμα και δομή μισού μορίου φουλερενίου. Σε κάποιες περιπτώσεις τα άκρα μπορεί να είναι και τελείως ανοιχτά. Για να δημιουργούνται κλειστά άκρα σωλήνα θα πρέπει να συνδυαστούν εξάγωνα με τουλάχιστον 6 πεντάγωνα [15,16,118].

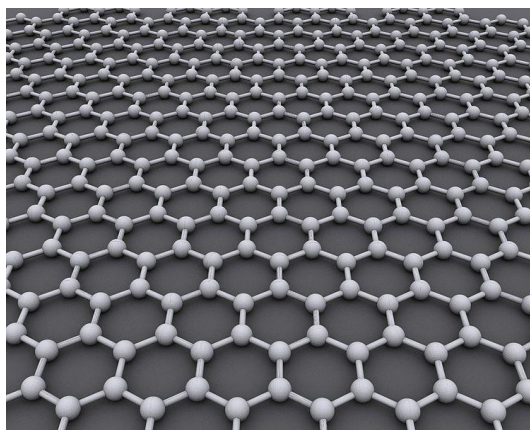
Τόσο οι SWCNTs, όσο και οι MWCNTs παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές και θερμικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να διερευνώνται όλο και περισσότερο σε θεωρητικό και σε πειραματικό επίπεδο από την επιστημονική κοινότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια αυτά παρουσιάζουν εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες, όπως πολύ υψηλό μέτρο Young και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό.

Επίσης, επιδεικνύουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες, εφόσον μπορούν να συμπεριφερθούν είτε ως αγωγοί είτε ως ημιαγωγοί, ανάλογα τον τύπο του μονοστρωματικού νανοσωλήνα. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί η “πρωτιά” που έχουν πετύχει οι νανοσωλήνες άνθρακα αναφορικά με τη θερμική αγωγιμότητα: έχουν ξεπεράσει το διαμάντι ως θερμικό αγωγό, καθώς εμφανίζουν αγωγιμότητα της τάξης των 3.000-3.500 W/m·K [17,18,119,125].

Οι εφαρμογές στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι αρκετές, αλλά βασικό εμπόδιο στη χρήση τους είναι το υψηλό κόστος παραγωγής. Μία ακόμα δυσκολία σχετικά με τη μαζική χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί το γεγονός πως κατά τη διαδικασία σύνθεσής τους δεν μπορούν να αποφευχθούν ατέλειες στη δομή τους. Ατέλειες στους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να προέρχονται από την ύπαρξη δακτυλίων αποτελούμενων από 5 ή 7 ατόμων άνθρακα,  $sp^3$  υβριδισμένους άνθρακες ή την παρουσία οξυγονούχων ομάδων (π.χ. καρβοξυλικών ομάδων) στα άκρα τους ή σε άλλα σημεία της δομής τους ως αποτέλεσμα οξείδωσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται σημαντικά οι ιδιότητές τους [17,125].

### 1.3 Δισδιάστατες δομές

Σε αυτήν την κατηγορία νανοδομών 2-D ανήκει το γραφένιο. Έχει μορφή ενός δισδιάστατου, ατομικής κλίμακας, εξαγωνικού πλέγματος στο οποίο ένα άτομο σχηματίζει κάθε κορυφή. Είναι το βασικό δομικό στοιχείο άλλων αλλοτροπικών μορφών, όπως είναι ο γραφίτης, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια [18]. Μπορεί να θεωρηθεί ως απεριόριστα μεγάλο αρωματικό μόριο, η τελική περίπτωση της οικογένειας επίπεδων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Το οξείδιο του γραφενίου, το οποίο είναι παράγωγο της οξείδωσης του γραφίτη [19], είναι ένα φυλλόμορφο υλικό στα φύλλα του οποίου βρίσκονται ομοιοπολικά συνδεδεμένες λειτουργικές ομάδες οι οποίες περιέχουν οξυγόνο. Οι ομάδες αυτές, καθιστούν το οξείδιο του γραφενίου υδρόφιλο, και ως εκ τούτου, είναι δυνατή η διασπορά του σε νερό αλλά κι άλλους πολικούς οργανικούς διαλύτες. Για το λόγο αυτό, ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει επιλέξει να στρέψει το ενδιαφέρον του στην παρασκευή, μελέτη και χρήση του οξειδίου του γραφενίου, αντί για του ίδιου του γραφενίου, το οποίο υστερεί λόγω της χημικής αδράνειας που παρουσιάζει σε ορισμένους διαλύτες [20].



Σχήμα 1.5: Η εξαγωνική δομή του γραφενίου

## 1.4 Τρισδιάστατες δομές

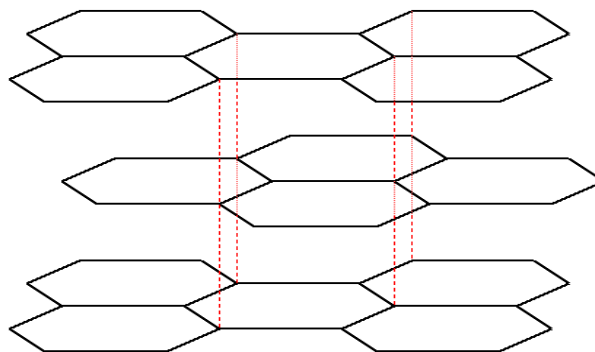
Σε αυτήν την κατηγορία νανοδομών 3-D ανήκουν υλικά όπως το διαμάντι και ο γραφίτης.

Το διαμάντι είναι η μεταστατική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, όπου τα άτομά του είναι διατεταγμένα σε μια παραλλαγή του εδροκεντρομένου κυβικού πλέγματος FCC, που ονομάζεται πλέγμα διαμαντιού. Το διαμάντι είναι λιγότερο σταθερό από το γραφίτη, αλλά ο ρυθμός μετατροπής από διαμάντι σε γραφίτη είναι αμελητέος σε τυπικές συνθήκες. Το διαμάντι είναι γνωστό ως ένα υλικό με υπερθετικές φυσικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται από την ισχυρή ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ των ατόμων. Ειδικότερα, το διαμάντι έχει την υψηλότερη σκληρότητα και θερμική αγωγιμότητα από οποιοδήποτε υλικό στην μακρο-κλίμακα. Αυτές οι ιδιότητες καθορίζουν τη σημαντική βιομηχανική εφαρμογή του διαμαντιού σε εργαλεία κοπής και λείανσης και τις επιστημονικές εφαρμογές στα μαχαίρια διαμαντιού και στο DAC (Diamond Anvil Cell). Λόγω του εξαιρετικά άκαμπτου πλέγματός του μπορεί να μολυνθεί από πολύ λίγα είδη των προσμείξεων, όπως το βόριο και άζωτο. Το διαμάντι έχει επίσης σχετικά υψηλή οπτική διασπορά, δηλαδή την ικανότητα να διαχωρίσει το λευκό φως σε χρώματα [21]. Μικρές ποσότητες ατελειών ή ακαθαρσιών αλλάζουν το χρώματά του διαμαντιού:

- Μπλε διαμάντι (βόριο)
- Κίτρινο διαμάντι (άζωτο)
- Καφέ διαμάντι (ατέλειες στο πλέγμα)
- Πράσινο διαμάντι (εκθέσεις σε ακτινοβολία)

Ο γραφίτης είναι μια κρυσταλλική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, ένα ημιμέταλλο και ένα φυσικό ορυκτό στοιχείο. Είναι η πιο σταθερή μορφή άνθρακα υπό κανονικές συνθήκες. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται στη θερμοχημεία ως πρότυπη κατάσταση για τον προσδιορισμό της θερμότητας σχηματισμού των ενώσεων άνθρακα. Οι κύριοι τύποι φυσικού γραφίτη, οι οποίοι εμφανίζονται σε διαφορετικούς τύπους ορυκτών, είναι [125].

- Ο άμορφος γραφίτης
- Ο υψηλής τάξης πυρολυτικός γραφίτης
- Ο γραφίτης κρυσταλλικής νιφάδας
- Οι ίνες γραφίτη



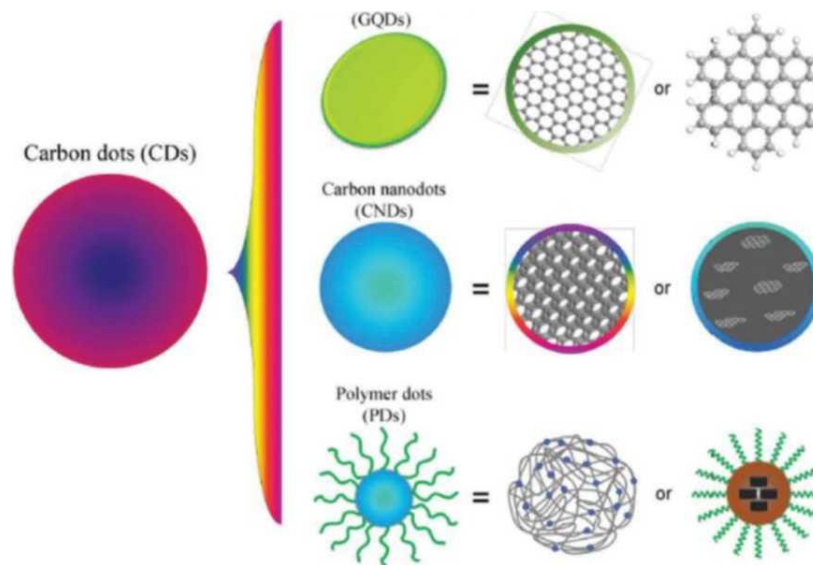
Σχήμα 1.6: Δομή γραφίτη.

## Κεφάλαιο 2. Τελείες άνθρακα

### 2.1 Εισαγωγή

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

Οι τελείες άνθρακα ανακαλύφθηκαν τυχαία το 2004 από τον Xu και την ερευνητική ομάδα του κατά τη διαδικασία καθαρισμού SWCNTs. Τα βασικά τους χαρακτηριστικά είναι το μικρό τους μέγεθος και οι εξαιρετικές οπτικές τους ιδιότητες. Οι κύριες κατηγορίες τελειών άνθρακα που μελετώνται από την ερευνητική κοινότητα είναι οι τελείες γραφενίου (GDs), οι τελείες άνθρακα (CDs) και οι πολυμερικές τελείες (PDs) [22,23,24].



Σχήμα 2.1: Οι τρεις βασικές κατηγορίες τελειών άνθρακα [25].

Πιο αναλυτικά, οι τελείες γραφενίου είναι νανοσωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 100 nm, που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφενίου. Πρόκειται για σταθερά σωματίδια από χημική και φυσική άποψη, ενώ έχουν μεγάλο λόγο επιφάνειας προς μάζα και διασπείρονται εύκολα στο νερό. Οι GDs έχουν σχήμα δίσκου και διαθέτουν ένα ή λίγα π-συζευγμένα στρώματα γραφενίου με ανισότροπη διάσταση. Κρατούν κάποιες από τις βασικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου και χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές βιολογίας, ιατρικής, οπτοηλεκτρονικής και περιβάλλοντος. Η ιδιότητα φθορισμού εκτείνεται σε ευρύ φάσμα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος, που περιλαμβάνει το

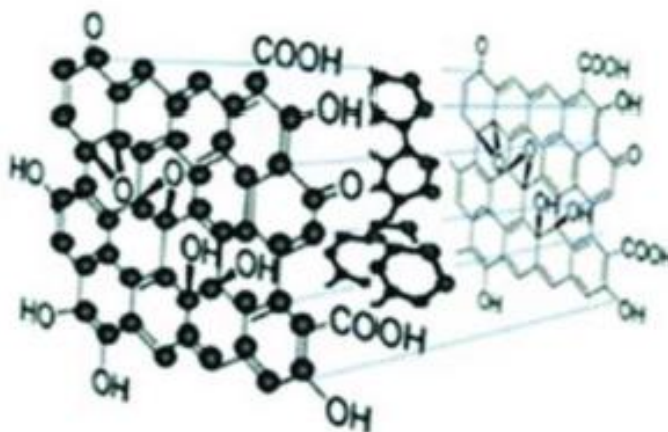
υπεριώδες, το ορατό και το υπέρυθρο. Η ηλεκτρονική τους δόμηση εξαρτάται από τον τύπο γραφενίου, από τον οποίο παράγονται. Ωστόσο, ακόμα μελετάται το επίπεδο τοξικότητάς τους [26].

Η τρίτη μεγάλη κατηγορία τελειών άνθρακα αποτελείται από τις πολυμερικές τελείες PCDs. Οι PCDs είναι συσσωματωμένα ή διασυνδεδεμένα πολυμερή νανοσωματίδια που προέρχονται από γραμμικό πολυμερές ή μονομερή. Πρόκειται για μια συσσωμάτωση του πυρήνα άνθρακα και των διασυνδεδεμένων αλυσίδων πολυμερούς. Η σταθερότητα των PCDs είναι υψηλότερη από εκείνη των πολυμερών λόγω της ανθρακοποίησης. Είναι από τις πλέον υποσχόμενες κατηγορίες τελειών για περιβαλλοντικές και βιολογικές εφαρμογές, αφού είναι κατά βάση βιοσυμβατές και μη τοξικές. Επίσης, κατά τη σύνθεσή τους φαίνεται να μπορούν να ελεγχθούν και να προβλεφθούν σε ικανοποιητικό βαθμό οι ιδιότητές τους [118,119].

## 2.2 Δομή και ιδιότητες τελειών άνθρακα

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

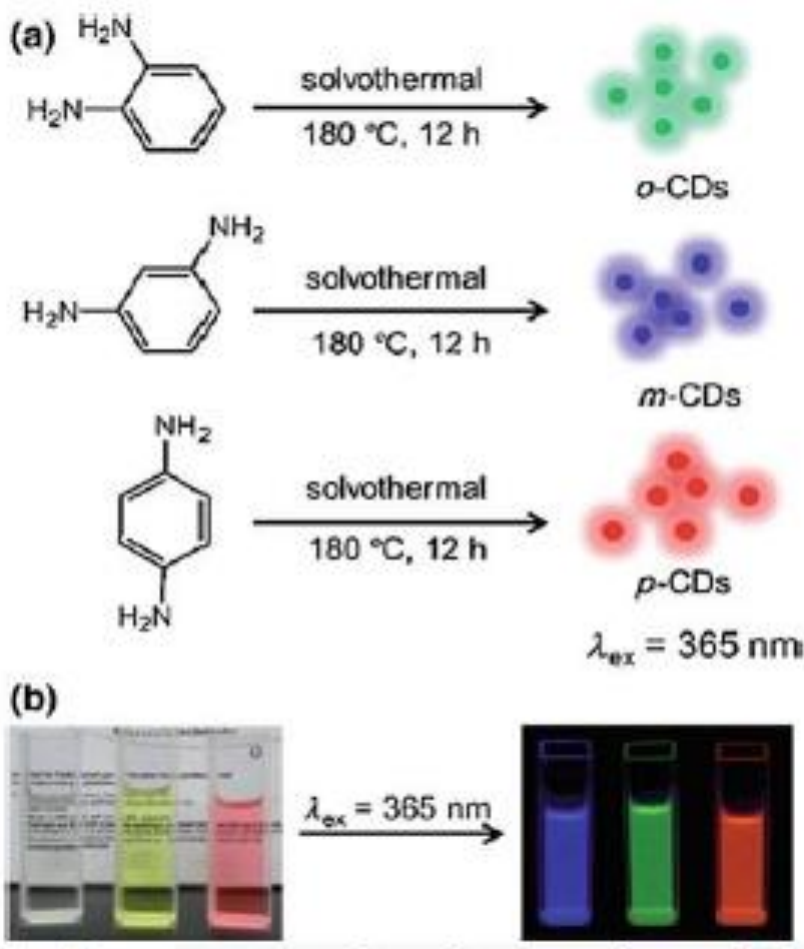
Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι η επιφάνεια των CDs είναι πλούσια σε οξυγονούχες ομάδες, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν εξαιρετική υδατοδιασπορά. Επιπλέον, πολύ συχνά συναντώνται στην βιβλιογραφία οι νοθευμένες CDs (doped CDs). Η νόθευση ή αλλιώς το ντοπάρισμα (doping) αποτελεί μία τεχνική παρεμβολής ετεροατόμων (π.χ. N, S, B) στη δομή των CDs με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Συνήθως, το σχήμα των CDs είναι σφαιρικό ή ημισφαιροειδές ενώ το μέγεθός τους είναι μικρότερο των 10 nm, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο σχήμα 2.2 [118,119].



Σχήμα 2.2: Τυπική χημική δομή των CDs.

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

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



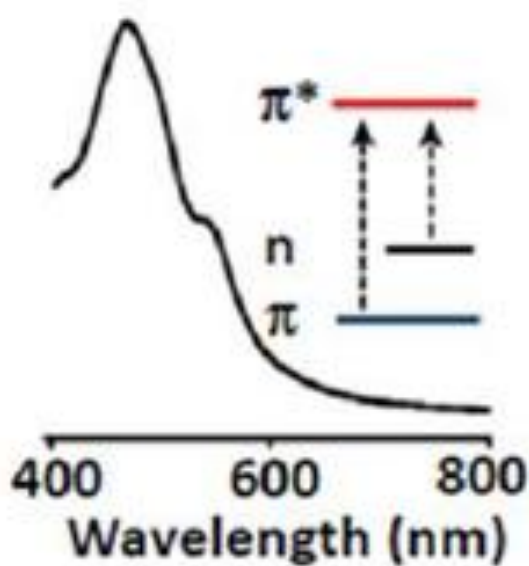
Σχήμα 2.3: CDs που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικά ισομερή της φαινυλενοδιαμίνης



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

Όπως, αναφέρθηκε ανωτέρω, οι οπτικές ιδιότητες των CDs εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες. Μεταξύ αυτών είναι και οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία της σύνθεσης. Σε εργασία τους, οι Jiang et al., συνέθεσαν CDs χρησιμοποιώντας διαφορετικά ισομερή της φαινυλενοδιαμίνης. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση την παραφαινυλενοδιαμίνη, την ορθο-φαινυλενοδιαμίνη και την μεταφαινυλενοδιαμίνη συνέθεσαν CDs, οι οποίες φθόριζαν πράσινο, μπλε και κόκκινο, αντίστοιχα, μετά από διέγερση με υπεριώδη ακτινοβολία (σχήμα 2.3) [137,138].

Στο σχήμα 2.4, μπορεί να παρατηρηθεί ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των CDs. Η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης αποδίδεται σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων π-π\* των sp<sup>2</sup> δεσμών άνθρακα, ενώ η κορυφή χαμηλότερης απορρόφησης οφείλεται σε n-π\* ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των δεσμών C=O ή άλλων (π.χ. με ετεροάτομο όπως N, S, P, κλπ.). Ανάλογα με την δομή και τα χαρακτηριστικά των CDs (π.χ. παράγοντας νόθευσης), καθώς και τις συνθήκες σύνθεσης αυτών, οι παραπάνω κορυφές απορρόφησης μετατοπίζονται σε διαφορετικά μήκη κύματος. Γενικά, η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού μπορεί να ελεγχθεί μέσω επιφανειακής παθητικοποίησης ή διαδικασίας τροποποίησης, η οποία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για να αλλάξει ή να προστατεύσει την επιφάνεια ενός υλικού. Αυτή η διαδικασία συνήθως στοχεύει στη βελτίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας, όπως η ανθεκτικότητα στη διάβρωση, η αντοχή στη φθορά, η αντιδραστικότητα ή η πρόσφυση ουσιών [124].



Σχήμα 2.4: Φάσμα UV-Vis των CDs

Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μείωση του μεγέθους των CDs οδηγεί στη μετατόπιση της κορυφής της απορρόφησης προς την περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αυτό σημαίνει ότι, όσο τα CDs γίνονται μικρότερα, τα κύματα που απορροφούν έχουν μικρότερες τιμές μήκους κύματος και αυξάνεται η ενεργειακή απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα ενέργειας.

Επιπλέον, η επιφάνεια των CDs είναι πλούσια σε οξυγονούχες ομάδες. Αυτή η χημική ιδιότητα, εκτός από την υδατοδιασπορά, τους παρέχει βιοσυμβατότητα. Επιπρόσθετα, οι CDs παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η δυνατότητα χρήσης τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Τέλος, πρόσφατες έρευνες έχουν αποκαλύψει την εξαιρετική θερμική αντοχή των CDs, προωθώντας την έρευνα για τη χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες [118,119].

## 2.3 Μέθοδοι σύνθεσης τελειών άνθρακα από βιομάζα

### 2.3.1 Εισαγωγή

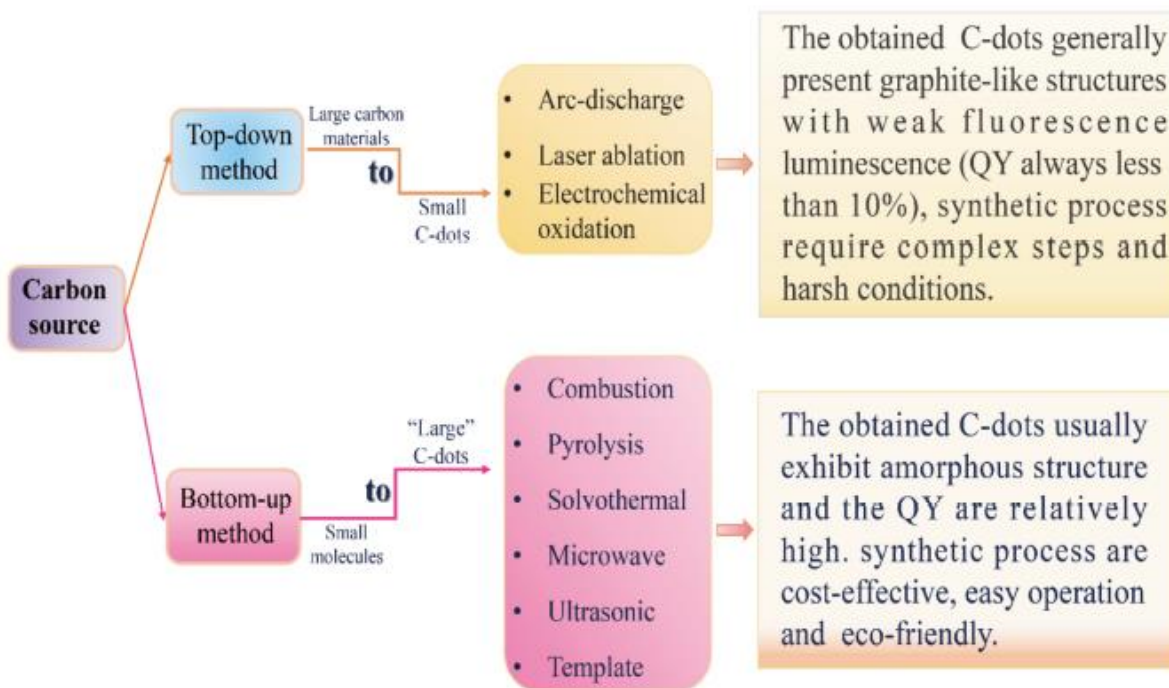
Γενικά, τα CDs είναι σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 10 nm. Εκτός από την υψηλή κβαντική απόδοση, δηλαδή ο λόγος του αριθμού των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την κάθοδο προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν σε αυτή και το ρυθμιζόμενο μήκος κύματος εκπομπής, ιδιότητες που διακατέχονται επίσης από παραδοσιακές κβαντικές τελείες ημιαγωγών, οι τελείες άνθρακα έχουν πολλές άλλες εξαιρετικές ιδιότητες, όπως καλή φωτοσταθερότητα, χαμηλή κυτταροτοξικότητα, καλή βιοσυμβατότητα, εύκολη επιφανειακή τροποποίηση και υψηλή χημική αδράνεια, και ως εκ τούτου έχουν προσελκύσει σημαντική επιστημονική προσοχή τα τελευταία χρόνια.

Ως εκ τούτου, οι τελείες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλά πεδία όπως η κυτταρική απεικόνιση [27], η in vivo απεικόνιση [28,29], η χορήγηση φαρμάκου [30,31], η ανίχνευση φθορισμού [32,33], η φωτοκατάλυση [34,35], η παραγωγή πολύχρωμων διόδων εκπομπής φωτός (LED), η μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας [36], κ.λπ. Οι τελείες άνθρακα γίνονται σταδιακά ένα από τα πιο ενδιαφέροντα ερευνητικά θέματα, στα προαναφερθέντα πεδία και εξετάζονται ως πιθανό υποκατάστατο των κβαντικών τελειών ημιαγωγών.

Η ελεγχόμενη δημιουργία τελειών ανθράκων βρίσκεται ακόμη στα πρώτα στάδια της ανάπτυξής της. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία αυτών των υλικών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο βασικές προσεγγίσεις, γνωστές ως "top-down" και "bottom-up", όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.5.

Οι προσεγγίσεις top-down περιλαμβάνουν την ηλεκτροχημική οξείδωση [37,38], την εκκένωση τόξου [39] και την αφαίρεση με λέιζερ [40,41,42]. Σε αυτές τις προσεγγίσεις, περιλαμβάνεται η διαδικασία εξαγωγής μεγαλύτερων ανθρακούχων υλικών, όπως μεγάλου μεγέθους γραφενίου, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφίτης και ενεργός άνθρακας του εμπορίου, με σκοπό τη μετατροπή τους σε CDs νανοκλίμακας. Παρόλο που αυτές οι προσεγγίσεις έχουν επιτυχία, απαιτούν αντίξοες πειραματικές συνθήκες, περίπλοκα βήματα εκτέλεσης και ακριβό εξοπλισμό, περιορίζοντας σημαντικά την πρακτική τους εφαρμογή.

Οι προσεγγίσεις bottom-up, όπως π.χ η μέθοδος σύνθεσης υποβοηθούμενη από μικροκύματα [43,44,45], η πυρόλυση [46,47,48], η διαλυτοθερμική μέθοδος [49,50,51], η μέθοδος με χρήση υπερήχων ultrasonic [52,53,54], αντίθετα, μετατρέπουν μικρά μόρια σε τελείες άνθρακα μέσω ενανθράκωσης και παθητικοποίησης. Οι προσεγγίσεις "bottom-up" αποτελούν μια πολύ αποτελεσματική και οικονομικά προσιτή επιλογή. Με χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα όπως η απλή εκτέλεση και η χαμηλή ανάγκη για εξοπλισμό, αυτές οι προσεγγίσεις έχουν ευρεία χρήση στη σύνθεση των τελειών άνθρακα.



Σχήμα 2.5: Οι προσεγγίσεις top-down και bottom-up, για τη σύνθεση των τελειών άνθρακα (το QY αναφέρεται στην κβαντική απόδοση).

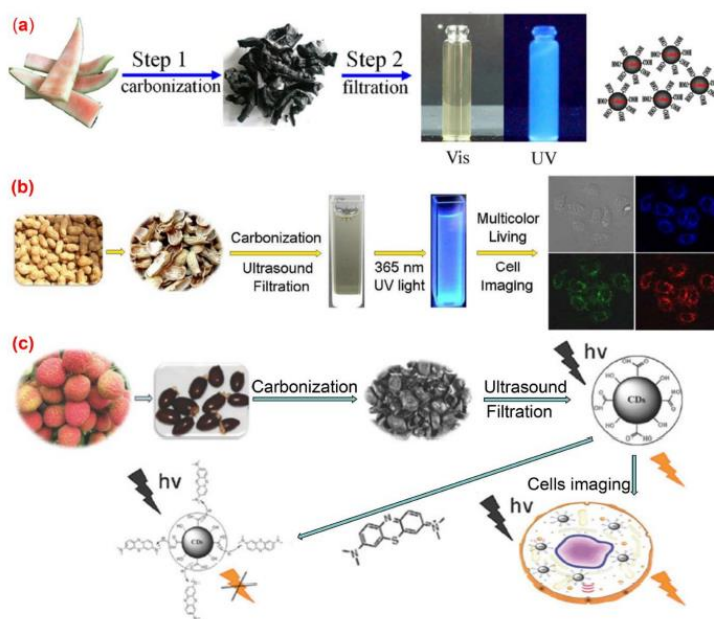
Οι πρώτες ύλες για τη σύνθεση των CDs είναι πολλές και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες: οργανικές και ανόργανες πηγές άνθρακα. Τα CDs που προκύπτουν από ανόργανες πηγές άνθρακα έχουν συνήθως χαμηλές φθορίζουσες κβαντικές αποδόσεις [55]. Για να ενισχυθεί η φωτεινότητά τους, απαιτείται επιπρόσθετη επιφανειακή παθητικοποίηση των CDs [56]. Στην πράξη, οργανικές πηγές άνθρακα όπως οι οργανικές ενώσεις, τα οργανικά φυσικά προϊόντα και τα απόβλητα βιομάζας χρησιμοποιούνται πιο ευρέως στη σύνθεση των τελειών άνθρακα [57,58,59].

## 2.3.2 Σύνθεση τελειών άνθρακα με χρήση βιομάζας

### 2.3.2.1 Σύνθεση με πυρόλυση

Η πυρόλυση αποτελεί μια διαδεδομένη μέθοδο για την παραγωγή CDs. Κατά τη διαδικασία αυτή, η οργανική ύλη από πηγές άνθρακα μετατρέπεται σταδιακά σε CDs με τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών, αφυδάτωσης, αποδόμησης και ενανθράκωσης, είτε σε περιβάλλον κενού είτε σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Συνήθως, χρησιμοποιείται υψηλής συγκέντρωσης οξύ ή βάση κατά την διαδικασία πυρόλυσης για τη διάσπαση των αρχικών ανθρακούχων προϊόντων σε νανοσωματίδια. Όλων των ειδών τα βιομάζας υλικά, όπως για παράδειγμα η φλούδα του καρπουζιού, τα υπολείμματα του σύκου, και τα φυτικά φύλλα κ.λπ., παίζουν το ρόλο των πηγών άνθρακα για τη δημιουργία των CDs μέσω πυρόλυσης.

Οι ιδιότητες των παραγόμενων τελειών άνθρακα μπορούν να προσαρμοστούν διαμορφώνοντας τις συνθήκες της πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία και η διάρκεια πυρόλυσης καθώς και το pH των συστημάτων αντίδρασης [63]. Η ερευνητική ομάδα του Zhou [64] επέτυχε μεγάλης κλίμακας παραγωγή CDs με πυρόλυση απορριμμάτων φλούδας καρπουζιού σε υψηλή θερμοκρασία. Στα CDs που προέκυψαν, παρατηρήθηκε ισχυρή μπλε φωταύγεια, εξαιρετική υδατοδιαλυτότητα, καλή σταθερότητα σε διαλύματα με μεγάλο εύρος pH και υψηλή αλατότητα.



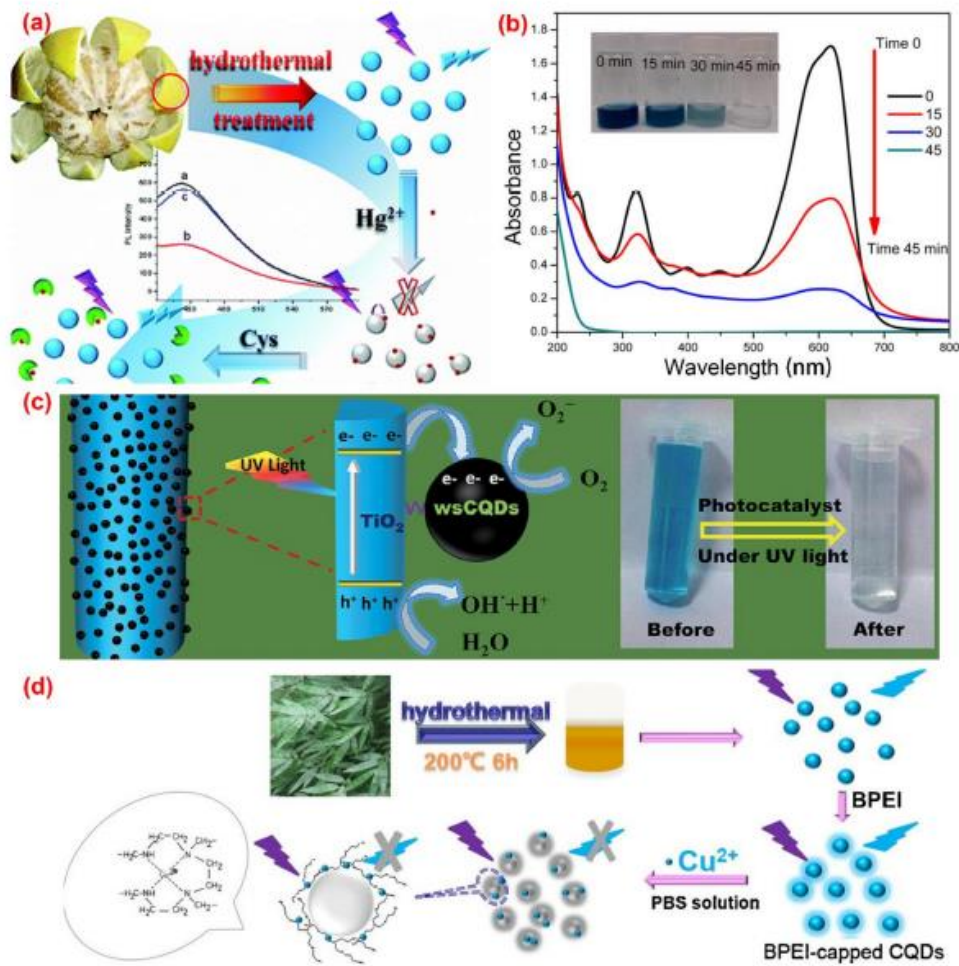
Σχήμα 2.6: Παρασκευή σημείων C φθορισμού από γεωργικά απόβλητα με μέθοδο πυρόλυσης. (a) Σύνθεση υδατοδιαλυτών σημείων C από φλούδα καρπουζιού, (b) Παρασκευή και εφαρμογή φθορισμού C-κουκίδες από σπόρους λίτσι και (c) Προετοιμασία και εφαρμογή σημείων C από κελύφη φιστικιών

### 2.3.2.2 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η διαλυτοθερμική μέθοδος είναι αρκετά δημοφιλής στη σύνθεση των τελειών άνθρακα. Η πηγή άνθρακα οργανική ή ανόργανη αναμιγνύεται με έναν ή περισσότερους διαλύτες σε αυτόκλειστο από ανοξειδωτο χάλυβα με επένδυση από τεφλόν. Μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα συνεχούς θέρμανσης, η πηγή ακατέργαστου άνθρακα θα μετατραπεί σε CDs στον αέρα ή στην αδρανή ατμόσφαιρα υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Η διαλυτοθερμική μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα της φιλικότητας προς το περιβάλλον, του χαμηλού κόστους, της εύκολης λειτουργίας και της απαίτησης απλού εξοπλισμού. Μια ποικιλία πρόδρομων ουσιών άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των τελειών C μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

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

Για παράδειγμα, οι Lu et al. [65] χρησιμοποίησαν την φλούδα pomelo για σύνθεση υδατοδιαλυτών CDs με κβαντική απόδοση 6,9% για τον προσδιορισμό των  $Hg^{2+}$  με υδροθερμική κατεργασία (Σχήμα 2.7α). Ο Prasanna και η ομάδα του [66] πρότειναν μια ευκολότερη μέθοδο υδροθερμικής ενανθράκωσης μέσω ενός δοχείου για τη σύνθεση φθοριζόντων τελειών άνθρακα από φλούδες πορτοκαλιού κάτω από ήπιες συνθήκες και συνέθεσαν τις τελείες άνθρακα με ZnO για φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αζωχρωστικής μπλε-μαύρης ναφθόλης υπό ακτινοβολία UV (Σχήμα 2.7β).



Σχήμα 2.7: Η παρασκευή τελειών άνθρακα φθορισμού από απορρίμματα βιομάζας με την υδροθερμική μέθοδο.

- Η παρασκευή και εφαρμογή των τελειών άνθρακα από φλούδα πόμελο.
- Φάσματα απορρόφησης ναφθόλης μπλε-μαύρη (NBB) αζωχρωστική πάνω από CDs/ZnO σε διαφορετικά διαστήματα ακτινοβολίας.
- Το φωτοκαταλυτικό φαινόμενο εποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου (MB) σε σύνθετο TiO<sub>2</sub>-CDs υπό ακτινοβολία UV.
- Σύνθεση και εφαρμογή CDs από φύλλα μπαμπού.

### 2.3.2.3 Μέθοδος υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Η σύνθεση των τελειών άνθρακα μέσω ακτινοβολίας μικροκυμάτων είναι ίσως η πιο γρήγορη και οικονομική μέθοδος σύνθεσης. Πολλές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή άνθρακα όπως το κιτρικό οξύ, η ουρία, η γλυκερόλη, οι πολυαμίνες κ.λπ. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι ο χρόνος έκθεσης στην μικροκυματική ακτινοβολία αλλά και η ένταση αυτής επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες των τελειών άνθρακα [67,68].

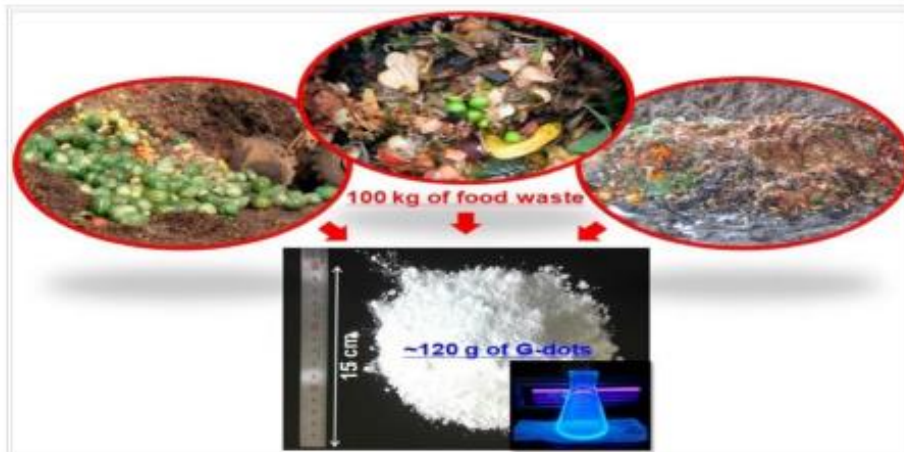
Για παράδειγμα, οι Tingting Yu et al. σε εργασία τους αναφέρουν τη σύνθεση CDs χρησιμοποιώντας οικιακό φούρνο μικροκυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν φθαλικό οξύ και τρι-αιθυλενοδιαμίνη σε διαφορετικές αναλογίες. Τα αντιδρώντα διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό και εν συνεχεία, το ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε το διάλυμα τοποθετήθηκε σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων (700W) και ακολούθησε θέρμανση για 1 min [69].



Σχήμα 2.8: Σύνθεση CDs χρησιμοποιώντας φούρνο μικροκυμάτων.

#### 2.3.2.4 Μέθοδος υποβοηθούμενη από υπερήχους

Η μέθοδος με τη βοήθεια υπερήχων για τη σύνθεση των τελειών άνθρακα έχει τα πλεονεκτήματα του χαμηλού κόστους και της εύκολης λειτουργία. Οι τελείες άνθρακα θα μπορούσαν να ληφθούν μέσω της επεξεργασίας με υπερήχους μιγμάτων διαλυτών και πηγές άνθρακα. Οι ιδιότητες των CDs θα μπορούσαν να ρυθμιστούν με απλή προσαρμογή των πειραματικών συνθηκών όπως η ισχύς υπερήχων, ο χρόνος αντίδρασης, η αναλογία διαλυτών και πηγών άνθρακα, κ.λπ. Ο Park [70] πρότεινε μια απλή μέθοδο βασισμένη σε υπερήχους για μεγάλης κλίμακας σύνθεση υδατοδιασπειρόμενων τελειών άνθρακα από πηγή άνθρακα που προέρχεται από υπολείμματα τροφίμων και πέτυχε την παραγωγή 120 g C-dots που παράγονται από 100 kg μειγμάτων υπολειμμάτων τροφίμων (Σχήμα 2.9). Τα λαμβανόμενα CDs παρουσίασαν υψηλή υδατοδιασπορά, υψηλή φωτοσταθερότητα, καλή φωτοφωταύγεια και χαμηλή κυτταροτοξικότητα για *in vitro* βιοαπεικόνιση. Επιπλέον, τα παραπροϊόντα που παράγονται στη σύνθεση των τελειών C από υπολείμματα τροφίμων θα μπορούσαν να προάγουν τη βλάστηση των σπόρων και την ανάπτυξη των φυτών.



Σχήμα 2.9: Σύνθεση μεγάλης κλίμακας τελειών άνθρακα από υπολείμματα φαγητού

#### 2.3.2.5 Άλλες μέθοδοι παραγωγής τελειών άνθρακα

- Αποκόλληση με λέιζερ

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

Η διαδικασία μπορεί να ολοκληρώνεται σε ένα βήμα ή σε τρία βήματα. Έχει παρατηρηθεί πως η διεξαγωγή της διαδικασίας με παρουσία οργανικού διαλύτη διευκολύνει τη ρύθμιση της επιφάνειας των CDs, ώστε να ελεγχθεί η επιφάνεια απορρόφησης του φωτός.

Τα στάδια στη περίπτωση που η τεχνική ολοκληρωθεί σε τρία στάδια είναι:

1. Το λέιζερ εκπέμπει υψηλή ενέργεια, που απορροφά η πρώτη ύλη
2. Τα ηλεκτρόνια αποσπώνται από τα άτομα μέσω φωτοηλεκτρικής εκπομπής
3. Ισχυρή απωστική δύναμη παράγεται από ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ θετικών ιόντων και στερεού υλικού, προκαλώντας διάσπαση σε CDs [75,76].

- Χημική οξείδωση

Η χημική οξείδωση είναι μια top-down μέθοδος σύνθεσης CDs, κατά την οποία υλικά άνθρακα υπόκεινται σε μία επεξεργασία, χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως το νιτρικό οξύ, το θειικό οξύ και το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά εύχρηστη και γρήγορη, ενώ παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής CDs σε μεγάλη κλίμακα. Οι Liu et al. συνέθεσαν πρώτοι, μέσω της χημικής οξείδωσης, CDs κβαντικής απόδοσης 0,8-1,9% και διαμέτρου μικρότερης των 2 nm. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν αιθάλη από κερί, την οποία επεξεργάστηκαν με 5M HNO<sub>3</sub>. Αντίστοιχα, σε εργασία τους οι Peng και Travas-Sejdic αναφέρουν μια απλή διαδικασία παρασκευής CDs με αφυδάτωση



υδατανθράκων χρησιμοποιώντας πυκνό  $H_2SO_4$ , και διάσπαση των ανθρακούχων υλικών σε μεμονωμένες C-Ds με  $HNO_3$ .

## 2.4 Ηλεκτροχημικές εφαρμογές τελειών άνθρακα

Οι ηλεκτροχημικές εφαρμογές των τελειών άνθρακα αντιπροσωπεύουν μια σημαντική πτυχή της σύγχρονης επιστήμης και της τεχνολογίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι επιδεικνύουν μοναδικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους και της δομής τους σε νανοκλίμακα. Επιπρόσθετα, λόγω της εξαιρετικής ιδιότητας των CDs για την ακινητοποίηση των βιοϋποδοχέων καθώς και στην ηλεκτροκατάλυση πολλών σχετικών ενώσεων ( $H_2O_2$ ,  $O_2$  κ.λπ.) τα νανοϋλικά αυτά χρησιμοποιούνται συχνότερα ως ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες κυρίως ως τροποποιητές ηλεκτροδίων [77,78].

### 2.4.1 Ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες, που περιλαμβάνουν CDs

Οι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες, που περιλαμβάνουν CDs, αποτελούν μια σημαντική κατηγορία σύγχρονων αισθητήρων που έχουν ευρεία εφαρμογή στον χώρο της βιολογίας, της ιατρικής και της αναλυτικής χημείας. Τα CDs χρησιμοποιούνται ευρέως ως αισθητήρες για την ανίχνευση πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων και ιόντων. Αυτό είναι εφικτό, επειδή η επιφάνεια των CDs μπορεί να λειτουργήσει ως φορέας αναγνώρισης για προσδιορισμό συγκεκριμένων βιολογικών ενώσεων, ενώ οι αλλαγές στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους αντανακλούν την παρουσία και την ποσότητα των ανιχνευόμενων αναλυτικών στόχων [79].

## Κεφάλαιο 3. Γραφένιο – Οξείδιο του γραφενίου

### 3.1 Εισαγωγή

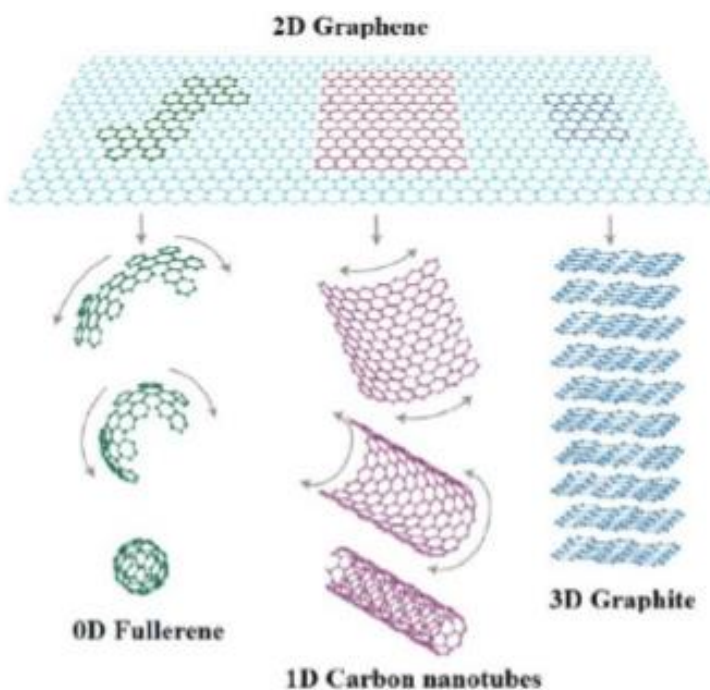
Το γραφένιο (graphene), ανήκει στις 2-D δομές άνθρακα, καθώς και το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO). Το γραφένιο αποτελεί μία από τις πιο πρόσφατες προσθήκες στις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, καθώς ανακαλύφθηκε το 2004 παρόλο που μελετάται θεωρητικά εδώ και αρκετές δεκαετίες. Αποτελεί τη δομική μονάδα όλων των γραφιτικών υλικών ανεξαρτήτου διάστασης και βρίσκεται σήμερα ακόμα στο προσκήνιο επιστημονικών ερευνών, λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων. Η ανακάλυψή του είναι σημαντική για έναν επιπλέον λόγο, καθώς ήταν η πρώτη φορά που επιτεύχθηκε απομόνωση δισδιάστατου υλικού πειραματικά [80].

Όπως αναφέρθηκε, πρόκειται για 2-D υλικό, το οποίο αποτελείται από ένα μονοατομικού πάχους γραφιτικό επίπεδο. Όπως ο γραφίτης, έτσι και το γραφένιο αποτελείται από άτομα C που έχουν υβριδισμό  $sp^2$ . Για το λόγο αυτό παρατηρείται έντονος απεντοπισμός π μοριακών τροχιακών. Σε ένα

φύλλο γραφενίου, κάθε άτομο C είναι συνδεδεμένο με τρεις εγγύς γείτονες μέσω σ δεσμών και συνεισφέρει με ένα ηλεκτρόνιο στον δομικό δεσμό, που εκτείνεται σε ολόκληρο το φύλλο [81].

Το γραφένιο έχει εξαιρετικές ιδιότητες, όπως η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η απορρόφηση φωτός από όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος (ενώ ένα μοναδικό φύλλο γραφενίου είναι σχεδόν διαφανές, λόγω του πολύ μικρού του πάχους) και η μεγάλη σκληρότητα [82,83].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η απεικόνιση του γραφενίου ως δομική μονάδα για τον γραφίτη, τους νανοσωλήνες άνθρακα και το φουλερένιο. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1 αν τοποθετηθεί κατάλληλα στο χώρο μπορεί να σχηματίσει και τις τρεις άλλες δομές.



Σχήμα 3.1: Το γραφένιο ως δομική μονάδα για το φουλερένιο, τους νανοσωλήνες άνθρακα και τον γραφίτη.

### 3.2 Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου

Όσον αφορά τη σύνθεση του γραφενίου, ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή φύλλων μεγαλύτερης επιφάνειας, προσπαθώντας να επιτύχουν πάχη ενός ατόμου όσο το δυνατόν μεγαλύτερα. Αυτό είναι κυρίως λόγω των εντυπωσιακών ηλεκτρονικών και φυσικών ιδιοτήτων του υλικού σε αυτήν τη μορφή. Ωστόσο, η παραγωγή γραφενίου πάχους μερικών φύλλων είναι επίσης αποδεκτή σε ορισμένες περιπτώσεις, κυρίως όταν αυτό εξυπηρετεί συγκεκριμένες εφαρμογές και το κόστος παραγωγής δεν είναι απαγορευτικό. Επιπλέον, η πρόσμιξη άλλων υλικών στο πλέγμα του γραφενίου, όπως το οξείδιο του

γραφενίου, μπορεί να προσδίδει νέες ιδιότητες και να επιτρέπει την προσθήκη οργανικών ομάδων, δημιουργώντας έναν συνδυασμό ιδιοτήτων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές.

Η παραγωγή του γραφενίου βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο γιατί παρόλο που έχουν βρεθεί υποσχόμενες μέθοδοι που θα μπορούσαν να προχωρήσουν στην βιομηχανική κλίμακα, το περιθώριο βελτίωσης είναι μεγάλο. Ακόμα μεγαλύτερη όμως, ήταν η ανάγκη για την εξειδίκευση κάθε μεθόδου σε συγκεκριμένη εφαρμογή και για αυτό το λόγο ακόμα συνεχίζεται η έρευνα για την βελτίωση της κάθε μίας [118,119].

Ιστορικά, η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για απομόνωση του γραφενίου ήταν η μέθοδος της χημικής αποφλοίωσης (chemical exfoliation). Σε αυτήν τη μέθοδο, ο γραφίτης απομονωνόταν σε στρώσεις, με τα παρεμβαλλόμενα άτομα ή μόρια να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο. Ένα από τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας είναι η δημιουργία υλικών τριών διαστάσεων, όπου, σε ορισμένες περιπτώσεις, μεγάλα μόρια εναλλάσσονται μεταξύ των ατομικών φύλλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πλέγματος τριών διαστάσεων, που μπορεί να θεωρηθεί ως μια ενσωματωμένη δομή που περιλαμβάνει ατομικές στρώσεις γραφενίου.

Παρόλα αυτά, εκείνη τη χρονική περίοδο, η χημική αποφλοίωση δεν προκάλεσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον επιστημονικό χώρο, κυρίως λόγω της ανεξέλεγκτης χημικής δομής του προϊόντος. Ωστόσο, μετά από αυτές τις αρχικές προσπάθειες, η μέθοδος της μικρομηχανικής διάσπασης κατάφερε να παράγει προϊόντα με ελεγχόμενες ιδιότητες. Καθώς το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώθηκε στο ανανεωμένο υλικό, ακολούθησαν νέες μέθοδοι σύνθεσης [84,85].

Οι παρασκευαστικές τεχνικές διακρίνονται ανάλογα την κατεύθυνση προς το προϊόν. Ως top-down διαδικασία χαρακτηρίζεται η πορεία από τον κύριο όγκο (bulk) του υλικού, και με σταδιακή αποδόμηση καταλήγει στην επιθυμητή νανοδομή. Ως bottom-up διαδικασία χαρακτηρίζεται η σύνθεση με άτομα ή μόρια, ως δομικές μονάδες, για τον σχηματισμό της νανοδομής. Τρεις γενικές ομάδες τεχνικών διακρίνονται με βάση τον τρόπο επεξεργασίας των πρώτων υλών και περιλαμβάνουν τις εξής συνηθισμένες μεθόδους [118,119]:

- Με αποφλοίωση [ top-down ]
- Στεγνή αποφλοίωση
  - Μικρομηχανική διάσπαση (Micromechanical cleavage)
  - Ανοδική συγκόλληση ( Anodic bonding )
  - Εκτομή με laser και φωτοαποφλοίωση (Laser ablation and photoexfoliation)
  - Αποφλοίωση υγρής φάσης (Liquid-Phase Exfoliation)
- Επίταξη και εναπόθεση [ bottom-up ]
  - Ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (Growth on SiC )
  - Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα (Growth on metals by precipitation)
  - Χημική εναπόθεση ατμού (Chemical Vapor Deposition)
  - Επίταξη με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy)
- Χημικές [top-down ]
  - Χημική τομή νανοσωλήνων (Unzipping of nanotubes )
  - Χημική αποφλοίωση (Chemical exfoliation)

### 3.3 Ιδιότητες και εφαρμογές του γραφενίου

Οι ιδιότητες του γραφενίου είναι ποικίλες και μοναδικές. Αυτές οι εξαιρετικές ιδιότητες έχουν κατατάξει το γραφένιο στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος σε διάφορους τομείς, όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών, μετά την πρόσφατη ανακάλυψή του. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι πολλές από αυτές τις εξαιρετικές ιδιότητες είναι χαρακτηριστικές μόνο για τα καθαρότερα υψηλής ποιότητας φύλλα γραφενίου που παράγονται με τη μέθοδο της μικρομηχανικής αποφλοιώσης και για το εναποτεθημένο γραφένιο σε ξεχωριστά υποστρώματα. Ωστόσο, καθώς οι άλλες τεχνικές συνεχώς εξελίσσονται, υπάρχει μεγάλη προοπτική βελτίωσης αυτών των ιδιοτήτων. Επιπλέον, διαρκώς ανακαλύπτονται νέες πτυχές για αυτό το υλικό, διευρύνοντας τις γνώσεις μας για τις ιδιότητές του. Παρακάτω, κατηγοριοποιούνται οι τις πιο σημαντικές από αυτές τις ιδιότητες [86].

#### 3.3.1 Μηχανικές ιδιότητες

Το γραφένιο πρόκειται για το πιο λεπτό και το πιο ανθεκτικό υλικό που έχει μετρηθεί έως και σήμερα. Έχει μεγαλύτερη αντοχή σε ένταση από το διαμάντι και είναι 300 φορές ανθεκτικότερο από το ατσάλι. Το μέτρο Young του που υπολογίζεται με δοκιμές δύναμης-μετατόπισης και με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), φτάνει περίπου τα 1 TPa, ενώ η αντοχή του στη θραύση ανέρχεται στα 130 GPa. Αυτή η εξαιρετική αντοχή του οφείλεται στην δομή του. Ο δεσμός  $sp^2$  μεταξύ των ατόμων άνθρακα-άνθρακα, με απόσταση περίπου 0,142 nm, αποτελεί τον ισχυρότερο δεσμό που έχει μετρηθεί. Αυτό εξηγεί την ανθεκτικότητά του ως υλικό. Επιπλέον, λόγω της υψηλής επιφανειακής ενέργειάς του, το γραφένιο τείνει να καταλαμβάνει κυλινδρικό σχήμα [87,88].

Το γραφένιο, όπως είναι τυπικό για όλα τα υλικά, επηρεάζεται από θερμικές και κβαντικές διακυμάνσεις. Αυτές οι διακυμάνσεις, κάνουν το πλέγμα να ταλαντώνεται. Όταν οι ταλαντώσεις αυτές ενισχύονται από την παρουσία οπών στο πλέγμα, οδηγούν σε αρνητική συμπεριφορά Poisson, καθιστώντας το γραφένιο το λεπτότερο αυξητικό υλικό που έχει ανιχνευθεί μέχρι στιγμής. Ως αυξητικό υλικό (Auxetic material) χαρακτηρίζεται το υλικό που όταν τεντώνεται, λεπταίνει κάθετα στην φορά άσκησης της δύναμης [89].

#### 3.3.2 Οπτικές ιδιότητες

Το γραφένιο αποτελεί ένα υλικό σχεδόν διαφανές, το οποίο απορροφά περίπου το 2,3 % του ορατού φωτός ( και 2,6 % του πράσινου φωτός). Λαμβάνοντας υπόψη το άκρως περιορισμένο πάχος του, το ποσοστό της απορρόφησης του μονοστρωματικού γραφενίου παρουσιάζεται αρκετά υψηλό. Αυτό καθιστά το γραφένιο κατάλληλο για εφαρμογές σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς, όπως η κατασκευή φωτοβολταϊκών κυττάρων και άλλες εφαρμογές που απαιτούν διαφανή υλικά [90].

### 3.3.3 Θερμικές ιδιότητες

Το γραφένιο αποτελεί ένα πολύ καλό υλικό αγωγό της θερμότητας. Έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από τις περισσότερες μορφές άνθρακα, όπως τους νανοσωλήνες και το διαμάντι. Έχουν σημειωθεί μετρήσεις έως και 5.150 W/mK στο εσωτερικό του γραφενικού πεδίου, η τιμή αυτή μπορεί να ελαττωθεί έως και δύο τάξεις μεγέθους στα άκρα της δομής.

Σε εκείνη την περιοχή άλλωστε παρατηρείται και αλλοίωση του εκτενούς δικτύου των σ-δεσμών, το οποίο συνεισφέρει στη βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο η εν λόγω ιδιότητα είναι αρκετά επιρρεπής τόσο στις ατέλειες δομής όσο και στην ισοτοπική ανομοιομορφία που τυχόν συναντάται στο γραφένιο. Επομένως οι υψηλές τιμές που έχουν καταγραφεί ανά καιρούς αφορούν ειδικά επεξεργασμένα δοκίμια, τα λεγόμενα *isotopically purified samples* (ισοτοπικά καθαρισμένα δείγματα), που συντίθενται μέσω συγκεκριμένης κατεργασίας προς περιορισμό του ποσοστού του ισότοπου  $^{13}\text{C}$  (από 1,1% μπορεί να μειωθεί και σε 0,01 %), και που συγχρόνως χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητα.

Σχετικά με την ειδική θερμοχωρητικότητα του, ο θεωρητικός υπολογισμός της είναι εφικτός μέσω των αντίστοιχων τιμών που έχουν καταγραφεί για το γραφίτη και έχει υλοποιηθεί δίνοντας ενδεικτικές τιμές. Η αγωγιμότητα που φέρει το γραφένιο και ως προς τη διάδοση της θερμότητας ενισχύει έντονα τις δυνατότητές του όχι μόνο για την ενσωμάτωσή του σε ηλεκτρονικές συσκευές αλλά και σε διαφορετικού τύπου εφαρμογές όπου η έντονη θερμική αγωγιμότητα αποτελεί επιθυμητή ιδιότητα [91].

### 3.3.4 Χημικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι η μόνη μορφή στερεού, στην οποία κάθε άτομο είναι διαθέσιμο να αντιδράσει από δύο πλευρές, λόγω της δισδιάστατης μορφής του. Τα άτομα στα άκρα του είναι ιδιαίτερα δραστικά για χημικές αντιδράσεις. Αυτό είναι ένα τρομερό πλεονέκτημα, μιας και έχει τον μεγαλύτερο λόγο ακριανών ατόμων απέναντι σε κάθε αλλοτροπική μορφή. Ακριβώς όπως στους νανοσωλήνες και τα φουλερένια, είναι δυνατή η χημική τροποποίηση με αζωτούχες και οξυγονούχες δραστικές ομάδες, ανοίγοντας ένα τεράστιο ερευνητικό κλάδο. Ακόμα μπορεί να αναφερθεί ότι το γραφένιο έχει πολύ χαμηλό σημείο καύσης (πλήρης αεριοποίηση) [92,93].

### 3.3.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στο γραφένιο παρουσιάζουν οι ηλεκτρικές του ιδιότητες. Στο γραφένιο συναντώνται πρωταρχικά χαρακτηριστικά, και η διερεύνηση αυτών, θα απασχολεί την επιστημονική κοινότητα για χρόνια ακόμα. Έχει συμμετρία ηλεκτρονίων – οπών, ημιακέραιο (halfinteger) κβαντικό φαινόμενο Hall και πεπερασμένη αγωγιμότητα για μηδενική συγκέντρωση φορέων φορτίου. Ειδικότερα, το γραφένιο είναι υλικό που έχει μηδενικό ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στην ζώνη σθένους (Valance Band, VB) και την ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB). Οι δύο ζώνες συμπίπτουν στο επίπεδο Fermi, και

τα υλικά αυτού του είδους χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί μηδενικού χάσματος (Zero-gap material). Στα υλικά αυτά δεν απαιτείται ελάχιστη ενέργεια για μεταφορά φορτίου ανάμεσα σε ηλεκτρόνια και οπές.

Το γραφένιο εμφανίζει γραμμική συμμετρική ενεργειακή εξάρτηση ως προς την ορμή. Δηλαδή οι φορείς φορτίου συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια), δηλαδή σωματίδια που κυκλοφορούν με ταχύτητες που πλησιάζουν την ταχύτητα του φωτός. Στα λεπτότερα φύλλα γραφενίου η ταχύτητα κίνησης ηλεκτρονίων αγγίζει τα 750000 m/s, 0.0025 αυτής του φωτός. Πολύ μεγαλύτερη, όχι μόνο από τους αντίστοιχους ημιαγωγούς, αλλά και από μεταλλικές ενώσεις. Για αυτό το γραφένιο χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός με μεταλλική αγωγιμότητα. [94,95,118,119].

Η μεγάλη του αγωγιμότητα είναι ένα τεράστιο πλεονέκτημα, για την χρήση του στην ηλεκτρονική, όμως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει, για εφαρμογές ημιαγωγών. Περιορίζοντας τα ηλεκτρόνια στο γραφενικό πεδίο, μονοδιάστατες γραφενικές δομές, νανολωρίδες γραφενίου (graphene nanoribbons), μπορεί να αποκτηθούν. Αυτές είναι μία ιδιαίτερη κατηγορία νανοσυστήματος, στην οποία μονοδιάστατη μηδενική ενεργειακή διασπορά μπορεί να επιτευχθεί. Έτσι, το γραφένιο αποκτά συμπεριφορά ημιαγωγού, οι κατασκευασμένες νανολωρίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τρανζίστορ, και να γίνουν δομικά στοιχεία για τεχνολογικές εφαρμογές στην μοριακή ηλεκτρονική.

Επιπρόσθετα, ανάλογα με το πάχος και την χειρομορφία των νανολωριδών, η μαγνητική τους συμπεριφορά αλλάζει. Οι zig-zag λωρίδες εμφανίζουν πολυωνυμική ενεργειακή διασπορά, η οποία περιγράφει την κατανομή των ενεργειακών επιπέδων των σωματιδίων και αντιφερομαγνητική τάση, όπου τα μαγνητικά σπιν των ατόμων ή των ιόντων στο υλικό τάσσονται αντίθετα μεταξύ τους, δηλαδή ένα σπιν προσανατολίζεται πάνω, ενώ το γειτονικό του προσανατολίζεται κάτω. Αυτό οδηγεί σε μαγνητική απενεργοποίηση του υλικού. Οι armchair δεν είναι μαγνητικές και εμφανίζουν μηδενικό ή πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα ανάλογα με το πάχος του. Τέλος, στις νανολωρίδες έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της βαλλιστικής μεταφοράς ηλεκτρονίων δηλαδή η κίνηση ηλεκτρονίων σε ένα μέσο με μηδενική ηλεκτρική αντίσταση λόγω διασποράς. Σε ένα τρισδιάστατο αγωγό τα ηλεκτρόνια θα διαχέονταν μέσα στο υλικό, αντίθετα, στη γραφενική δομή μπορούν να ταξιδέψουν μέχρι 1μm χωρίς να υποστούν διασπορά, αρκεί το μήκος της λωρίδας να είναι τουλάχιστον 100nm [94,95,118,119].

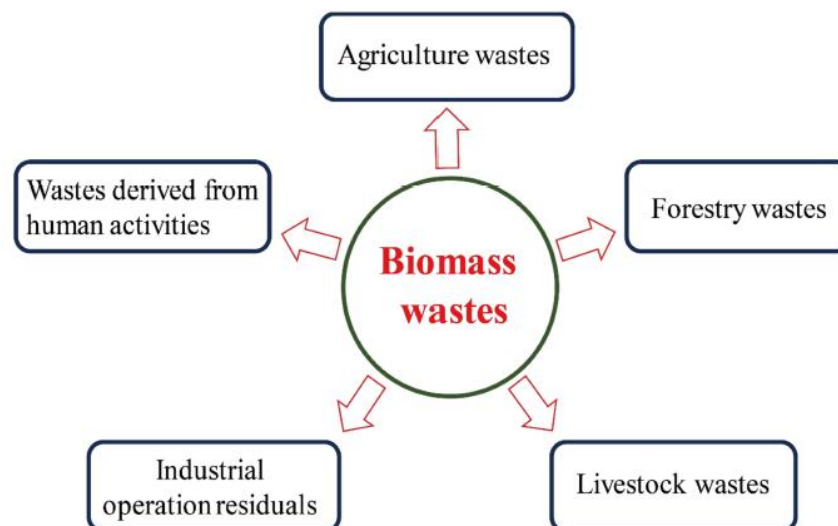
## Κεφάλαιο 4. Βιομάζα

### 4.1 Εισαγωγή

Η βιομάζα είναι μια σύνθετη, άφθονη, ετερογενής, βιοαποικοδομήσιμη και βιοοργανική ουσία που μπορεί να ληφθεί από διάφορες πηγές, όπως πολυετές γρασίδι, οργανικά οικιακά απόβλητα, υπολείμματα γεωργίας, αλιείας, πουλερικών, κτηνοτροφίας, δασοκομίας και συναφών βιομηχανιών (Σχήμα 4.1) [96,97]. Έτσι, ανάλογα με την προέλευσή της, χωρίζεται σε 5 βασικές κατηγορίες βιομάζας:

- Ξύλο από τη δασοκομία ή απόβλητα από δασικά προϊόντα, όπως ροκανίδια και πριονίδι.
- Ενεργειακές καλλιέργειες ή καλλιέργειες υψηλής απόδοσης που καλλιεργούνται ειδικά για ενεργειακές εφαρμογές.
- Γεωργικά υπολείμματα, όπως φλοιοί καλαμποκιού, κελύφη καρύδας και άχυρο.
- Απορρίμματα τροφίμων, ζωικά λίπη, υπολείμματα από την παραγωγή τροφίμων.
- Βιομηχανικά απόβλητα από μεταποιητικές και βιομηχανικές διεργασίες.

Τα απόβλητα βιομάζας είναι μια φυσική πηγή οργανικού άνθρακα, που αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, τέφρα, πρωτεΐνες και κάποια άλλα συστατικά. Λαμβάνοντας ως παράδειγμα τα απόβλητα φυτικής βιομάζας, μεταξύ των οποίων, η κυτταρίνη αντιπροσωπεύει το 30-60%, η ημικυτταρίνη 20-40%, η λιγνίνη 15-25% [98]. Η βιομάζα είναι μία ανανεώσιμη, φιλική προς το περιβάλλον, άφθονα διαθέσιμη και αβλαβής πηγή άνθρακα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ναυοϋλικών άνθρακα. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος των απορριμμάτων βιομάζας απορρίπτεται ή καίγεται, κάτι που δεν οδηγεί μόνο σε σπατάλη πόρων αλλά προκαλεί και ορισμένα περιβαλλοντικά προβλήματα που απειλούν την ανθρώπινη υγεία.



Σχήμα 4.1: Κύριες πηγές αποβλήτων βιομάζας

Πρόσφατα, έχουν γίνει κάποιες προσπάθειες να χρησιμοποιηθούν τα απόβλητα βιομάζας ως πρώτες ύλες στην παραγωγή τελειών άνθρακα. Στις επόμενες ενότητες, θα αναλυθούν οι μέθοδοι για τη σύνθεση τελειών άνθρακα από τα απόβλητα βιομάζας [99].

## 4.2 Κατηγορίες βιομάζας

Η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική πηγή ενέργειας και υλικών που προέρχεται από την ζωντανή ύλη του πλανήτη μας. Ανάλογα με την προέλευση και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της, η βιομάζα μπορεί να χωριστεί στις παρακάτω κατηγορίες.

- Η πρώτη κατηγορία βιομάζας είναι η φυτική βιομάζα, που περιλαμβάνει τα δέντρα, τα φυτά, και τα φύκη, που χρησιμοποιούνται στη παρούσα εργασία. Η φυτική βιομάζα είναι κύρια πηγή για την παραγωγή βιοενέργειας, όπως βιοντίζελ και βιοαέριο, καθώς και για την παραγωγή υλικών όπως ξύλο και ίνες.
- Η δεύτερη κατηγορία είναι η ζωική βιομάζα, που περιλαμβάνει τα ζώα. Η ζωική βιομάζα αποτελεί σημαντικό στοιχείο της αλυσίδας τροφής και συμβάλλει στη διατήρηση της βιοποικιλότητας.
- Τέλος, η τρίτη κατηγορία είναι η μικροβιακή βιομάζα, που αποτελείται από μικρόβια όπως βακτήρια και μύκητες. Αυτά τα μικρόβια παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανακύκλωση των οργανικών υλικών και στη διατήρηση της υγείας του εδάφους [100,101,102].

### 4.2.1 Βιομάζα από φύκη

Τα φύκη, ή μικροάλγη, αντιπροσωπεύουν μια εξαιρετικά παραγωγική πηγή βιομάζας λόγω των ταχέων ρυθμών ανάπτυξής τους και των ελάχιστων απαιτήσεων σε πόρους. Τα φύκη μπορούν να αναπτυχθούν έως και 30 φορές πιο γρήγορα από τα χερσαία φυτά και δεν απαιτούν γλυκό νερό, καλλιεργήσιμη γη ή χημικά λιπάσματα. Τα φύκη έχουν μια αξιοσημείωτη ικανότητα να πραγματοποιούν φωτοσύνθεση και κατά συνέπεια παράγουν οξυγόνο. Οι γρήγοροι ρυθμοί ανάπτυξής τους επιτρέπουν την αποτελεσματική δέσμευση άνθρακα, καθιστώντας την καλλιέργεια φυκιών μια αποτελεσματική μέθοδο για τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής. Η καλλιέργεια φυκιών παρέχει πρόσθετα οικολογικά οφέλη, όπως η δημιουργία οικοτόπων, η βελτιωμένη ποιότητα του νερού και η υποστήριξη της βιοποικιλότητας. Επιπλέον, η βιομάζα από φύκη χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοπολυμερών, προσφέροντας έναν βιώσιμο τρόπο αντιμετώπισης των ενεργειακών αναγκών και της περιβαλλοντικής προστασίας [103,104].

## 4.3 Εφαρμογές Βιομάζας

Ένας από τους σημαντικότερους τομείς όπου χρησιμοποιείται η βιομάζα είναι η παραγωγή βιοενέργειας. Η παραγωγή βιοαερίου από βιομάζα είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στην παραγωγή ενέργειας από



ορυκτά καύσιμα, με το πλεονέκτημα της μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η βιομάζα χρησιμοποιείται στην παραγωγή βιοπολυμερών και βιοπλαστικών, προσφέροντας μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική για τα πλαστικά και τα χημικά υλικά που παράγονται από ορυκτές πρώτες ύλες. Επιπλέον, η βιομάζα χρησιμοποιείται στην παραγωγή βιολογικών λιπασμάτων και χημικών ενώ προσφέρει επίσης τη δυνατότητα ανακύκλωσης των αγροτικών αποβλήτων. Οι εφαρμογές της βιομάζας στην ενέργεια, τη βιομηχανία και τη γεωργία αποτελούν σημαντικά βήματα προς την επίτευξη βιωσιμότερων πρακτικών και περιβαλλοντικά φιλικών λύσεων [105,106].

#### 4.3.1 Εφαρμογές βιομάζας από φύκη

Η βιομάζα από φύκη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως

- Βιοενέργεια. Τα φύκη μπορούν να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα, όπως αιθανόλη και βιοαέριο, μέσω διαφόρων διαδικασιών όπως η ζύμωση ή η αναερόβια χώνευση.
- Δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από την ατμόσφαιρα και στη συνέχεια, αποθήκευση στη βιομάζα τους, μετριάζοντας έτσι την υπερθέρμανση του πλανήτη.
- Τα υλικά με βάση τα φύκη, είναι βιοδιασπώμενα, ανανεώσιμα και έχουν χαμηλότερα ποσοστά άνθρακα, καταφέροντας έτσι τη μείωση των πλαστικών απορριμμάτων.

Για τους παραπάνω λόγους τα φύκη, αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη πηγή βιομάζας, με πολλά οφέλη [120,121,122,123].

## Κεφάλαιο 5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών

Ο χαρακτηρισμός των υλικών ασχολείται με την αναγνώριση και την περιγραφή των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών των υλικών. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού χωρίζονται συνήθως σε δύο βασικές κατηγορίες: μη καταστροφικές και καταστροφικές μέθοδοι [107].

### 5.1 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Κατά τη διάρκεια της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ, ακτίνες Χ διαπερνούν το δείγμα και διασκορπίζονται σε διάφορες γωνίες, αντικατοπτρίζοντας τη δομή του υλικού. Η ανάλυση των φασμάτων περίθλασης ακτίνων Χ μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την απόσταση μεταξύ των ατόμων στο δείγμα, τον τύπο των χημικών συνδέσεων, και την κρυσταλλική δομή.

Το προς ανάλυση δείγμα θα πρέπει προηγουμένως να έχει λειοτριβηθεί προκειμένου να υπάρχει ομοιομορφία των κόκκων και να μην δημιουργούνται ανακλάσεις λόγω ασυνέχειας της επιφάνειάς του.

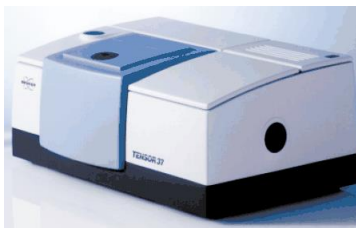
Το τελικό φάσμα XRD, το οποίο λαμβάνεται είναι ένα διάγραμμα με χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης, οι οποίες συγκρίνονται με τις αντίστοιχες κορυφές που συναντώνται στη βιβλιογραφία και έτσι ταυτοποιείται η κρυσταλλική δομή του υλικού. Οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης καθορίζονται από τις ατομικές θέσεις εντός των πλεγματικών επιπέδων. Κατά συνέπεια, το φάσμα XRD είναι το δακτυλικό αποτύπωμα των ατομικών διατάξεων σε ένα δεδομένο υλικό [108].



Σχήμα 5.1: Φασματόμετρο ακτίνων X

### 5.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (Ft-IR)

Όπως είναι γνωστό, το εύρος της περιοχής της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από  $12800\text{ cm}^{-1}$  έως τα  $10\text{ cm}^{-1}$ . Η περιοχή αυτή διακρίνεται στις επιμέρους φασματικές περιοχές υπέρυθρου: εγγύς υπέρυθρου ( $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), μέσου υπέρυθρου ( $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) και άπω υπέρυθρου ( $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μία μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής των μορίων. Το υπέρυθρο φάσμα είναι ένα μοριακό δονητικό φάσμα. Όταν τα μόρια του δείγματος εκτίθενται σε υπέρυθρη ακτινοβολία, απορροφούν επιλεκτικά την ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος που προκαλεί την αλλαγή της διπολικής ροπής τους. Κατά συνέπεια, τα επίπεδα δονητικής ενέργειας των μορίων μεταφέρονται από τη θεμελιώδη κατάσταση ενέργειας στη διεγερμένη κατάσταση. Η συχνότητα της κορυφής απορρόφησης καθορίζεται από το ενεργειακό κενό δόνησης, δηλαδή την ενέργεια που απαιτείται για να προκαλέσετε μια δόνηση σε μόρια κατά την εκτέλεση της φασματοσκοπίας. Ο αριθμός των κορυφών απορρόφησης σχετίζεται με τον αριθμό της ελευθερίας δόνησης του μορίου [109].



Σχήμα 5.2: Φασματόμετρο Ft-IR

#### 5.4 Φασματοσκοπία Μοριακής Απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης υπεριώδους-ορατού αποτελεί μια σημαντική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό και την ανάλυση χημικών ενώσεων και μορίων. Η τεχνική αυτή βασίζεται στο φαινόμενο της απορρόφησης του φωτός από μοριακές ή ατομικές ενώσεις σε διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, συνήθως στο υπεριώδες (UV) και ορατό (Vis) φάσμα. Οι αναλύσεις μοριακής απορρόφησης μπορούν να παράσχουν πληροφορίες σχετικά με τη δομή, την ποσότητα και την κινητικότητα των μορίων στο δείγμα. Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης UV-Vis βασίζεται στην αρχή ότι μόρια και άτομα απορροφούν ενέργεια από το φως σε συγκεκριμένες ενεργειακές περιοχές, προκαλώντας τη μετάβαση των ηλεκτρονικών τους καταστάσεων. Κατά τη διέλευση του φωτός μέσα από ένα δείγμα, το φάσμα της απορρόφησης περιέχει πληροφορίες σχετικά με τις δονήσεις, τις περιστροφές, τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις και τις συνολικές δομικές ιδιότητες των μορίων στο δείγμα.



Σχημα 5.3: Φασματόμετρο UV-Vis

#### 5.5 Φασματομετρία Μοριακής Φωταύγειας (PL)

Φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολία με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα). Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός βασίζονται στην ίδια αρχή. Μετατρέπουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της περιοχής του υπεριώδους (μη ορατή) σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού φωτός. Η αρχή της φασματομετρίας μοριακής φωταύγειας βασίζεται στο φαινόμενο της αλληλεπίδρασης του φωτόνιου με τα μόρια και των αλλαγών στην ενέργεια των μοριακών επιπέδων. Κατά τη διάρκεια της φασματομετρίας μοριακής φωταύγειας, μια πηγή φωτός προσπίπτει σε ένα δείγμα, και το φως που ανακλάται ή διασπάται από το δείγμα αναλύεται. Τα μόρια του δείγματος απορροφούν φωτόνια με συγκεκριμένες ενεργειακές τιμές που σχετίζονται με τις δονήσεις και τις περιστροφικές καταστάσεις τους. Η ανάλυση των μετρήσεων

φασματομετρίας μοριακής φωταύγειας παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση, τη δομή, την κίνηση και την αντίδραση των μορίων στο δείγμα [111,112].

## 5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια προηγμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση και τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας δειγμάτων με μεγάλη ανάλυση. Η αρχή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης βασίζεται στον έλεγχο του ροής ηλεκτρονίων πάνω από την επιφάνεια του δείγματος, καθώς και στην ανάλυση των ηλεκτρονίων που επιστρέφουν από την επιφάνεια. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, παράγεται μία ροή υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων, τα οποία σαρώνουν την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα, παράγονται διαφορές στην ροή των ηλεκτρονίων. Αυτές οι διαφορές χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την παρατήρηση δειγμάτων σε πολύ υψηλή ανάλυση και παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία, τη δομή και τη σύνθεση των υλικών [113,114].

## 5.7 Κυκλική Βολταμετρία (CV)

Η βολταμετρία είναι μια ηλεκτροαναλυτική τεχνική που ανακαλύπτει πληροφορίες σχετικά με ένα χημικό είδος ή αναλύτη μέσω της παρακολούθησης των ηλεκτρικών ρευμάτων που προκύπτουν από τη μεταβολή ενός εφαρμοζόμενου δυναμικού. Αυτό περιλαμβάνει τη μέτρηση της πιθανής τάσης (V) που εφαρμόζεται και του χρόνου (t) ως ανεξάρτητων μεταβλητών, ενώ η τρέχουσα (A) αποτελεί την εξαρτώμενη μεταβλητή.

Ανάμεσα στις ποτενσιοδυναμικές τεχνικές, οι οποίες ανήκουν στην ομάδα των αναλυτικών χημικών τεχνικών και βασίζονται στη μέτρηση των ηλεκτροχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ επιπέδων φόρτισης και διαφορών δυναμικού που προκύπτουν κατά τη διάρκεια αυτών των αλληλεπιδράσεων, η κυκλική βολταμετρία έχει κυρία θέση στη μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται είτε σε σταθερά ηλεκτρόδια, όπως υγρό μέταλλο (μεταλλική σταγόνα Hg), έλασμα ή σύρμα μετάλλου, ίνες άνθρακα και άλλα, είτε σε περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση (cyclic linear sweep voltametry), είναι ότι, εκτός από τη γρήγορη λήψη δεδομένων, παρέχει ποιοτικά και ημιποσοτικά χαρακτηριστικά.

Θα μπορούσε κανείς να πει ότι παρόλο που η κυκλική βολταμετρία δεν ανήκει στις αναλυτικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, παρόλα αυτά, αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί κανείς να διαπιστώσει:

- την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού
- την αντιστρεπτότητα ή μη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης
- τη διεξαγωγή της σε ένα ή περισσότερα στάδια
- την πιθανή παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων

- αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης
- αν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης
- αν η ηλεκτροχημική αντίδραση συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις

Για τους παραπάνω λόγους, η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την καταλληλότερη ηλεκτροχημική τεχνική για τη μελέτη πολύπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με οπτικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [115,116,117].

## Κεφάλαιο 6. Πειραματική πορεία

### 6.1 Προετοιμασία βιομάζας

#### I. Καθαρισμός βιομάζας

- Φύλλα από φύκη συλλέχθηκαν και στη συνέχεια καθαρίστηκαν πολλές φορές με νερό βρύσης.
- Πλύση των φύλλων φύκη με απιονισμένο νερό με ταυτόχρονη ανάδευση για μια ώρα.
- Πλύση με απιονισμένο νερό με ταυτόχρονη ανάδευση για 24 ώρες, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1: Πλύση βιομάζας

#### II. Ξήρανση βιομάζας.

Μετά από τις πλύσεις, η βιομάζα τοποθετήθηκε σε κάψα από πορσελάνη και αφέθηκε στο πυριατήριο στους 60°C για 4 μέρες, ώστε να ξηρανθεί, όπως φαίνεται στην σχήμα 6.2.



Σχήμα 6.2: Ξηραμένη βιομάζα

### III. Άλεση βιομάζας και αποθήκευση

Μετά το πέρας των 4 ημερών και αφού παρατηρήθηκε πως δεν υπήρχε επιπλέον υγρασία, η βιομάζα αλέστηκε και αποθηκεύτηκε σε μορφή σκόνης.



Σχήμα 6.3: Αλεσμένη βιομάζα

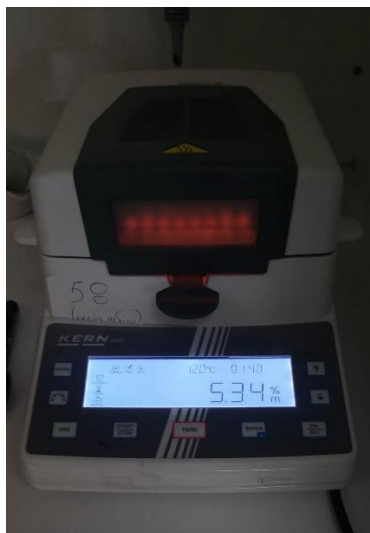


Σχήμα 6.4: Αποθηκευμένη βιομάζα

## 6.2 Προσδιορισμός σύστασης βιομάζας

### I. Μέτρηση υγρασίας με moisture analyzer DAB

Τοποθετήθηκαν αρχικά 1,02g της αλεσμένης βιομάζας στο Moisture Analyzer και μετρήθηκε υγρασία 12.24%. Στη συνέχεια η βιομάζα αφέθηκε στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών μετρήθηκε ξανά η υγρασία, η οποία μειώθηκε κατά 50% (6,12%)



Σχήμα 6.5: Moisture analyzer

## II. Μέτρηση ελαίων

Η βιομάζα τοποθετήθηκε σε χαρτούσα και πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση των ελαίων με χρήση της διάταξης Soxhlet. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε, ήταν πετρελαϊκός αιθέρας. Στη συνέχεια ακολούθησε απομάκρυνση διαλύτη. Αυτό επετεύχθη με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα. Μετά το πέρας της ανάλυσης, παρατηρήθηκε μηδενική ποσότητα ελαίων στη βιομάζα.



Σχήμα 6.6: Διάταξη Soxhlet



Σχήμα 6.7: Περιστροφικός εξατμιστήρας



### III. Προσδιορισμός ολικών υδατοδιαλυτών στερεών (WS)

Αρχικά αναμίχθηκαν 100 mL H<sub>2</sub>O με 2.5g βιομάζας και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για μία ώρα στους 50°C. Μετά το πέρας της ανάδευσης, ακολούθησε διήθηση υπό κενό, όσο το διάλυμα ήταν ακόμα ζεστό. Έπειτα το ίζημα αφέθηκε για ξήρανση στους 105°C για 24 ώρες. Τέλος, μετά το πέρας των 24 ωρών γίνεται ζύγιση του διηθήματος και σύγκριση με την αρχική ποσότητα βιομάζας. Η διαφορά μάζας αντιστοιχεί στην ποσότητα των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών.

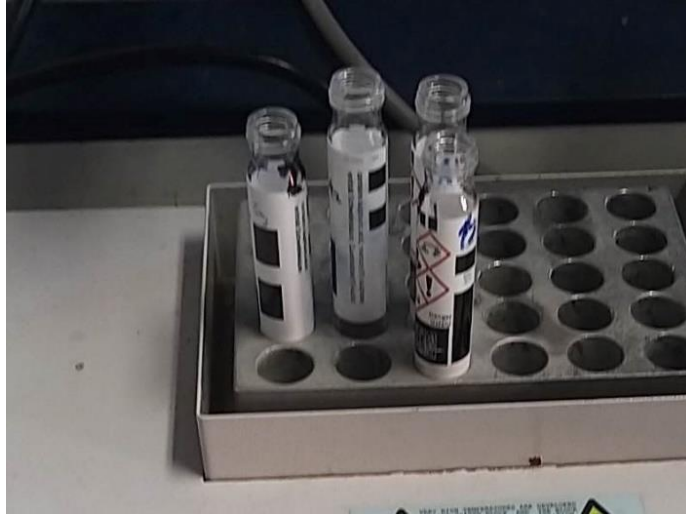
### IV. Προσδιορισμός κυτταρίνης (Cell)

Αρχικά λαμβάνονται 300mg από το δείγμα που προέκυψε από το παραπάνω βήμα. Τοποθετούνται σε ένα φιαλίδιο και προστίθενται σε αυτό 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% w/w. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο με το διάλυμα τοποθετείται σε υδατόλουτρο για 1 ώρα, με θερμοκρασία 30°C και ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm. Μετά το πέρας της 1 ώρας, στο φιαλίδιο προστέθηκαν 84 mL απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκαν στον αποστειρωτή για μία ώρα στους 121°C. Η παραπάνω διαδικασία εκτελέστηκε για 3 δείγματα. Στη συνέχεια, τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και τα διηθήματα (Δ) αποθηκεύονται σε falcon tubes και τα στερεά (Σ) σε κάψες.

Από τα διηθήματα Δ λαμβάνονται 20 mL από το καθένα και γίνεται εξουδετέρωση με CaCO<sub>3</sub>, ώστε το pH να είναι 5 με 6. Τα διηθήματα αφήνονται σε ηρεμία και μετά από φυγοκέντρηση συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό. Από το υπερκείμενο, αφού αραιωθεί λαμβάνονται 0.1 mL αυτού σε φιαλίδιο και σε αυτό προστίθενται 2 mL αντιδραστικού σακχάρου. Έπειτα τα φιαλίδια τοποθετούνται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37°C για 10 λεπτά. Τέλος πραγματοποιείται φωτομέτρηση σε μήκος κύματος λ=510nm και μέσω των απορροφήσεων μετράμε τη γλυκόζη με τη μέθοδο GOD/PAP.



Σχήμα 6.8: Φιαλίδιο του υπερκείμενου, με αντιδραστικό σάκχαρο (αριστερά) και φιαλίδιο υπερκείμενου χωρίς αντιδραστικό σάκχαρο (δεξιά)



Σχήμα 6.9: Υδατόλουτρο σε T = 37°C

#### V. Προσδιορισμός ημικυτταρίνης

Από το υπερκείμενο υγρό Δ που προέκυψε πριν την εξουδετέρωση με  $\text{CaCO}_3$  κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης χρησιμοποιούνται 0.5 mL δείγματος. Στη συνέχεια προστίθενται σε αυτό 0.5 mL αντιδραστηρίου DNS (Dinitrosalicylic Acid) και τα δείγματα αφήνονται σε βραστό νερό για 5 λεπτά. Μετά το πέρας των 5 λεπτών προστίθενται 4 mL νερό και ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος  $\lambda = 540 \text{ nm}$  όπου μέσω αυτής προσδιορίζεται η ημικυτταρίνη.

#### IV. Προσδιορισμός Λιγνίνης

##### ➤ Μη διαλυτή λιγνίνη.

Αρχικά τα στερεά που αποθηκεύτηκαν σε κάψες, κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο για 24 ώρες, στους  $105^\circ\text{C}$ . Μετά τις 24 ώρες, αφαιρούνται τα δείγματα από το πυριαντήριο και αφήνονται να κρυώσουν εντός ξηραντήρα για 15 λεπτά. Έπειτα, οι κάψες με το υλικό τοποθετούνται στον φούρνο για 24 ώρες, στους  $575^\circ\text{C}$ . Τέλος, οι κάψες αφαιρέθηκαν προσεκτικά από το φούρνο και τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα για άλλα 15 λεπτά. Οι κάψες ζυγίζονται ξανά και από τη διαφορά των δύο μαζών, προκύπτει η τιμή της μη διαλυτής λιγνίνης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

$$\% \text{ Μη διαλυτή λιγνίνη} = \left( \frac{m_{105} - m_{575}}{\text{initial solid}} \right) * 100$$

Όπου:

$m_{575}$ : Η μάζα του διαλύματος που βγήκε από το φούρνο στους 575°C

$m_{105}$ : Η μάζα του διαλύματος που βγήκε από το φούρνο στους 105°C

Initial solid: Η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

➤ Διαλυτή λιγνίνη.

Από το υπερκείμενο υγρό Δ, κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 50 mL από το κάθε δείγμα και τοποθετούνται σε φιάλη. Έπειτα μετράται η απορρόφηση του δείγματος σε μήκος κύματος  $\lambda=320$  nm σε φασματόμετρο UV-Vis. Η απορρόφηση πρέπει να είναι ανάμεσα στις τιμές 0,7 – 1. Σε περίπτωση που η απορρόφηση ξεπερνά την τιμή 1, γίνεται αραιώση του δείγματος με απιονισμένο νερό. Τέλος, η τιμή της διαλυτής λιγνίνης προκύπτει από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Λιγνίνη} \left( \% \frac{w}{w} \right) = \left( \frac{ABS_{mean} * D * 0.08673}{\epsilon * initial\ solid * Pathlength} \right) * 100$$

Όπου:

$ABS_{mean}$ : Ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί

86.73 (mL): Η προκαθορισμένη τιμή συνολικού όγκου

Initial solid (g): Η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

Pathlength (cm): Το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας – μήκος κυψελίδας (1cm)

E: Σταθερά που εξαρτάται από το είδος τη πρώτης ύλης και το μήκος κύματος της φωτομέτρησης ( $\epsilon=30$  L/(g\*cm) για οργανική ύλη στα 320 nm)

## 6.3 Απομόνωση κυτταρίνης, λιγνίνης και σύνθεση CDs από βιομάζα

### 6.3.1 Απομόνωση κυτταρίνης και λιγνίνης από βιομάζα

Αρχικά πραγματοποιήθηκε κατάλληλη προετοιμασία της βιομάζας. Σε 1,0105g ξερής βιομάζας, προστέθηκαν 75 mL απιονισμένου νερού και 4.5435g, 6% w/w NaOH. Ακολούθησε ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα για 90 λεπτά στους 60°C και μετά το πέρας των 90 λεπτών πραγματοποιήθηκε διήθηση εν θερμώ υπό κενό. Έπειτα αφού συλλέχτηκε το στερεό έγινε πλύση του με απιονισμένο νερό σε διηθητικό χαρτί.



Σχήμα 6.10: Διήθηση υπό κενό και συλλογή στερεού

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με 10 mL διαλύματος οξικού οξέως 50% v/v, με τη βοήθεια ακίδας υπερήχων για 1 ώρα, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.11. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό και πλύση της βιομάζας (ίζημα) με οξικό οξύ και απιονισμένο νερό. Τέλος, συλλέγεται το διήθημα και αποθηκεύεται σε γυάλινα φιαλίδια.



Σχήμα 6.11: Εκχύλιση σε ακίδα υπερήχων

Στη συνέχεια, το διήθημα τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, παραλήφθηκε στερεό ίζημα (LCF) μάζας  $m = 0.3444\text{g}$ . Το στερεό αυτό τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο και αφέθηκε στο πυριαντήριο στους  $60^\circ\text{C}$  για να απομακρυνθεί η υγρασία. Αφού τα φιαλίδια αφέθηκαν για 4 μέρες στο πυριαντήριο, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία, το στερεό κονιορτοποιήθηκε στο γουδί, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.12.



Σχήμα 6.12: Στερεό μετά την κονιορτοποίηση.

### 6.3.2 Σύνθεση CDs από βιομάζα

Το προϊόν της απομόνωσης LCF, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση CDs μέσω υδροθερμικής κατεργασίας. Διαφορετικές ποσότητες LCF (10mg, 20 mg και 50mg) αναμίχθηκαν με 10 mL υπερκάθαρου νερού και τοποθετήθηκαν σε Teflon αυτόκλειστο, το οποίο τοποθετήθηκε στο πυριατήριο στους 200°C για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών, ακολουθεί φυγοκέντρηση του προϊόντος της σύνθεσης για 20 λεπτά στις 6000 rpm και απλή διήθηση, όπου παρατηρείται διαχωρισμός αρκετής ποσότητας στερεού. Τέλος, συλλέγεται το διήθημα (LCF-CDs) και αποθηκεύεται σε γυάλινο μπουκάλι.

### 6.4 Σύνθεση GO από βιομάζα

#### 6.4.1 Πυρόλυση βιομάζας σε φούρνο.

Τρεις κάψες συμπληρώθηκαν με ξερή βιομάζα, από το βήμα B.1.1 και πραγματοποιήθηκε πυρόλυση σε οριζόντιο φούρνο, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.13, με συνεχή ροή αργού, σε θερμοκρασία 800°C, για 3 ώρες, με σκοπό τη σύνθεση γραφίτη ή γραφιτικού υλικού που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση του GO.



Σχήμα 6.13: Κάψες με βιομάζα, πριν την πυρόλυση.



Σχήμα 6.14: Οριζόντιος φούρνος που πραγματοποιήθηκε πυρόλυση της βιομάζας

Μετά το πέρας των 3 ωρών, ο φούρνος αφέθηκε να κρυώσει για 1 ώρα, με συνεχή ροή αργού. Οι κάψες, αφήνονται εκτός του φούρνου να κρυώσουν και μετράται ξανά η μάζα τους.



Σχήμα 6.15: Κάψες με βιομάζα μετά την πυρόλυση.

Οι μεταβολές της μάζας των καψών, οι οποίες αποτελούνταν από βιομάζα, πριν και μετά την πυρόλυση, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 6.1.

	Αρχική Μάζα	Πριν τη πυρόλυση	Μετά την πυρόλυση
Κάψα 1	9.3841g	10.2232g	9.6410g
Κάψα 2	14.0419g	14.7600g	14.2112g
Κάψα 3	9.4131g	10.2252g	9.6364g

Πίνακας 6.1: Μεταβολές της μάζας πριν και μετά την πυρόλυση.

Τέλος, το υλικό που συλλέχτηκε λειοτριβείται στο γουδί (Σχήμα 6.16) και αποθηκεύεται σε γυάλινο δοχείο (BS-800) αρχικής μάζας 26.9035g. Μετά τη προσθήκη της πυρολυμένης βιομάζας η τελική μάζα είναι 27.5629g. Οπότε, η καθαρή ποσότητα πυρολυμένης βιομάζας που αποθηκεύτηκε, είναι 0.6594g.



Σχήμα 6.16: Γραφίτης μετά την λειοτρίβηση.



#### 6.4.2 Σύνθεση GO από BS-800.

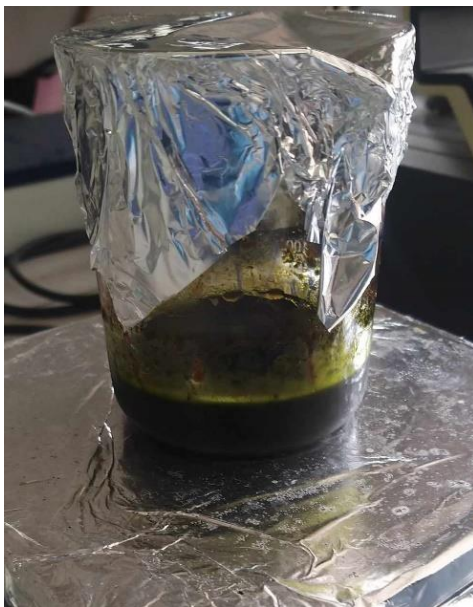
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε σύνθεση οξειδίου του γραφενίου (GO) με παραλλαγή της μεθόδου του Hummers. Αρχικά, ετοιμάστηκε το κρύο λουτρό (θερμοκρασία κοντά στους 0°C), το οποίο επιτυγχάνεται με τη χρήση πάγου. Στη συνέχεια, 0.5006g πυρολυμένης βιομάζας (BS-800) αναμείχθηκαν με 0.3752g  $\text{NaNO}_3$  και 40 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και τοποθετήθηκαν στο κρύο λουτρό υπό έντονη ανάδευση για 1 ώρα (όπως φαίνεται στην εικόνα 30). Κατά τη διάρκεια της 1 ώρας προστέθηκαν με αργό ρυθμό 2.2504g  $\text{KMnO}_4$ , με σκοπό η θερμοκρασία του διαλύματος να μην ξεπεράσει τους 10°C.



Σχήμα 6.18: Διάταξη παραλλαγής της μεθόδου του Hummers.

Μετά το πέρας της 1 ώρας, αφού προστέθηκαν και τα 2.2504g  $\text{KMnO}_4$ , το διάλυμα αναδεύεται για ακόμα 2 ώρες, με τη θερμοκρασία του διαλύματος να παραμένει κάτω από 10°C.

Μετά το πέρας των 2 ωρών, το διάλυμα αφαιρείται από το κρύο λουτρό και παρατηρείται η αλλαγή του χρώματος του από μαύρο σε πράσινο. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε για 5 ημέρες υπό έντονη ανάδευση, με σκοπό την εξασφάλιση της πλήρους οξείδωσης της πυρολυμένης βιομάζας (Σχήμα 6.19).



Σχήμα 6.19: Προετοιμασία διαλύματος, για ανάδευση πέντε ημερών.

Ακολούθως, προστέθηκαν στο διάλυμα 70 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5% w/w, με ταυτόχρονη έντονη ανάδευση και το διάλυμα θερμάνθηκε στους 75-80°C για 1 ώρα. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος έπεσε στους 60°C προστέθηκαν 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% w/w και συνεχίστηκε η ανάδευση για ακόμα 2 ώρες.

Μετά την πλήρη οξείδωση της πυρολυμένης βιομάζας, ακολουθεί ο καθαρισμός του προϊόντος από προσμίξεις. Έτσι, για την εξασφάλιση της αφαίρεσης του  $\text{KMnO}_4$ , καθώς και άλλων παραπροϊόντων, προετοιμάστηκε διάλυμα (Δ1) που περιείχε

- 579 mL απιονισμένου νερού
- 10.2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 6.9 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Το διάλυμα αυτό προστέθηκε στην οξειδωμένη πυρολυμένη βιομάζα κατά δόσεις. Έπειτα, το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.20 και μετά ακολουθεί φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στις 4000 στροφές, με σκοπό το διαχωρισμό στερεού/υγρού. Στη συνέχεια, γίνεται απόχυση του υπερκείμενου υγρού και προσθήκη νέας ποσότητας (Δ1) για να συνεχίσει ο καθαρισμός του προϊόντος. Η διαδικασία αυτή έγινε συνολικά 6 φορές, ώστε να χρησιμοποιηθεί όλο το διάλυμα.



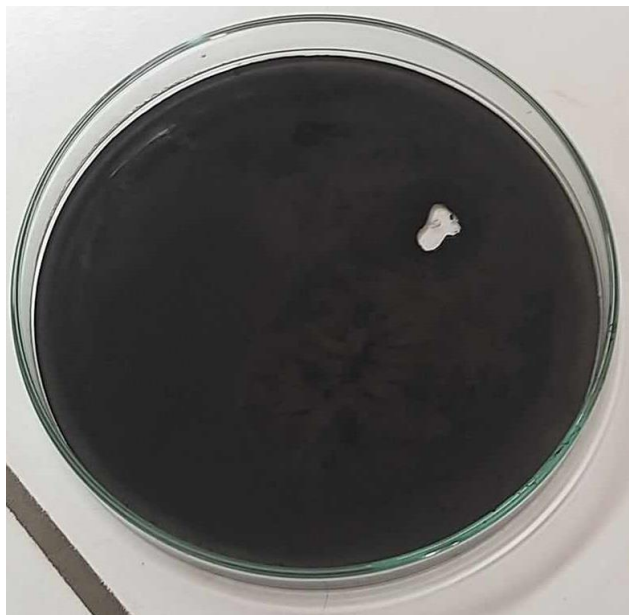
Σχήμα 6.20: Δειγματοφορείς με GO στο λουτρό υπερήχων.

Αφού τέλειωσαν οι φυγοκεντρήσεις, συνεχίστηκε ο καθαρισμός του προϊόντος με άλλο διάλυμα (Δ2) που περιείχε

- 279.6 mL απιονισμένου νερού
- 20.4 mL HCl

Το διάλυμα αυτό προστέθηκε στο στερεό προϊόν από το προηγούμενο βήμα και ακολούθησαν 3 φυγοκεντρήσεις στις 4000 στροφές, για 10 λεπτά η κάθε μία, παρόμοια με το προηγούμενο βήμα, ώστε να χρησιμοποιηθεί όλο το διάλυμα.

Ακολούθησαν εκπλύσεις του στερεού προϊόντος με υπερκάθαρο νερό, η κάθε μία στις 6000 στροφές για 10 λεπτά, ώστε το pH να είναι ουδέτερο και στη συνέχεια έγινε έκπλυση με ακετόνη, στις 4000 στροφές για 10 λεπτά. Τέλος, το στερεό προϊόν απλώνεται σε petri dish, με σκοπό να εξατμιστεί η ακετόνη, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.21.



Σχήμα 6.21: Petri dish με GO αφού εξατμίστηκε η ακετόνη.

Αφού απομακρύνθηκε η ακετόνη, το υλικό μαζεύτηκε σε γυάλινο μπουκαλάκι αρχικής μάζας 26.1040g. Μετά την αποθήκευση, το μπουκαλάκι είχε τελική μάζα 26.2389g, οπότε η μάζα του υλικού, είναι GO-BS-800 = 0.1349g.

### 6.5 Σύνθεση νανοϋβριδικού GO/CDs

Τα διαλύματα CDs από βιομάζα (LCF-CDs-10, LCF-CDs-20 και LCF-CDs-50) ξηράνθηκαν με σκοπό τη λήψη ποσότητας στερεών CDs και τη δημιουργία διαλυμάτων CDs γνωστής συγκέντρωσης. Η λήψη στερεών CDs έγινε με τη βοήθεια ψυχρής ξήρανσης ή ξήρανσης υπό κατάψυξη (freeze drying). Για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα LCF-CDs-50 λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας του.

Έτσι, μετά την ξήρανση υπό κατάψυξη λήφθηκε ποσότητα 0.0416g ή 41.6mg από LCF-CDs-50. Επομένως, από 50mg LCF συντέθηκαν 41.6mg LCF-CDs-50, δηλαδή παρατηρείται απόδοση σύνθεσης 83.2%. Στη συνέχεια, προστίθενται 20.8 mL υπερκάθαρου νερού στη ποσότητα των ξηρών CDs, με σκοπό να παρασκευαστεί διάλυμα με συγκέντρωση 2 mg/mL. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται για 3 συνθέσεις νανοϋβριδικών υλικών GO/CDs.

#### ➤ Πρώτη σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/CDs

Σε 15 mL υπερκάθαρου νερού προστέθηκαν 5 mL από το διάλυμα CDs του προηγούμενου βήματος και 60 mg GO-BS-800. Το υβριδικό διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων (40 KHz) για 30 λεπτά και στη συνέχεια στο αυτόκλειστο σε θερμοκρασία 140°C για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών ανοίγεται το αυτόκλειστο και ακολουθεί φυγοκέντρωση για 20

λεπτά στις 6000 στροφές. Τέλος, το στερεό φυλάσσεται σε petri dish με σκοπό τη ξήρανσή του σε θερμοκρασία δωματίου.

➤ Δεύτερη σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/CDs

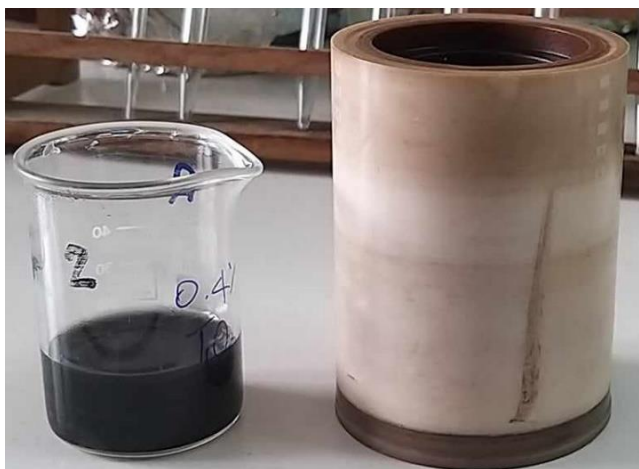
Σε 15 mL υπερκάθαρου νερού προστέθηκαν 2.5 mL από το διάλυμα CDs του προηγούμενου βήματος και 60 mg GO-BS-800. Το υβριδικό διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων (40 KHz) για 30 λεπτά και στη συνέχεια στο αυτόκλειστο σε θερμοκρασία 140°C για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών ανοίγεται το αυτόκλειστο και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 20 λεπτά στις 6000 στροφές. Τέλος, το στερεό φυλάσσεται σε petri dish με σκοπό τη ξήρανσή του σε θερμοκρασία δωματίου.

➤ Τρίτη σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/CDs

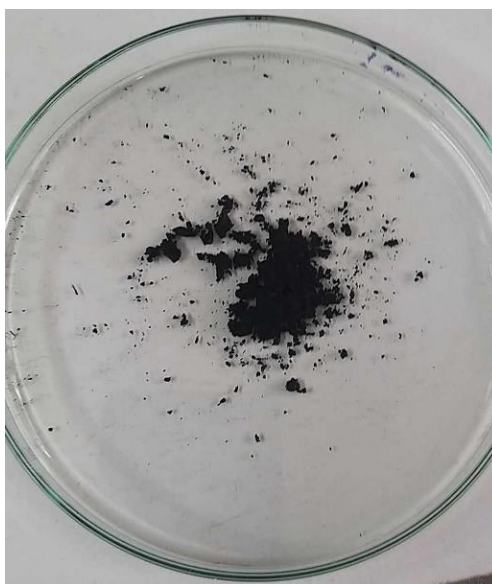
Σε 15 mL υπερκάθαρου νερού προστέθηκαν 10 mL από το διάλυμα CDs του προηγούμενου βήματος και 60 mg GO-BS-800. Το υβριδικό διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων (40 KHz) για 30 λεπτά και στη συνέχεια στο αυτόκλειστο σε θερμοκρασία 140°C για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών ανοίγεται το αυτόκλειστο και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 20 λεπτά στις 6000 στροφές. Τέλος, το στερεό φυλάσσεται σε petri dish με σκοπό τη ξήρανσή του σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 6.22: Δείγμα CDs μετά το freeze drying



Σχήμα 6.23: Προετοιμασία σύνθεσης νανοϋβριδικού GO/CDs σε αυτόκλειστο.



Σχήμα 6.24: Νανοϋβριδικό GO/CDs μετά από ξήρανση σε Petri Dish.

### 6.6 Κατασκευή ηλεκτροδίων από νανοϋβριδικό GO/CDs.

Για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας με βάση τα νανοϋβριδικά GO/CDs που συντέθηκαν, βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (κορεσμένο KCl). Πριν από κάθε μέτρηση, το διάλυμα καθαριζόταν με αργό υψηλής καθαρότητας προκειμένου να εξαλειφθεί οποιαδήποτε παρεμβολή από το οξυγόνο. Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων, ως υπόστρωμα εφαρμόστηκε μια πλάκα πλατίνας με γεωμετρική επιφάνεια  $1 \text{ cm}^2$ . Η πλάκα πλατίνας αρχικά καλύφθηκε πλήρως με προστατευτική επίστρωση βερνικίου και στη συνέχεια διακοσμήθηκε με το κάθε νανοϋβριδικό υλικό GO/CDs ξεχωριστά. Μόλις τα

ηλεκτρόδια με βάση το GO/CDs στέγνωσαν (μετά από δώδεκα ώρες), εφαρμόστηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

## 6.7 Χαρακτηρισμός συντεθειμένων υλικών

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η δομή και η μορφολογία των συντεθειμένων υλικών με χρήση φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X, φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier, φασματοσκοπίας μοριακής απορρόφησης υπεριώδους-ορατού, φασματοσκοπίας μοριακής φωταύγειας, ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης και κυκλικής βολταμετρίας.

### 6.7.1 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των νανοϋβριδικών υλικών GO/CDs-1, GO/CDs-2, GO/CDs-3, της οξειδωμένης πυρολυμένης βιομάζας GO-BS-800, της πυρολυμένης βιομάζας BS-800 και της απομονωμένης κυτταρίνης/λιγνίνης από τη βιομάζα LCF. Οι μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια του περιθλασιμέτρου ακτίνων X Bruker D8 Advance και έλαβαν χώρα σε εύρος γωνία  $2\theta$  από  $9^\circ$  έως  $80^\circ$ .

### 6.7.2 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της δομής και των λειτουργικών ομάδων των νανοϋβριδικών υλικών GO/CDs-1, GO/CDs-2, GO/CDs-3, της οξειδωμένης πυρολυμένης βιομάζας GO-BS-800, της πυρολυμένης βιομάζας BS-800, της απομονωμένης κυτταρίνης/λιγνίνης από τη βιομάζα LCF και των τελειών άνθρακα. Τα δείγματα των τελειών άνθρακα (LCF-CDs-10, LCF-CDs-20 και LCF-CDs-50) που βρίσκονται υπό τη μορφή διαλύματος, τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο στους  $60^\circ\text{C}$ , με σκοπό να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να παραλειφθούν σε στερεά μορφή. Για τη λήψη των μετρήσεων κατασκευάστηκε κατάλληλο δισκίο, το οποίο αποτελείται από μικρή ποσότητα του κάθε δείγματος και 300mg σκόνης KBr. Οι μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια του φασματόμετρου FT-IR Jasco 4200 σε εύρος κυματιζών από  $400\text{ cm}^{-1}$  μέχρι  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.7.3 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης UV-Vis

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της απορρόφησης που εμφανίζουν τα διαλύματα των CDs (LCF-CDs-10, LCF-CDs-20 και LCF-CDs-50) στο υπεριώδες/ορατό φως. Οι μετρήσεις λήφθηκαν με τη βοήθεια ενός Varian Cary UV-Vis spectrophotometer και σε εύρος μήκους κύματος από 190 nm έως 900 nm.

#### 6.7.4 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία μοριακής φωτοφωταύγειας (PL)

Η φασματοσκοπία μοριακής φωτοφωταύγειας χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των οπτικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων των CDs (LCF-CDs-10, LCF-CDs-20 και LCF-CDs-50). Με βάση τις απορροφήσεις που προέκυψαν από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας μοριακής απορρόφησης UV-Vis, έγιναν διεγέρσεις στα συγκεκριμένα μήκη κύματος στο όργανο μέτρησης PL και λήφθηκαν τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής. Επιπλέον, σύμφωνα με τα μήκη κύματος μέγιστης εκπομπής για κάθε δείγμα, έγινε λήψη φασμάτων διέγερσης για τις τιμές μέγιστης εκπομπής. Τα φάσματα λήφθηκαν με τη βοήθεια φασματομέτρου Perkin Elmer-LS 45.

#### 6.7.5 Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και της δομής των δειγμάτων των νανοϋβριδικών υλικών GO/CDs-1, GO/CDs-2 και GO/CDs-3, αλλά και του GO-BS-800. Για τις λήψεις των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FEI/Philips (Model XL30 ESEM). Οι λήψεις των εικόνων έγιναν με την τάση επιτάχυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων στα 10 kV.

#### 6.7.6 Χαρακτηρισμός με κυκλική βολταμετρία (CV)

Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν από τα νανοϋβριδικά υλικά GO/CDs-1, GO/CDs-2, GO/CDs-3 και της οξειδωμένης πυρολυμένης βιομάζας GO-BS-800. Οι μετρήσεις έγιναν σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα (1.0 M KCl) όγκου 20 mL, στο οποίο προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες διαλύματος ιόντων  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Πιο συγκεκριμένα, στα 20 mL 1.0 M KCl, προστέθηκαν 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL και 10 mL διαλύματος  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Έτσι, οι τελικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων σε  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  είναι 0.091 mM, 0.167 mM, 0.231 mM, 0.286 mM και 0.333 mM, αντίστοιχα. Η λήψη των διαγραμμάτων έγινε για εύρος δυναμικού από 0.0 V έως +0.8 V (vs. Ag/Ag/Cl) με ταχύτητα σάρωσης  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Η καταγραφή των μετρήσεων έγινε με τη βοήθεια της ηλεκτροχημικής μονάδας Zahner/IM6/6EX, ενώ η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με κατάλληλο λογισμικό.



## Κεφάλαιο 7. Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αρχικά τα αποτελέσματα του προσδιορισμού σύστασης της βιομάζας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των νανοϋβριδικών υλικών τελειών άνθρακα και οξειδίου του γραφενίου και των παρασκευασθέντων νανοϋβριδικών υλικών από αυτά, μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ, φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier, φασματοσκοπίας μοριακή απορρόφησης UV-Vis, φασματοσκοπίας μοριακής φωτοφωταύγεια PL, κυκλικής βολταμετρίας καθώς και εικόνων ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης SEM.

### 7.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της σύστασης της βιομάζας

Τα φύκη αποτελούνται από τα ολικά στερεά (Total Solids, TS) και από υγρασία (moisture). Τα ολικά στερεά αποτελούν το 93.88% των φυκιών, ενώ το υπόλοιπο 6.12% είναι υγρασία. Από το 93.33%, που είναι τα ολικά στερεά, το 91.22% αυτών είναι τα πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS) και το 8.77% είναι τέφρα (Ash) από τις ανόργανες ενώσεις των φυκιών. Τα υδατοδιαλυτά (Water Soluble, WS) αποτελούν το 4.05%, ενώ τα έλαια μετρήθηκαν ελάχιστα, 0.04%.

Πτητικά Στερεά (VS), Στάχτη (ASH)		Ολικά Στερεά (TS), Υγρασία (MOIS)		Υδατοδιαλυτά (WS)	
VS (%)	ASH(%)	TS (%)	MOIS (%)	WS %	WS with oils %
		93.88%	6.12%		
91.10	8.90	Έλαια (OILS)		4.83	4.83
91.24	8.76	Καθαρά λάδια		3.70	3.70
91.33	8.66		OIL (%)	3.62	3.62
<b>91.22%</b>	<b>8.77%</b>		<b>0.04%</b>	<b>4.05%</b>	<b>4.05%</b>

Σχήμα 7.1: Τιμές VS, Ash, TS, moisture και WS.

Επιπρόσθετα μετρήθηκαν οι τιμές της κυτταρίνης (Cellulose, Cell), της ημικυτταρίνης (Hemicellulose, Hcell) και της λιγνίνης, διαλυτής και μη διαλυτής (Lignin Soluble, ASL και Lignin Insoluble, AIL), όπως φαίνεται στο σχήμα 7.2.

Cellulose (CELL)														
ABS (510 nm)	Blank	Dilution	(ABSdil - ABSblank)*D	Glucose (mg/mL)	Final Volume (mL)	Initial solid (g)	Total gluc (g)	Total gluc %	Corrected total gluc %	Total starch gluc %	Cell gluc (= total gluc - starch gluc) %	Cellulose of initial solid %	Cellulose of TS %	Cellulose with oils %
0.118	0.023	15	1.425	0.91214	86.73	0.3007	0.07911	26.31	29.33	0.09	29.24	26.31	25.04	25.03
0.123	0.023	15	1.5	0.96015	86.73	0.3006	0.08327	27.70	30.88	0.09	30.79	27.71	26.69	26.68
0.12	0.023	15	1.455	0.93135	86.73	0.3	0.08078	26.93	30.02	0.09	29.93	26.93	25.96	25.95
													<b>25.90%</b>	<b>25.89%</b>
													<b>0.82</b>	<b>0.82</b>
Hemicellulose (HCELL)														
ABS (540nm)	Blank	Dilution	(ABSdil - ABSblank)*D	ABS (540nm) from Glucose	ABS (540nm) from xylose	Xylose mg/mL	Initial solid (g)	Final volume (mL)	Corrected total xylose (mg/mL)	Hemicellulose of initial solid %	Hemicellulose of TS %	Hemicellulose with oils %		
0.12	0.04	15	1.2	0.67216	0.52784	0.76537	0.3007	86.73	0.88997	22.59	21.50	21.49		
0.116	0.04	15	1.14	0.70753	0.43247	0.62707	0.3006	87.73	0.72916	18.73	18.03	18.03		
0.108	0.04	15	1.02	0.68631	0.33369	0.48385	0.3	88.73	0.56262	14.64	14.11	14.11		
											<b>19.77%</b>	<b>19.76%</b>		
											<b>3.69</b>	<b>3.69</b>		
Soluble (ASL)							Insoluble (AIL)							
ABS	Dilution	Volume, l	$\epsilon$ , l/g*cm	ASL of initial solid %	ASL of TS %	ASL With Oils %	Κάψα + δ.χ.	Κάψα + δ.χ. + δειγμα (105) g	Κάψα + δ.χ. + δειγμα (575) g	AIL of initial solid %	AIL of TS %	AIL With Oils %		
0.625	2	0.08673	30	1.20	1.14	1.14	11.6206	11.6861	11.6195	22.15	21.08	21.07		
1.057	1	0.08673	30	1.02	0.98	0.98	12.2156	12.2814	12.2148	22.16	21.34	21.33		
1.066	1	0.08673	30	1.03	0.99	0.99	11.2862	11.3526	11.2854	22.40	21.59	21.58		
						<b>1.04%</b>	<b>1.04%</b>							
						<b>0.09</b>	<b>0.09</b>							
										<b>21.33%</b>	<b>21.33%</b>			
										<b>0.26</b>	<b>0.26</b>			

Σχήμα 7.2: Τιμές κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης (διαλυτής και μη διαλυτής), όπως προέκυψαν από το χαρακτηρισμό σύνθεσης.

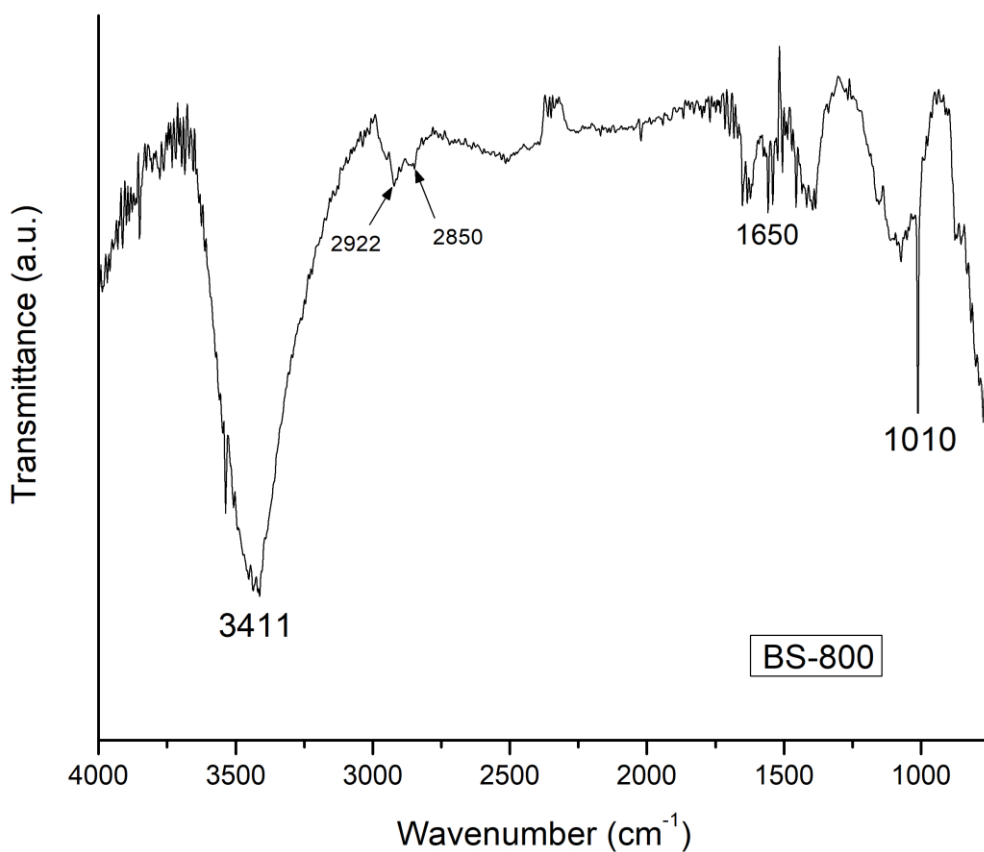
Στη συνέχεια υπολογίζεται το άθροισμα SUM το οποίο ακολουθεί τον παρακάτω τύπο:

$$SUM = Oil + WS + CEL + HCELL + ASL + AIL + ASH = 80.89$$

Για την ολική σύσταση, θα πρέπει το άθροισμα SUM + moisture να δίνει 100. Όμως εδώ το αποτέλεσμα SUM + moisture είναι 87.01%. Οπότε υπάρχει ένα 12.99% από τη σύσταση της βιομάζας, το οποίο δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί.

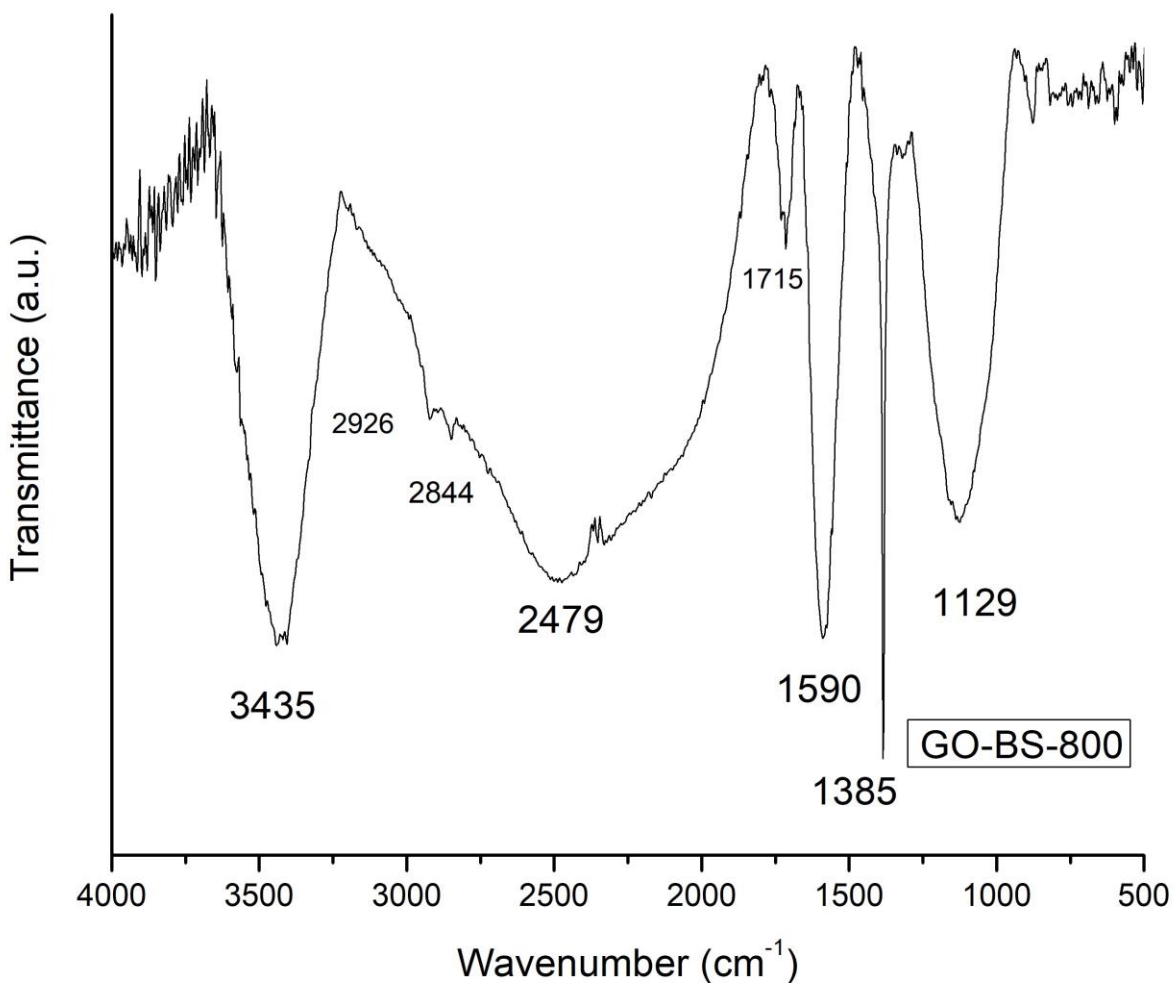
## 7.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερύθρου

Στο σχήμα 7.2 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του δείγματος BS-800, το οποίο είναι η βιομάζα μετά την πυρόλυση της στους 800°C. Η κορυφή που παρατηρείται στους 3411  $\text{cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους 2922 και 2850  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των μεθυλενομάδων  $\text{CH}_2$  και δονήσεις τάσης των μεθυλομάδων  $\text{CH}_3$ , αντίστοιχα. Η ευρεία ζώνη απορρόφησης στους 1600-1660  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους 1010  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου των αλκοολών.



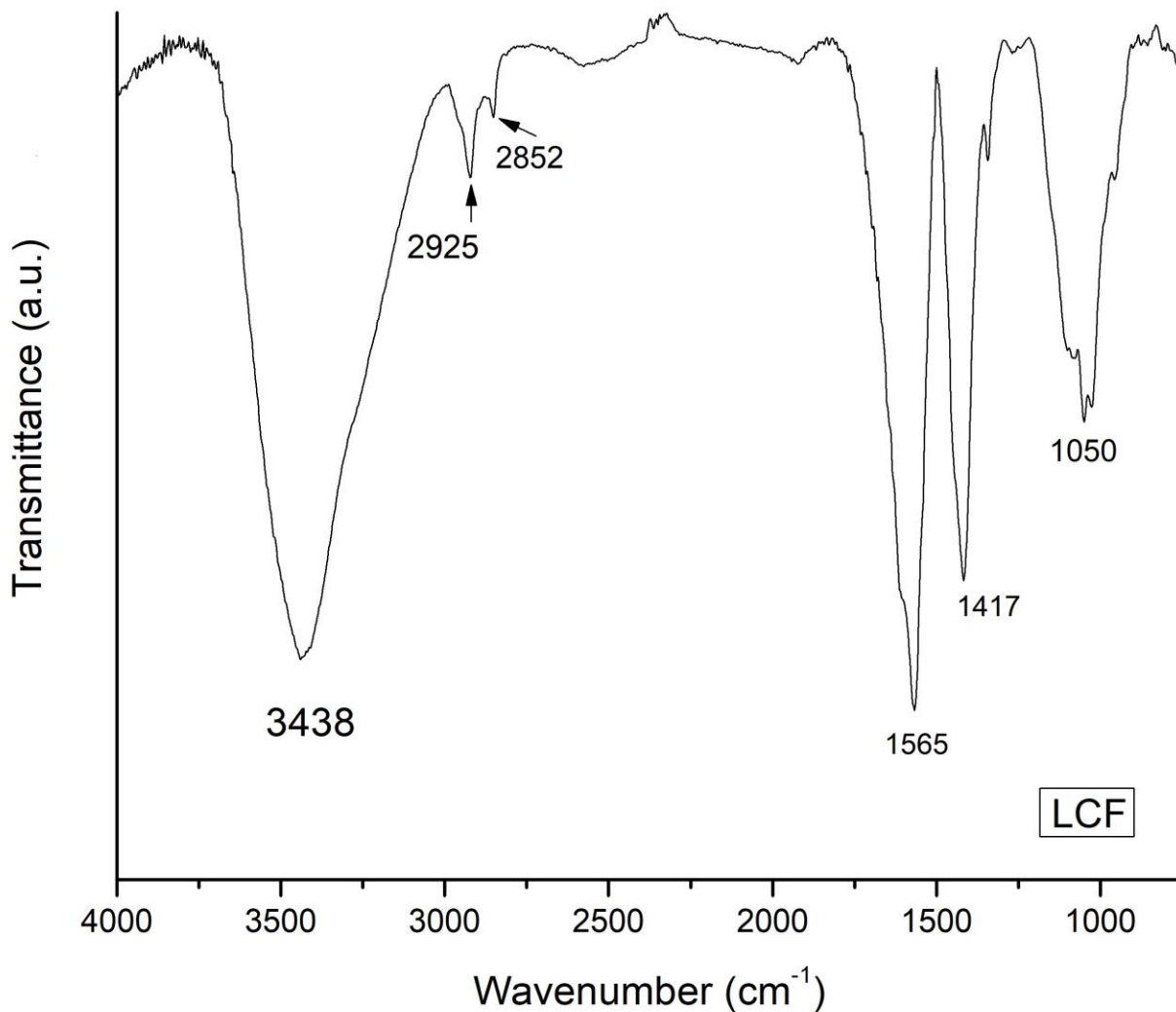
Σχήμα 7.2: Φάσμα υπερύθρου (FT-IR) του BS-800

Στο σχήμα 7.3 παρουσιάζεται το φάσμα υπεράυθρου του δείγματος GO-BS-800, το οποίο είναι το οξείδιο του γραφενίου που παρασκευάστηκε από το BS-800. Η κορυφή που παρατηρείται στους  $3435\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους  $2926\text{ cm}^{-1}$  και  $2844\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων  $\text{CH}_2$  και στις δονήσεις τάσεις των ομάδων  $\text{CH}_3$ , αντίστοιχα. Η κορυφή στους  $2479\text{ cm}^{-1}$  προέρχεται από τις δονήσεις τάσης των ομάδων O-H των καρβοξυλικών οξέων, ενώ η κορυφή στους  $1715\text{ cm}^{-1}$  προέρχεται από τις δονήσεις τάσης των ομάδων C=O. Η κορυφή στους  $1590\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1385\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C των αλκενίων και στις δονήσεις τάσης των ομάδων C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους  $1129\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου των αλκοολών.



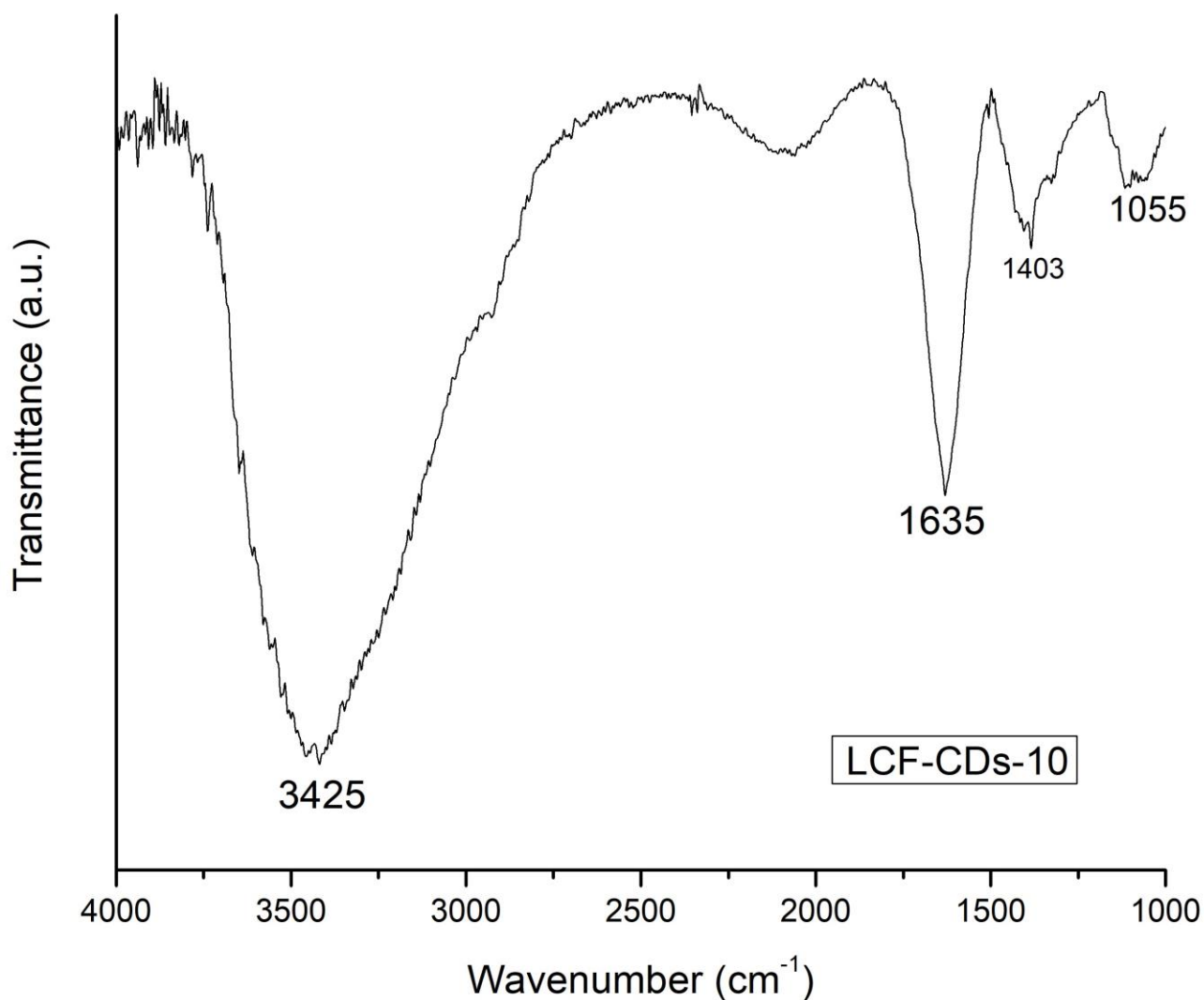
Σχήμα 7.3: Φάσμα υπεράυθρου (FT-IR) του GO-BS-800

Στο σχήμα 7.4 παρουσιάζεται το φάσμα υπέρυθρου του δείγματος LCF, το οποίο είναι η βιομάζα μετά από προκατεργασία (pre-treatment). Η κορυφή που παρατηρείται στους  $3438\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους  $2925\text{ cm}^{-1}$  και στους  $2852\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$ , αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1565\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1417\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=C των αλκενίων και του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους  $1050\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου των αλκοολών.



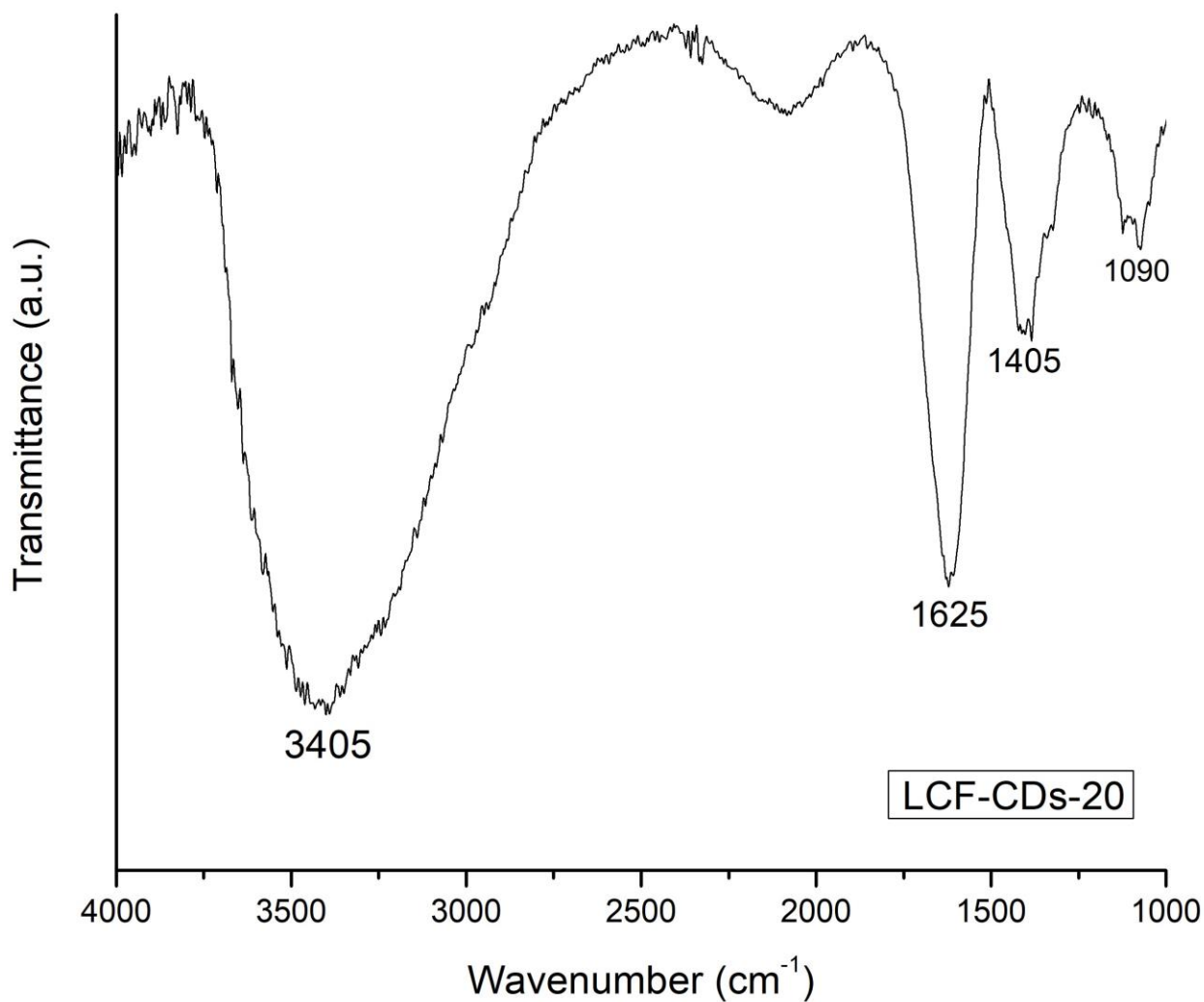
Σχήμα 7.4: Φάσμα υπέρυθρου (FT-IR) του LCF

Στο σχήμα 7.5 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του δείγματος LCF-CDs-10, το οποίο είναι οι παραγόμενες τελείες άνθρακα με 10 mL LCF. Η κορυφή που παρατηρείται στους  $3425\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους  $1635\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1403\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O του καρβονυλίου και του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους  $1055\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου των αλκοολών.



Σχήμα 7.5: Φάσμα υπερύθρου (FT-IR) του LCF-CDs-10

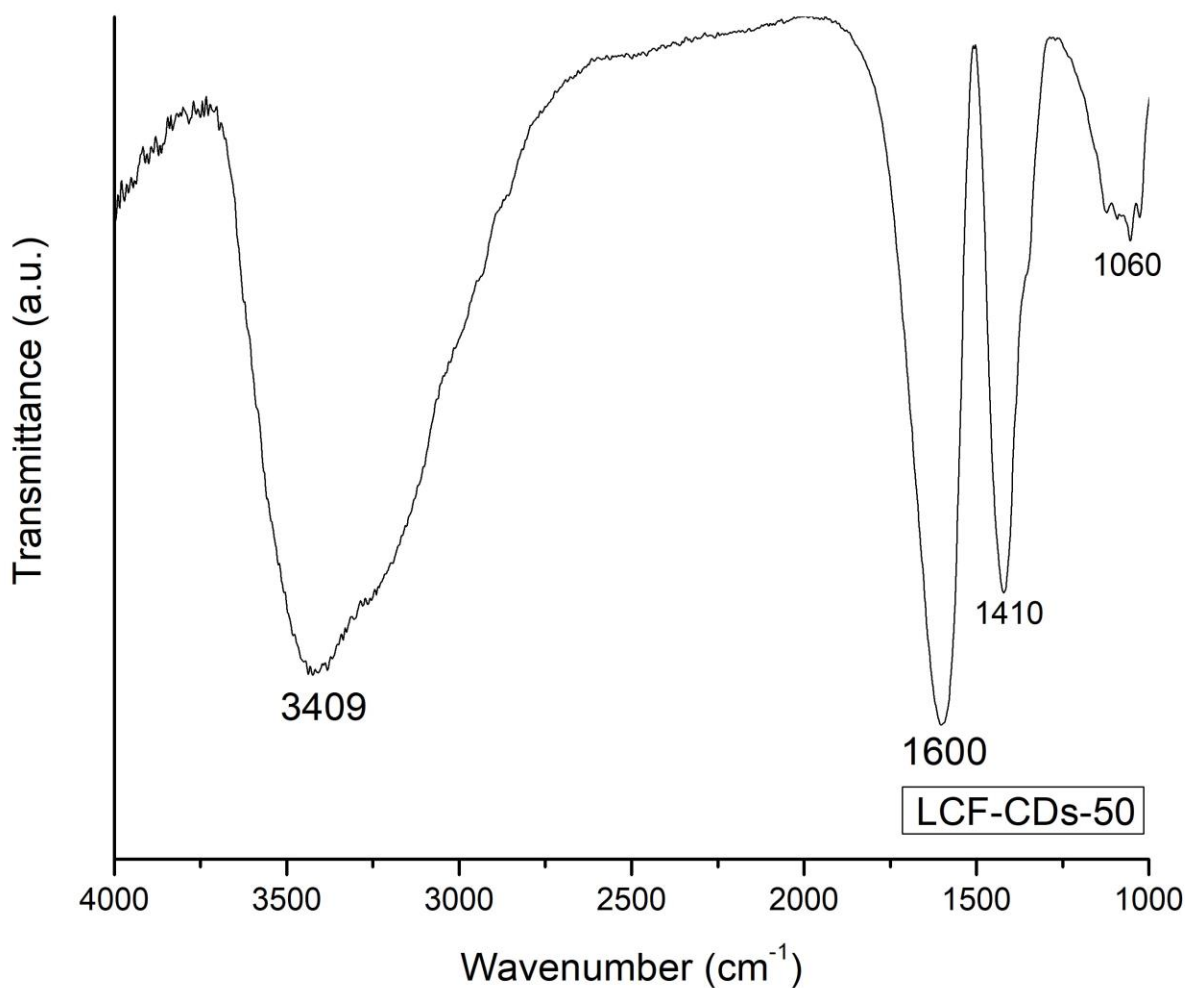
Στο σχήμα 7.6 παρουσιάζεται το φάσμα υπερώθρου του δείγματος LCF-CDs-20, το οποίο είναι οι παραγόμενες τελείες άνθρακα με 20 mL LCF. Η κορυφή που παρατηρείται στους  $3405\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους  $1625\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1405\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O του καρβονυλίου και του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους  $1090\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου των αλκοολών.



Σχήμα 7.6: Φάσμα υπερώθρου (FT-IR) του LCF-CDs-20

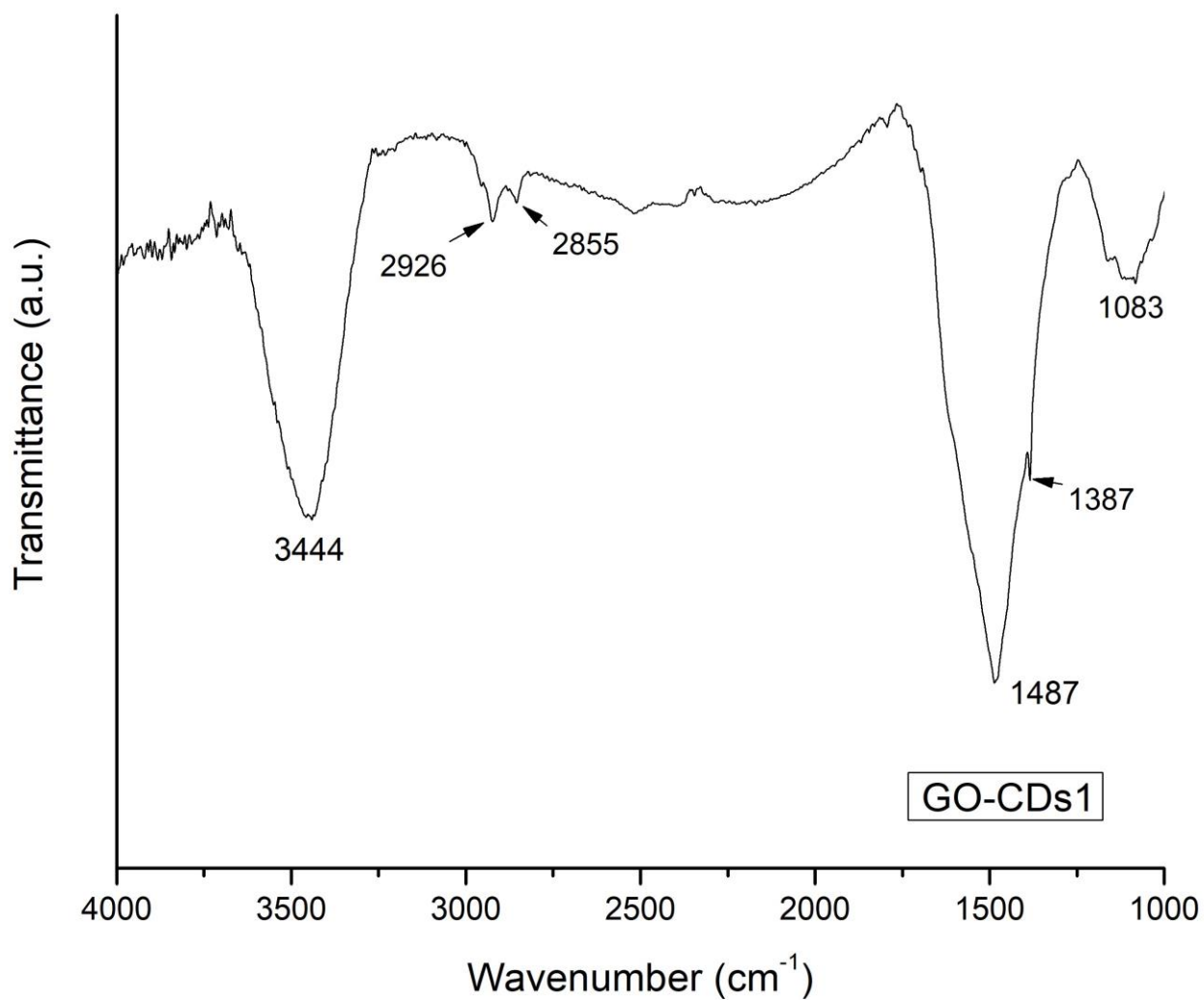


Στο σχήμα 7.7 παρουσιάζεται το φάσμα υπερώθρου του δείγματος LCF-CDs-50, το οποίο είναι οι παραγόμενες τελείες άνθρακα με 50 mL LCF. Η κορυφή που παρατηρείται στους  $3409\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους  $1600\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1410\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O του καρβονυλίου και του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους  $1060\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου.



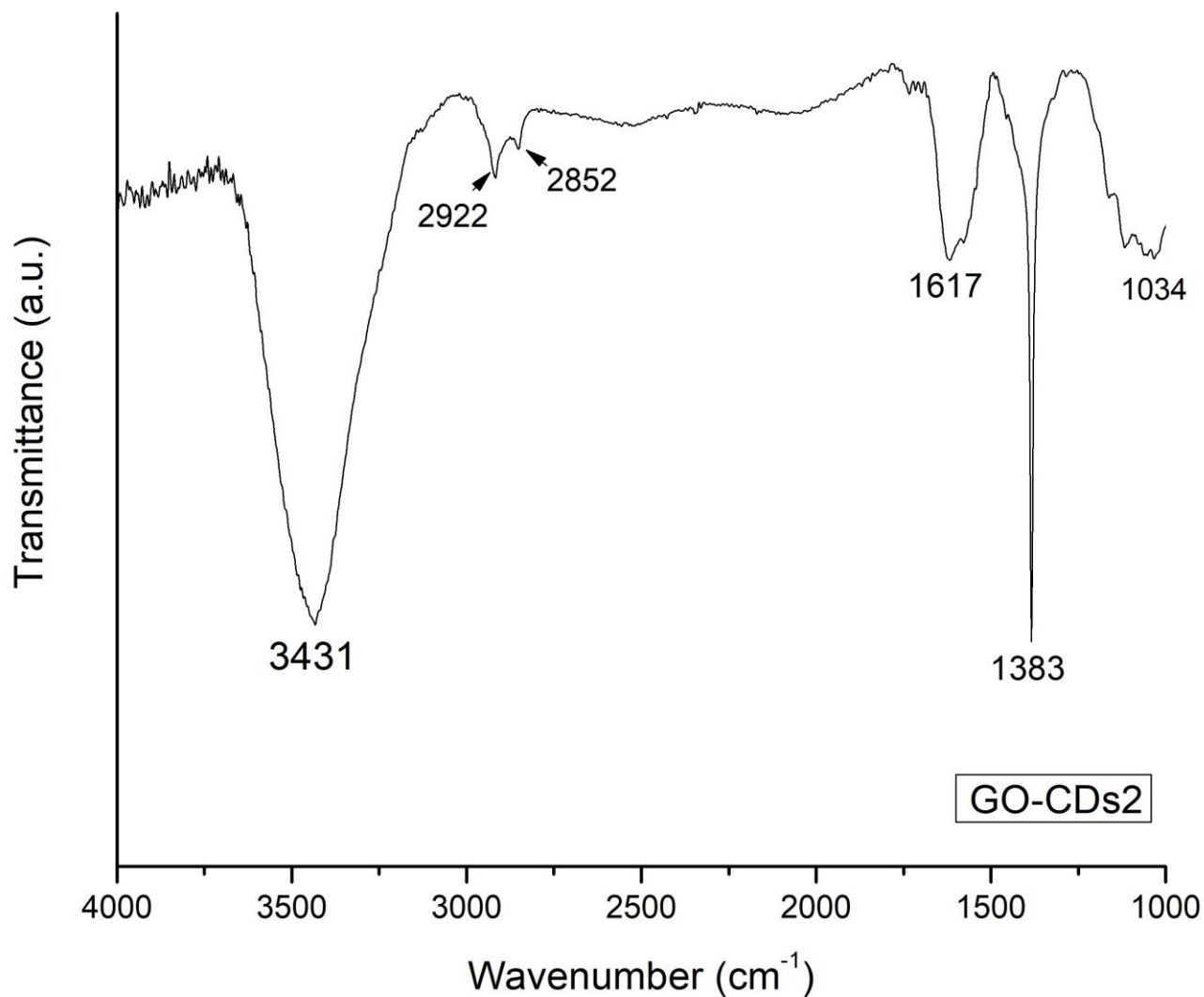
Σχήμα 7.7: Φάσμα υπερώθρου (FT-IR) του LCF-CDs-50

Στο σχήμα 7.8 παρουσιάζεται το φάσμα υπερέθρου του δείγματος GO-CDs1, το οποίο είναι το νανοϋβριδικό υλικό από την ανάμειξη του GO και του LCF-CDs (60 mg από το GO-BS-800 και 5 mL από CDs). Η κορυφή που παρατηρείται στους  $3444\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους  $2926\text{ cm}^{-1}$  και  $2855\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$ , αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1487\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1387\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=C των αλκενίων και του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους  $1083\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου.



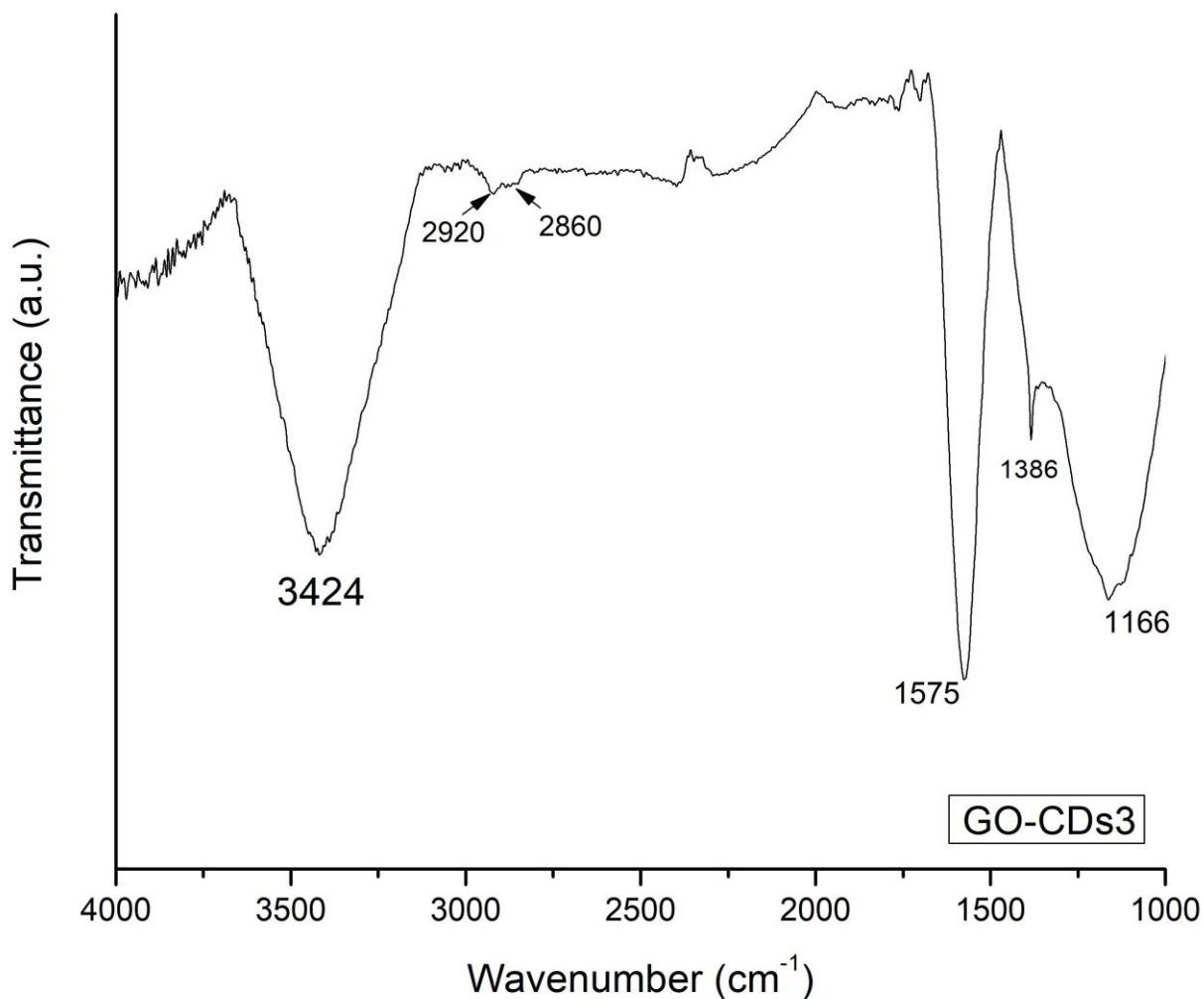
Σχήμα 7.8: Φάσμα υπερέθρου (FT-IR) του GO-CDs1

Στο σχήμα 7.9 παρουσιάζεται το φάσμα υπερέρυθρου του δείγματος GO-CDs2, το οποίο είναι το νανοϋβριδικό υλικό από την ανάμειξη του GO και του LCF-CDs (60 mg από το GO-BS-800 και 2.5 mL από CDs). Η κορυφή που παρατηρείται στους 3431  $\text{cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους 2922  $\text{cm}^{-1}$  και 2852  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$ , αντίστοιχα. Οι κορυφές στους 1617  $\text{cm}^{-1}$  και 1383  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C των αλκενίων και C=C των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους 1034  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου



Σχήμα 7.9: Φάσμα υπερέρυθρου (FT-IR) του GO-CDs2

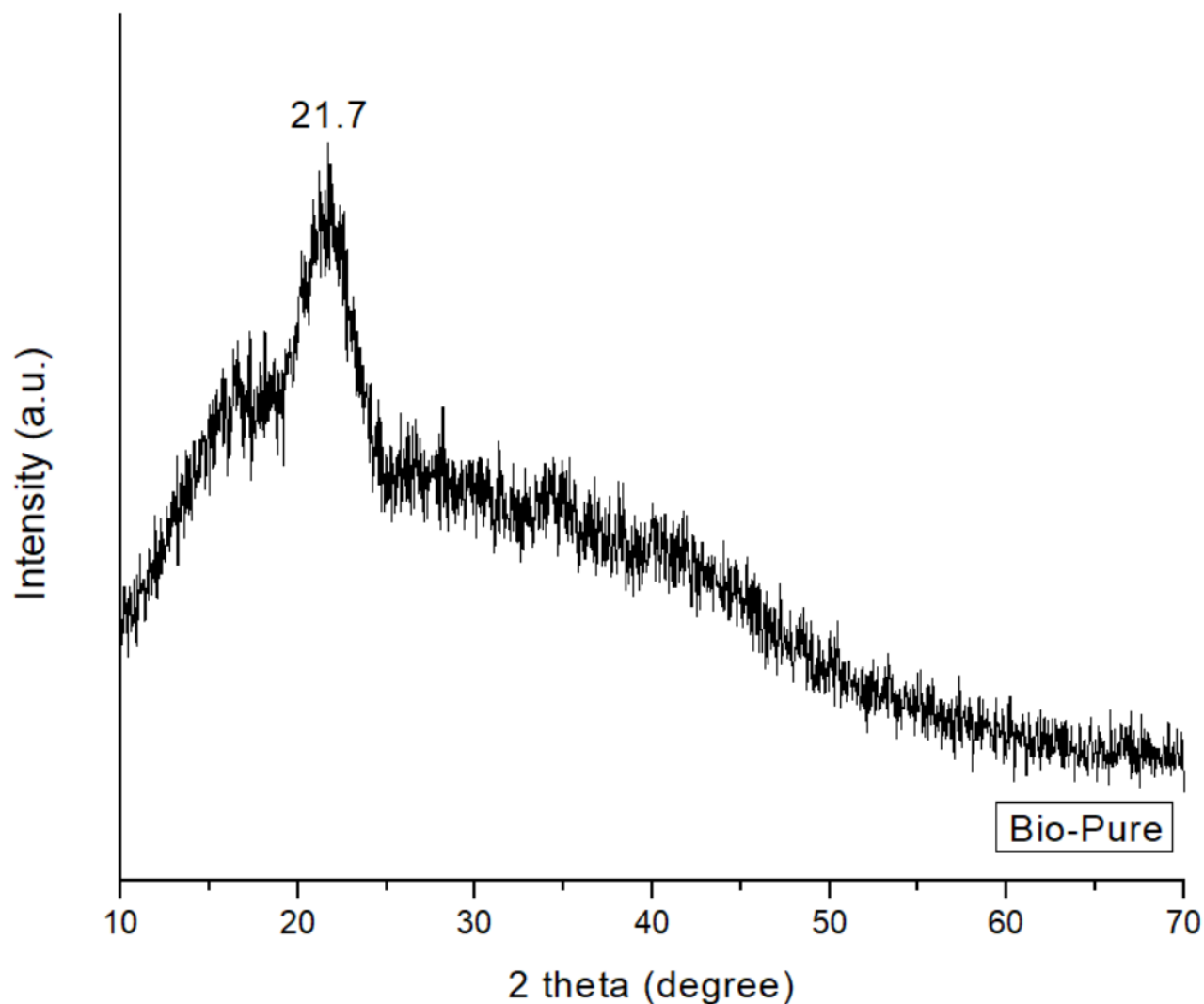
Στο σχήμα 7.10 παρουσιάζεται το φάσμα υπερέυθρου του δείγματος GO-CDs3, το οποίο είναι το νανοϋβριδικό υλικό από την αντίδραση του GO και του LCF-CDs (60 mg από το GO-BS-800 και 10 mL από CDs). Η κορυφή που παρατηρείται στους  $3424\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H. Οι κορυφές στους  $2920\text{ cm}^{-1}$  και  $2860\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$ , αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1575\text{ cm}^{-1}$  και  $1386\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{C}=\text{C}$  των αλκενίων και  $\text{C}=\text{C}$  των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους  $1166\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-O των ομάδων υδροξυλίου



Σχήμα 7.10: Φάσμα υπερέυθρου (FT-IR) του GO-CDs3

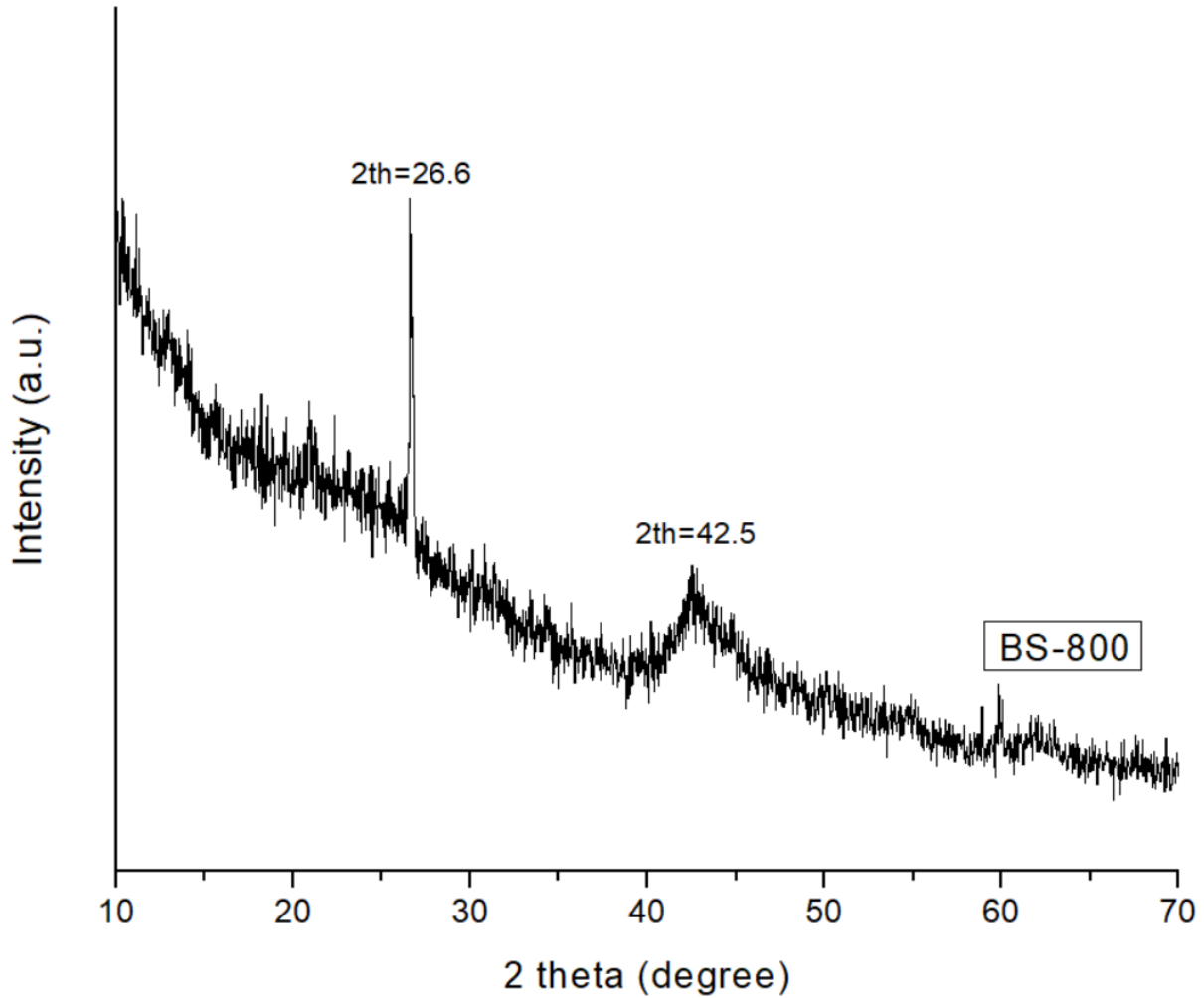
### 7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων περίθλασης ακτίνων Χ

Στο σχήμα 7.11 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ της βιομάζας, μετά από τον καθαρισμό της. Η κορυφή που παρατηρείται στις  $2\theta=27.1^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 002 της κυτταρίνης.



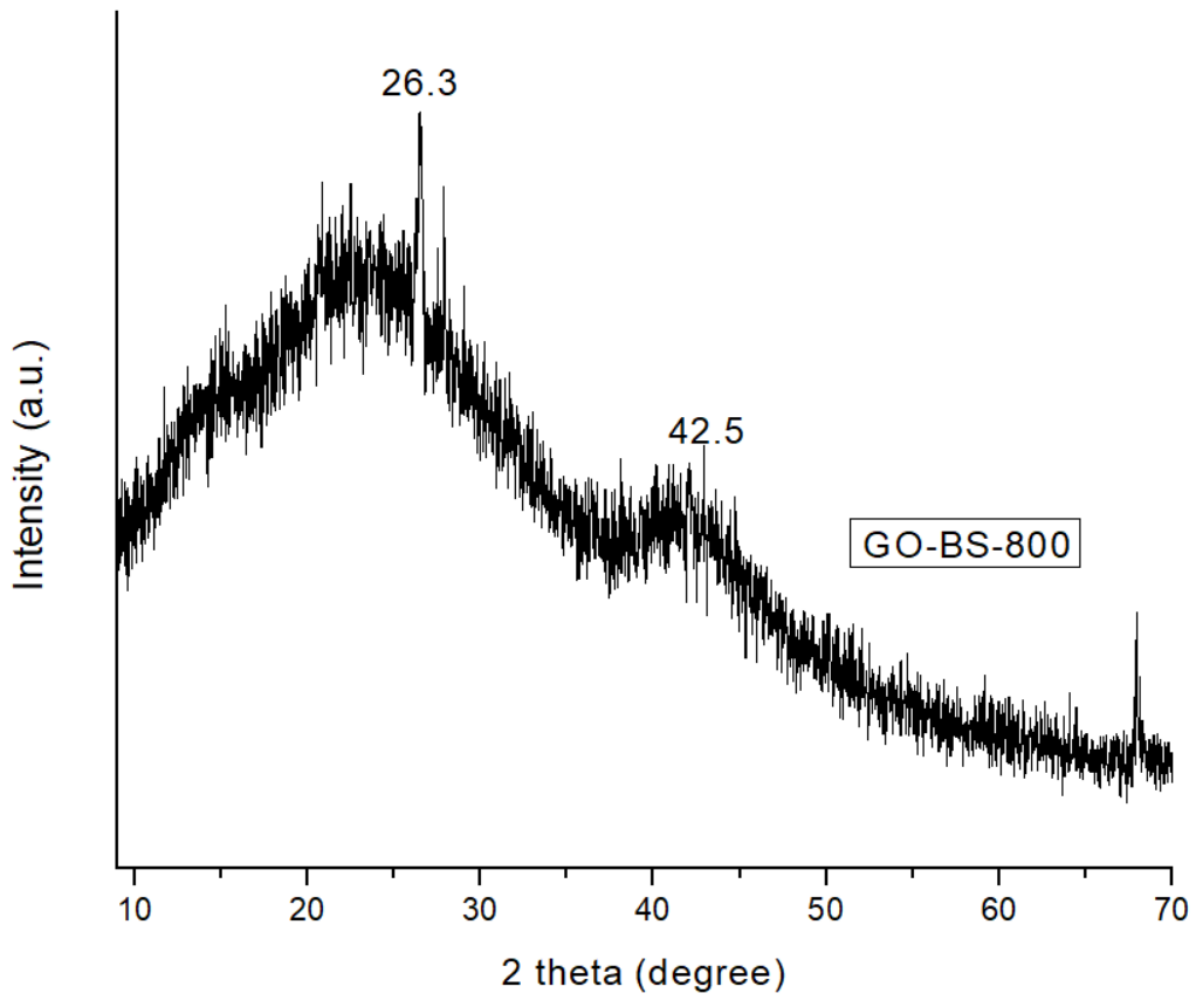
Σχήμα 7.11: Ακτινοδιάγραμμα XRD του Bio-Pure

Στο σχήμα 7.12 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του BS-800. Η κορυφή που παρατηρείται στις  $2\theta=26.6^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 002 του γραφίτη και η κορυφή που παρατηρείται σε  $2\theta=42.5^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 001 του γραφίτη.



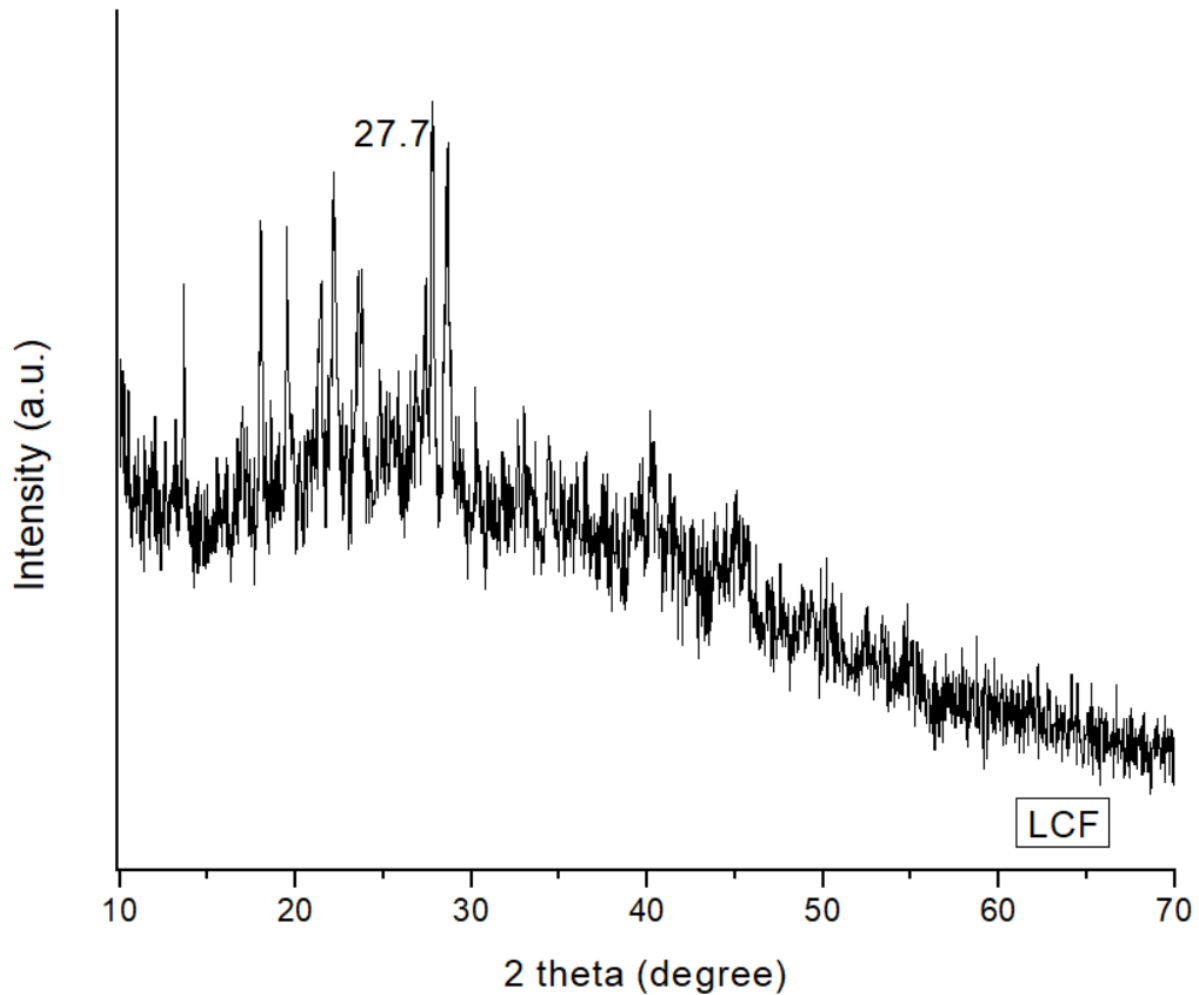
Σχήμα 7.12: Ακτινοδιάγραμμα XRD του BS-800

Στο σχήμα 7.13 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του GO-BS-800. Η κορυφή που παρατηρείται στις  $2\theta=26.3^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 002 του γραφίτη και η κορυφή που παρατηρείται σε  $2\theta=42.5^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 001 του γραφίτη.



Σχήμα 7.13: Ακτινοδιάγραμμα XRD του GO-BS-800

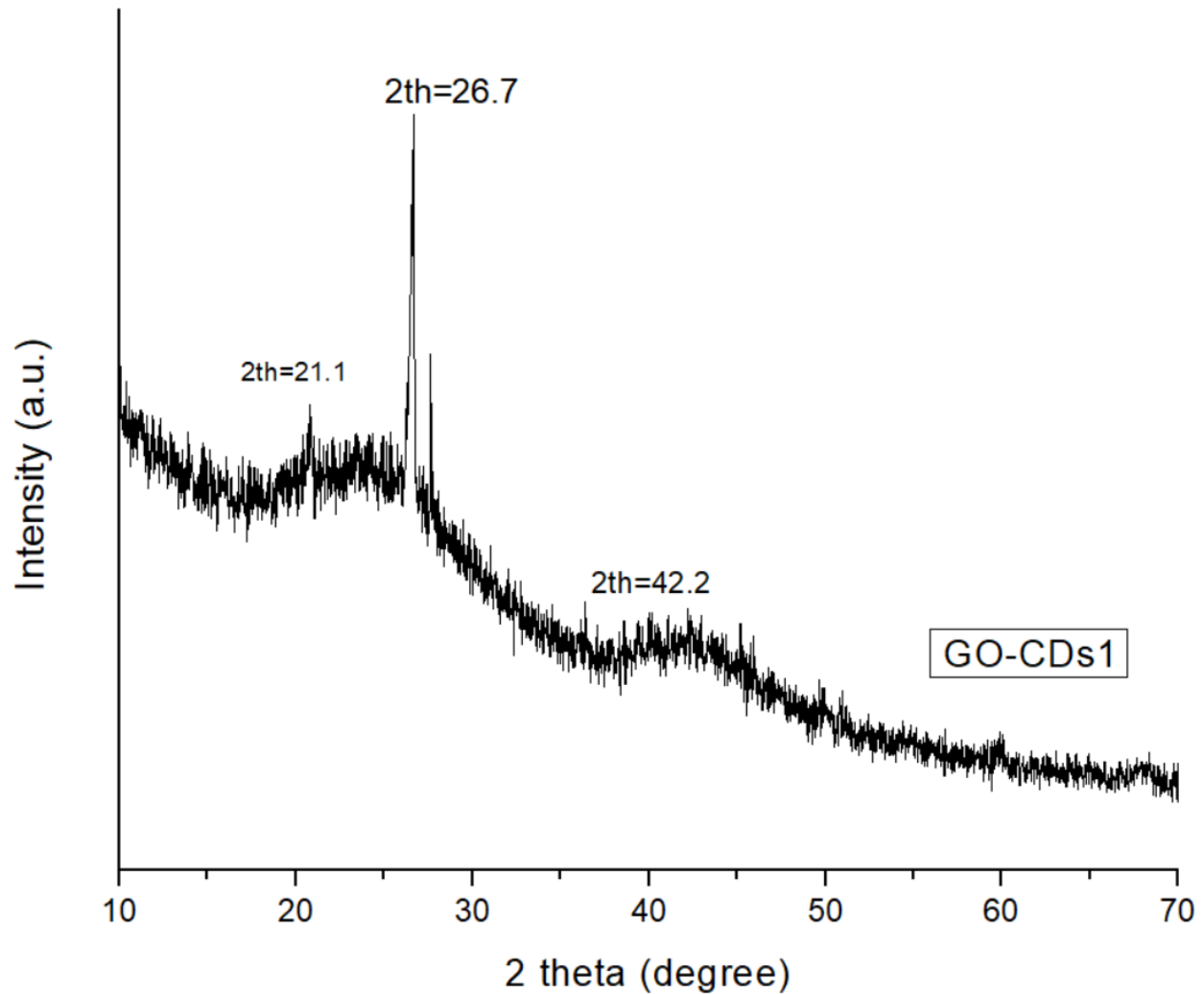
Στο σχήμα 7.14 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του LCF. Η κορυφή που παρατηρείται στις  $2\theta=27.7^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 002 του γραφίτη. Αποδίδεται στην εξαιρετικά διαταραγμένη δομή του άνθρακα και ομοιάζει την πλεγματική απόσταση του γραφίτη.



Σχήμα 7.14: Ακτινοδιάγραμμα XRD του LCF

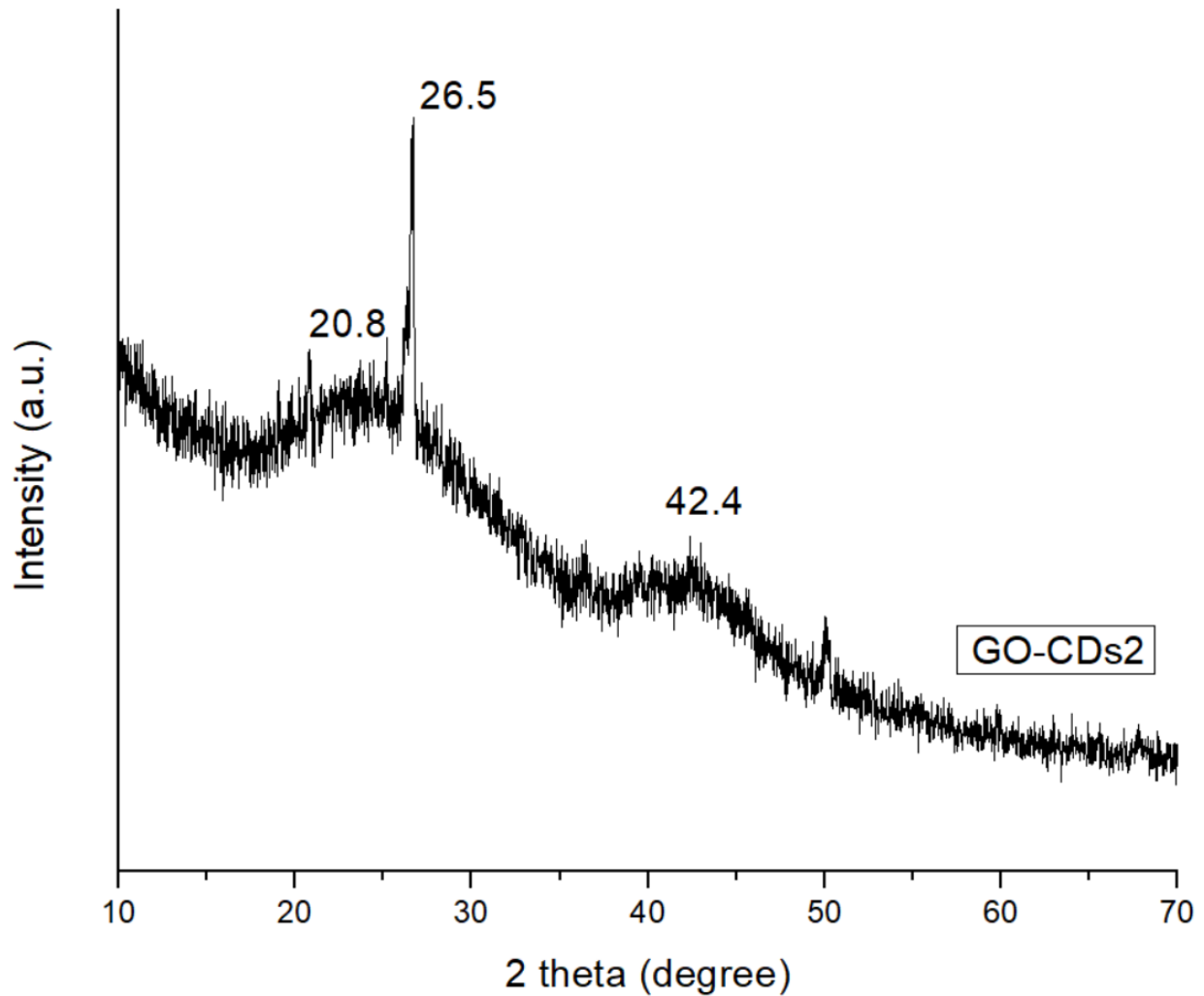


Στο σχήμα 7.15 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του GO-CDs1. Η κορυφή που παρατηρείται στις  $2\theta=21.1^\circ$ , αντιστοιχεί στην ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου, ενώ η κορυφή στις  $2\theta=26.7^\circ$  αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 002 του γραφίτη. Η κορυφή που παρατηρείται σε  $2\theta=42.6^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 001 του γραφίτη.



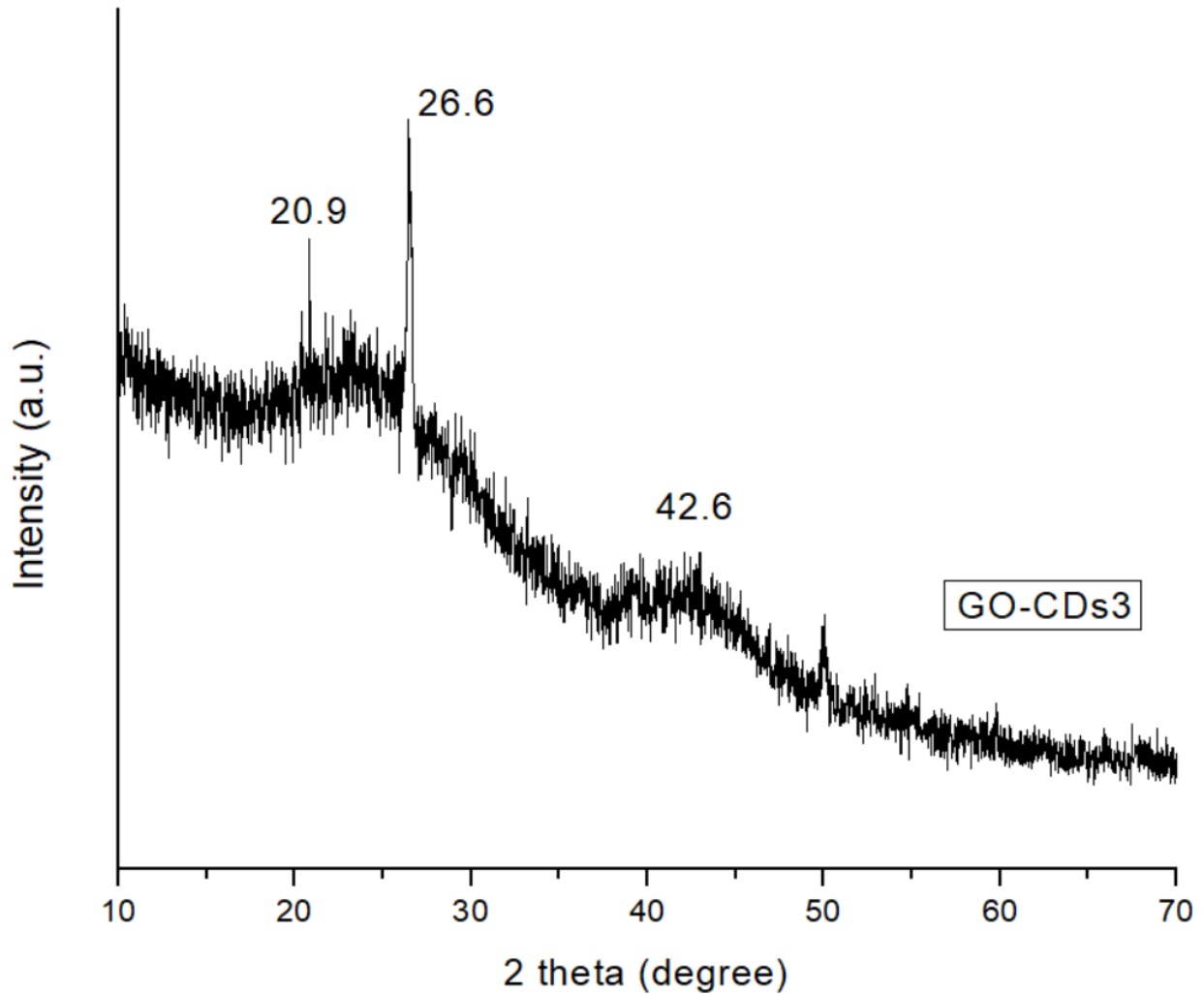
Σχήμα 7.15: Ακτινοδιάγραμμα XRD του GO-CDs1

Στο σχήμα 7.16 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του GO-CDs2. Η κορυφή που παρατηρείται στις  $2\theta=20.8^\circ$ , αντιστοιχεί στην ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου, ενώ η κορυφή στις  $2\theta=26.5^\circ$  αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 002 του γραφίτη. Η κορυφή που παρατηρείται σε  $2\theta=42.4^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 001 του γραφίτη.



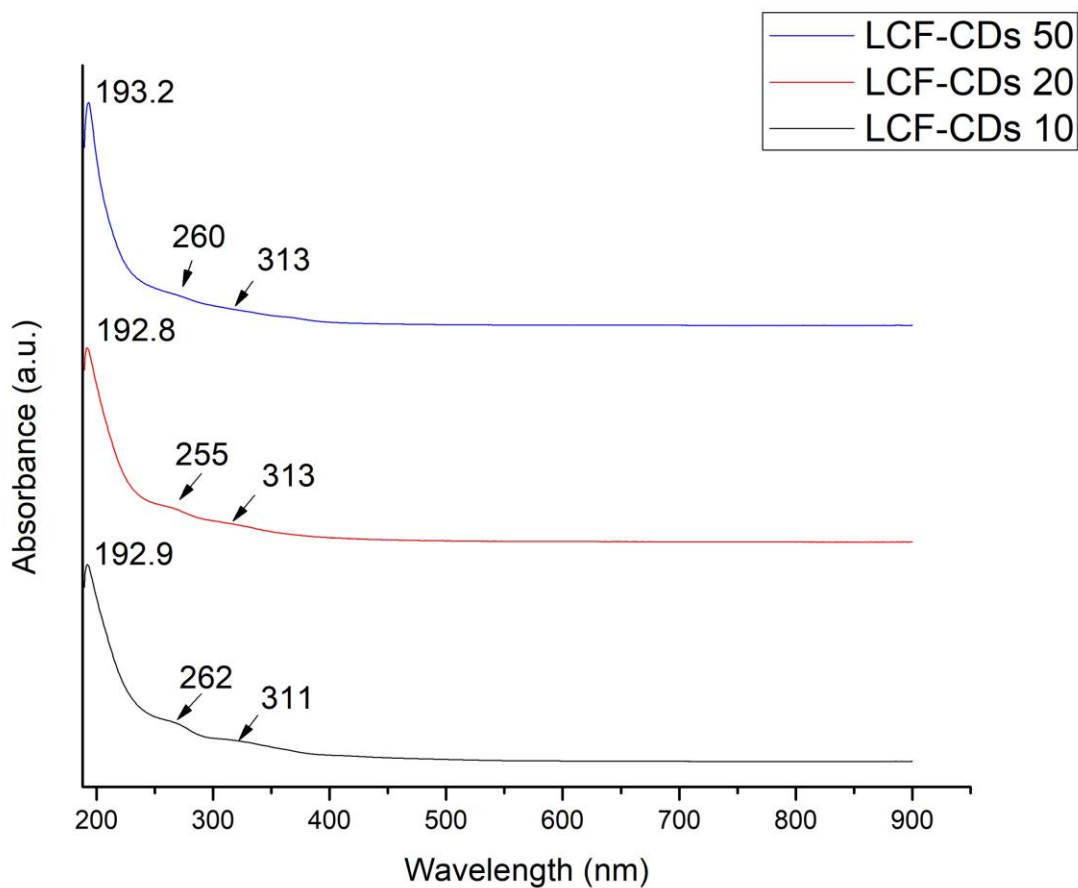
Σχήμα 7.16: Ακτινοδιάγραμμα XRD του GO-CDs2

Στο σχήμα 7.17 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του GO-CDs3. Η κορυφή που παρατηρείται στις  $2\theta=20.9^\circ$ , αντιστοιχεί στην ύπαρξη πρόσμιξης ανθρακικού ασβεστίου, ενώ η κορυφή στις  $2\theta=26.6^\circ$  αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 002 του γραφίτη. Η κορυφή που παρατηρείται σε  $2\theta=42.6^\circ$ , αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο 001 του γραφίτη.



Σχήμα 7.17: Ακτινοδιάγραμμα XRD του GO-CDs3

#### 7.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μοριακής απορρόφησης UV-Vis



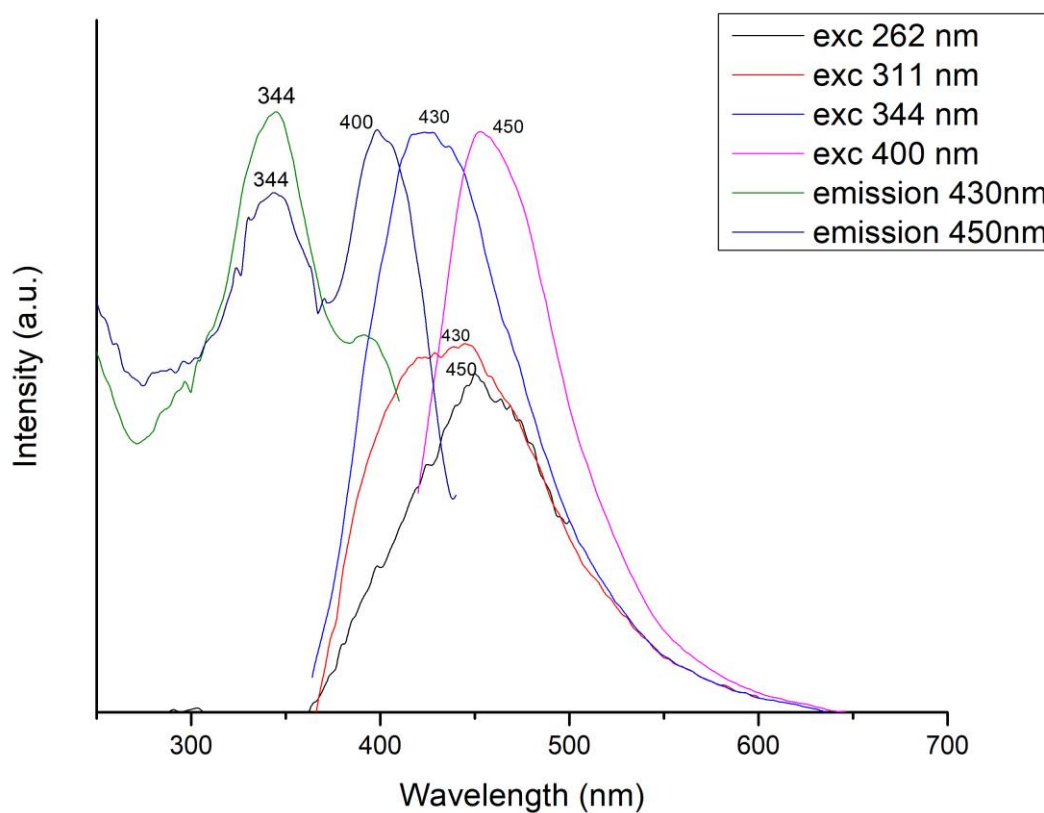
Σχήμα 7.18: Φάσμα UV-Vis του GO-CDs

Στο σχήμα 7.18 παρουσιάζονται τα φάσματα μοριακής απορρόφησης UV-Vis των τριών LCF-CDs, τα οποία εμφανίζουν τρεις κορυφές. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που παρατηρούνται, βρίσκονται σε εύρη μήκη κύματος 192.8 με 193.3 nm για την μετάπτωση  $\pi-\pi^*$  του δεσμού C=C, και 255 με 262 nm καθώς και 311 με 313nm για μεταπτώσεις  $n-\pi^*$  του δεσμού C=O.

## 7.5 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Μοριακής Φωταύγειας

Με βάση το φάσμα UV-Vis του LCF-CDs-10 παρατηρούνται κορυφές απορρόφησης στα 262nm καθώς και στα 311nm. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.19, πραγματοποιείται αρχικά διέγερση στα 311nm και προκύπτει φάσμα εκπομπής με μέγιστη εκπομπή στα 430nm. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διέγερση στα 262nm και προκύπτει φάσμα εκπομπής με μέγιστη εκπομπή στα 450nm. Στη συνέχεια ελέγχεται αν για εκπομπή στα 450nm υπάρχουν κορυφές διέγερσης. Πράγματι παρατηρούνται δύο κορυφές στα 344 και 400 nm. Κάνοντας διεγέρσεις στα 344 και 400 nm προκύπτει φάσμα με μέγιστη εκπομπή στα 430, όπως και για διέγερση στα 311nm, και στα 450 nm, όπως και για διέγερση στα 262nm.

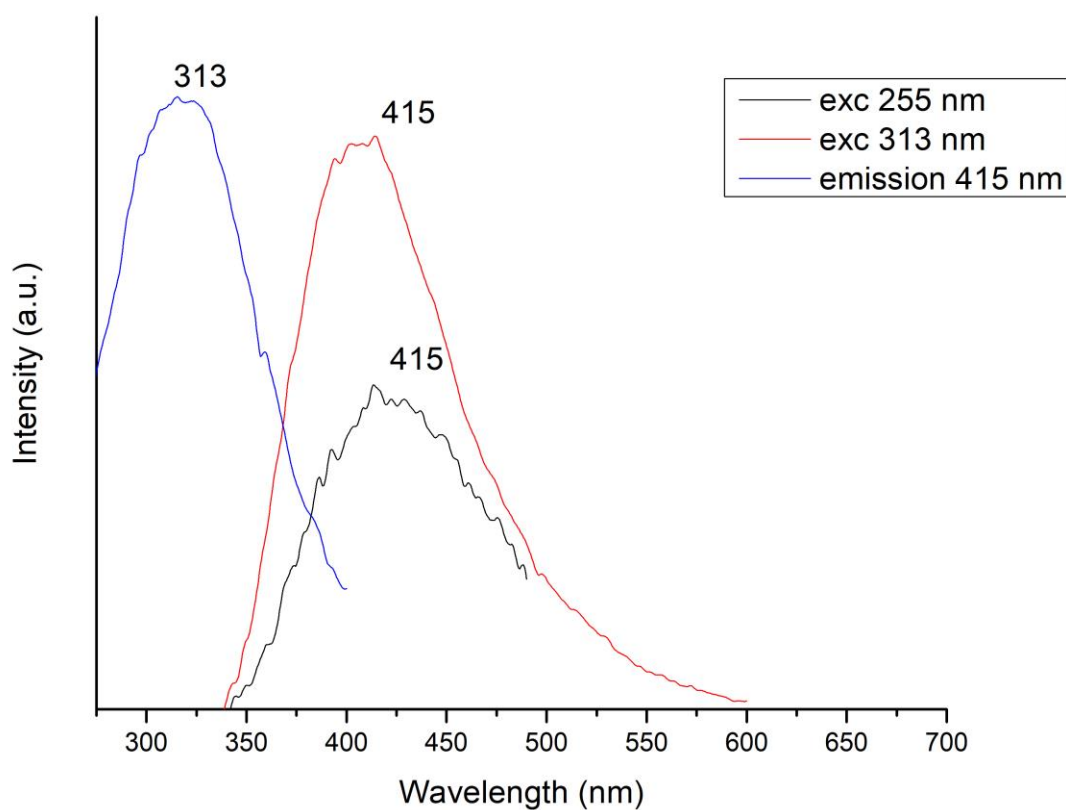
Παρατηρούνται δύο οπτικά κέντρα. Ένα όταν πραγματοποιείται διέγερση σε 262 και 400 nm, με μέγιστη εκπομπή 450 nm και άλλο ένα όταν πραγματοποιείται διέγερση σε 311 και 344 nm, με μέγιστη εκπομπή 430nm. Οπότε η εκπομπή, εξαρτάται από το μήκος κύματος της διέγερσης.



Σχήμα 7.19: Φάσματα μοριακής εκπομπής για το δείγμα LCF-CDs-10, κάτω από διαφορετικά μήκη διέγερσης.

Με βάση το UV-Vis φάσμα του LCF-CDs-20 παρατηρείται κορυφή απορρόφησης στα 255nm. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.20, πραγματοποιείται διέγερση στα 255nm και προκύπτει φάσμα εκπομπής με μέγιστη εκπομπή στα 415nm. Στη συνέχεια ελέγχεται αν για σταθερή εκπομπή στα 415nm υπάρχει διέγερση. Πράγματι παρατηρείται διέγερση στα 313 nm. Κάνοντας διέγερση στα 313 nm προκύπτει φάσμα εκπομπής στα 415, όπως η εκπομπή στα 255nm.

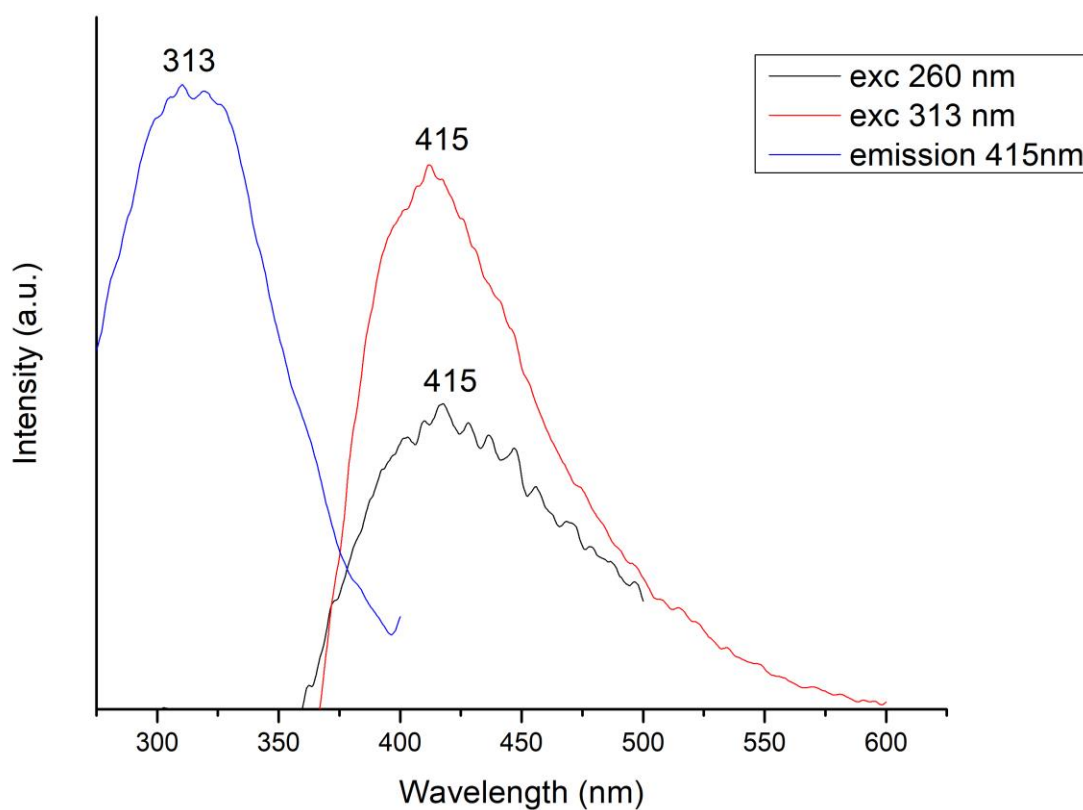
Παρατηρείται ένα οπτικό κέντρο, με μέγιστη εκπομπή στα 415 nm. Η εκπομπή, δεν εξαρτάται από το μήκος κύματος της διέγερσης.



Σχήμα 7.20: Φάσματα μοριακής εκπομπής για το δείγμα LCF-CDs-20, κάτω από διαφορετικά μήκη διέγερσης.

Με βάση το UV-Vis φάσμα του LCF-CDs-50 παρατηρείται κορυφή απορρόφησης στα 260nm. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.21, πραγματοποιείται διέγερση στα 260nm και προκύπτει φάσμα εκπομπής με μέγιστη εκπομπή στα 415nm. Στη συνέχεια ελέγχεται αν για σταθερή εκπομπή στα 415nm υπάρχει διέγερση. Πράγματι παρατηρείται διέγερση στα 313 nm. Κάνοντας διέγερση στα 313 nm προκύπτει φάσμα εκπομπής στα 415, όπως η εκπομπή στα 260 nm.

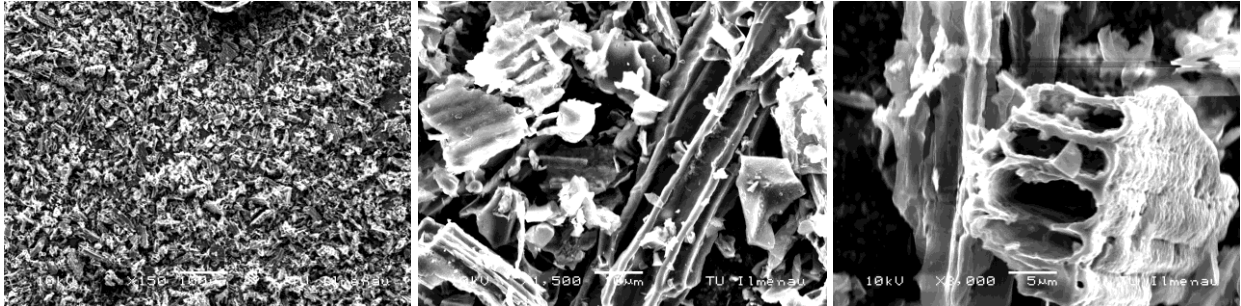
Παρατηρείται ένα οπτικό κέντρο, με μέγιστη εκπομπή στα 415 nm. Η εκπομπή, δεν εξαρτάται από το μήκος κύματος της διέγερσης.



Σχήμα 7.21: Φάσματα μοριακής εκπομπής για το δείγμα LCF-CDs-50, κάτω από διαφορετικά μήκη διέγερσης.

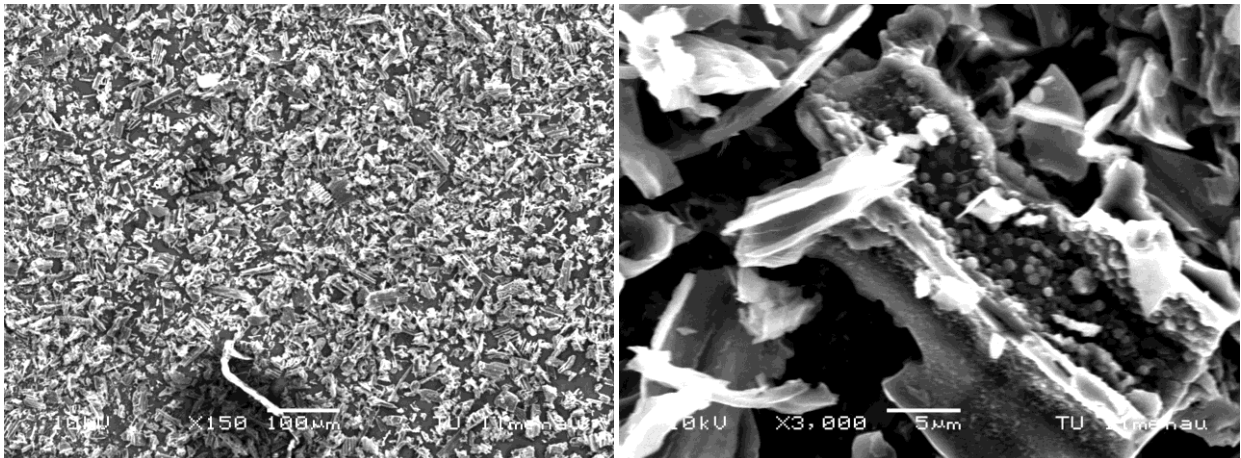
## 7.6 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Στο σχήμα 7.22 παρατηρείται η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) του παραγόμενου GO σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στην πρώτη εικόνα από αριστερά, παρατηρείται ομοιόμορφη επιφάνεια που αποτελείται από πολλά σωματίδια, παρόμοιου μεγέθους και διαστάσεων. Στη δεύτερη και τρίτη εικόνα από αριστερά, παρατηρείται πως το υλικό αποτελείται από αυλακώσεις και κοιλότητες, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.22: Εικόνες SEM του παραγόμενου GO σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

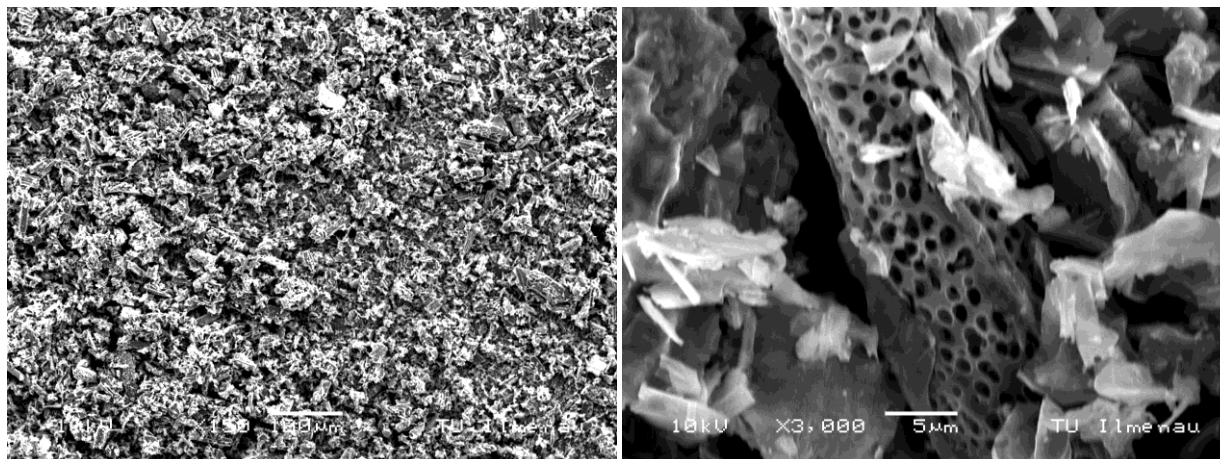
Στο σχήμα 7.23 παρατηρείται η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs1 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στην πρώτη εικόνα από αριστερά,, παρατηρείται ομοιόμορφη επιφάνεια που αποτελείται από πολλά σωματίδια, παρόμοιου μεγέθους και διαστάσεων. Στη δεύτερη εικόνα, μεγαλύτερης μεγέθυνσης, παρατηρείται πως το υλικό αποτελείται από αυλακώσεις και κοιλότητες με συνύπαρξη μικρότερου μεγέθους σωματιδίων.



Σχήμα 7.23: Εικόνες SEM του παραγόμενου GO-CDs1 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

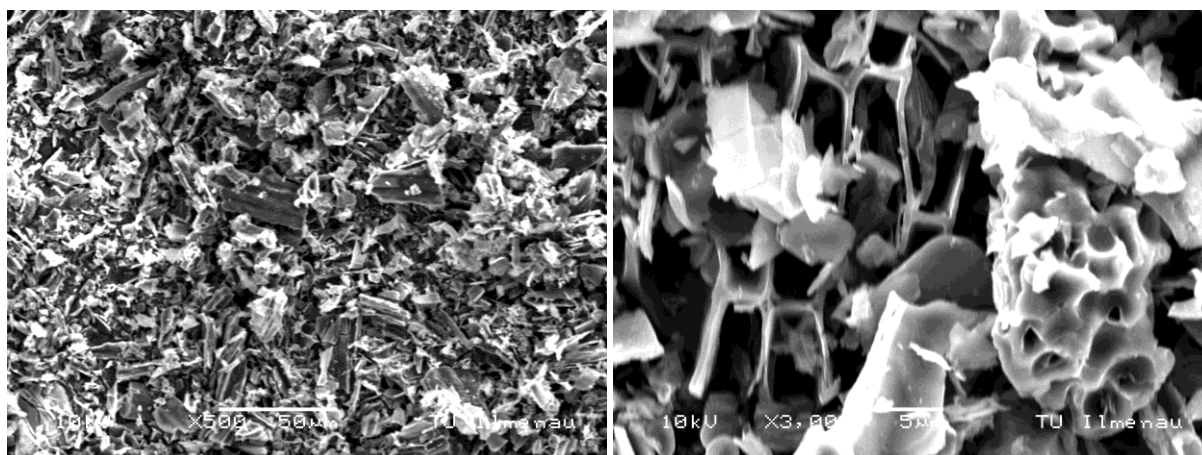


Στο σχήμα 7.24 παρατηρείται η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs2 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στην πρώτη εικόνα από αριστερά,, παρατηρείται ομοιόμορφη επιφάνεια που αποτελείται από πολλά σωματίδια, παρόμοιου μεγέθους και διαστάσεων. Στη δεύτερη εικόνα, παρατηρείται πως το υλικό αποτελείται από κοιλότητες.



Σχήμα 7.24: Εικόνες SEM του παραγόμενου GO-CDs2 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

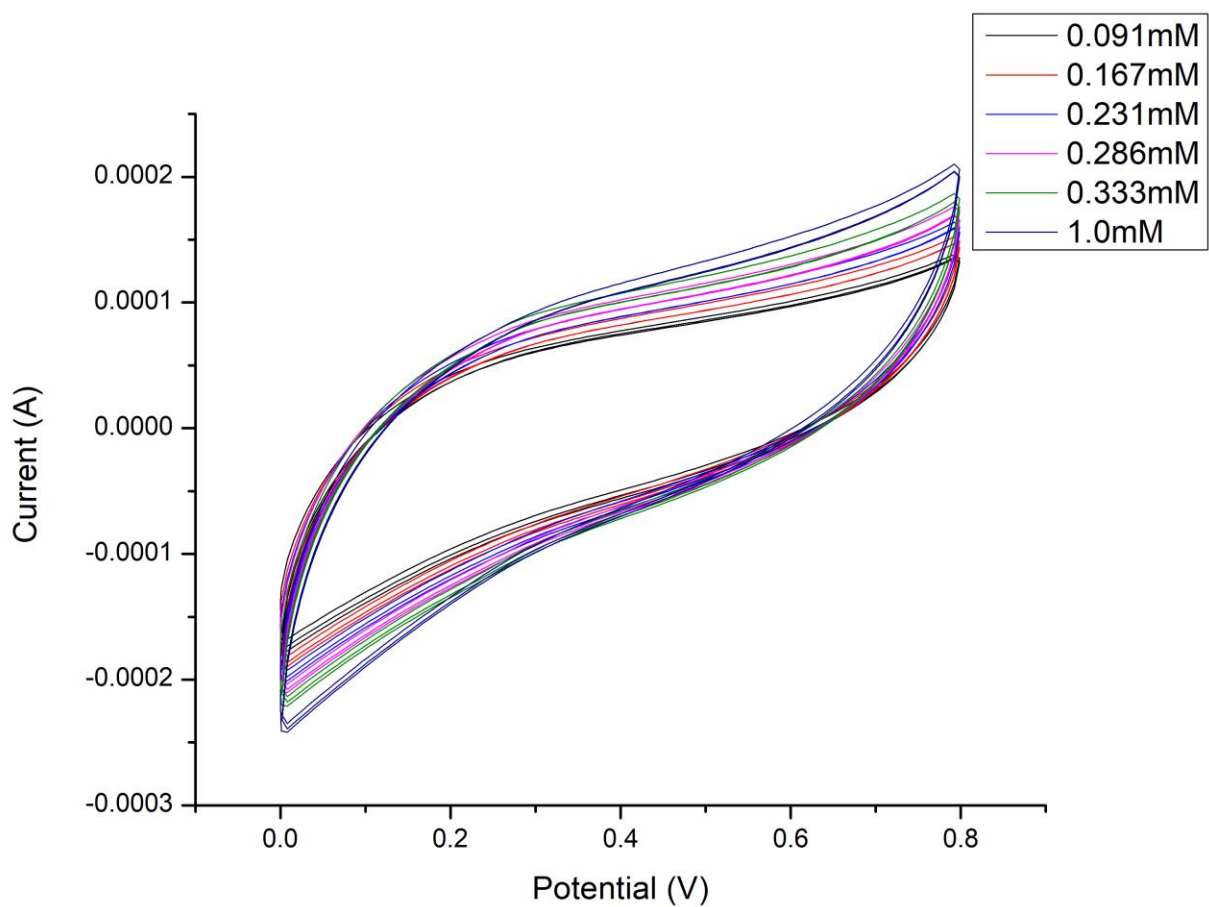
Στο σχήμα 7.25 παρατηρείται η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs3 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στην πρώτη εικόνα από αριστερά, παρατηρείται ομοιόμορφη επιφάνεια που αποτελείται από πολλά σωματίδια, παρόμοιου μεγέθους και διαστάσεων. Στη δεύτερη εικόνα, μεγαλύτερης μεγέθυνσης, παρατηρείται πως το υλικό αποτελείται από κοιλότητες και αυλακώσεις.



Σχήμα 7.25: Εικόνες SEM του παραγόμενου GO-CDs3 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

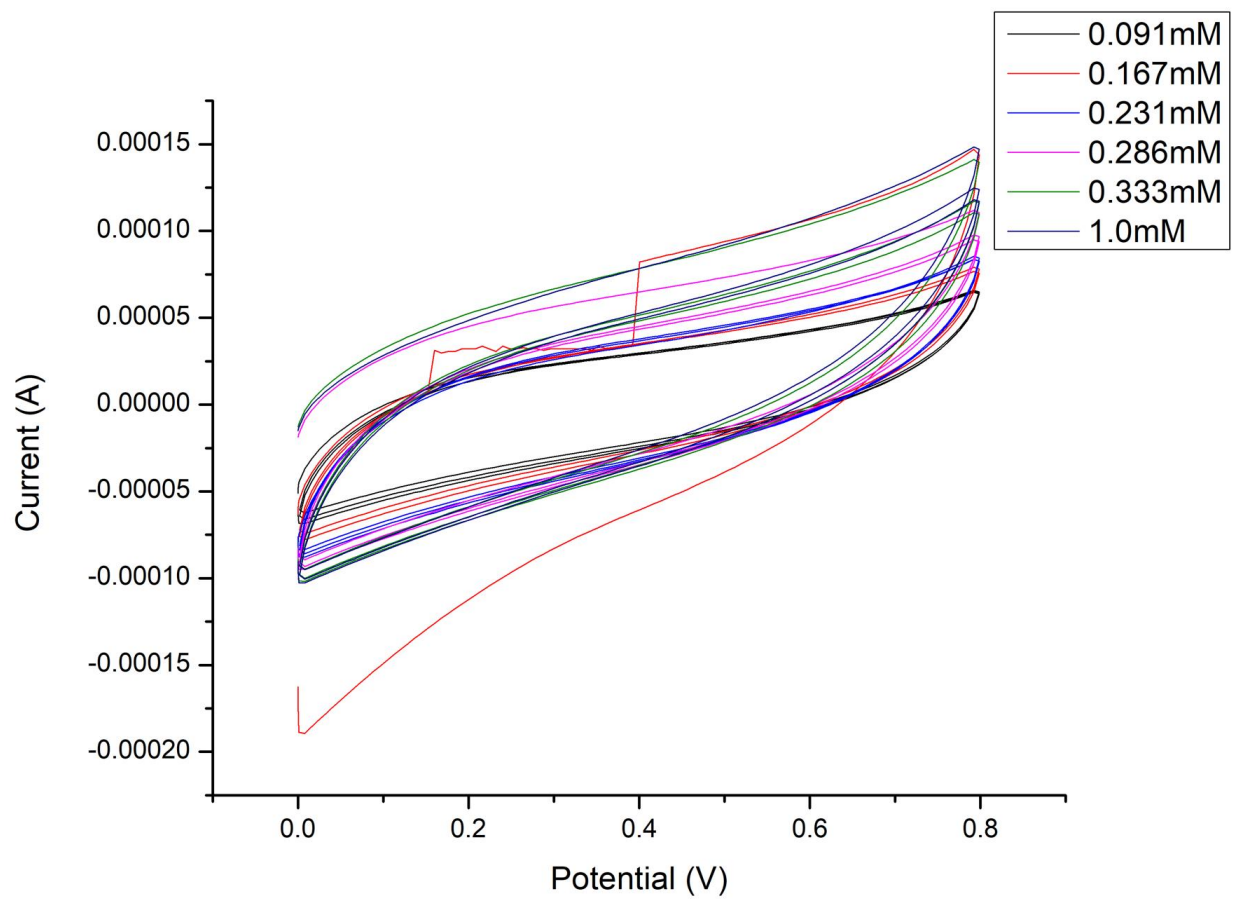
## 7.6 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας

Στο σχήμα 7.26 φαίνεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου GO. Στο διάγραμμα δεν εμφανίζονται κορυφές δυναμικού οξείδωσης ή δυναμικού αναγωγής.



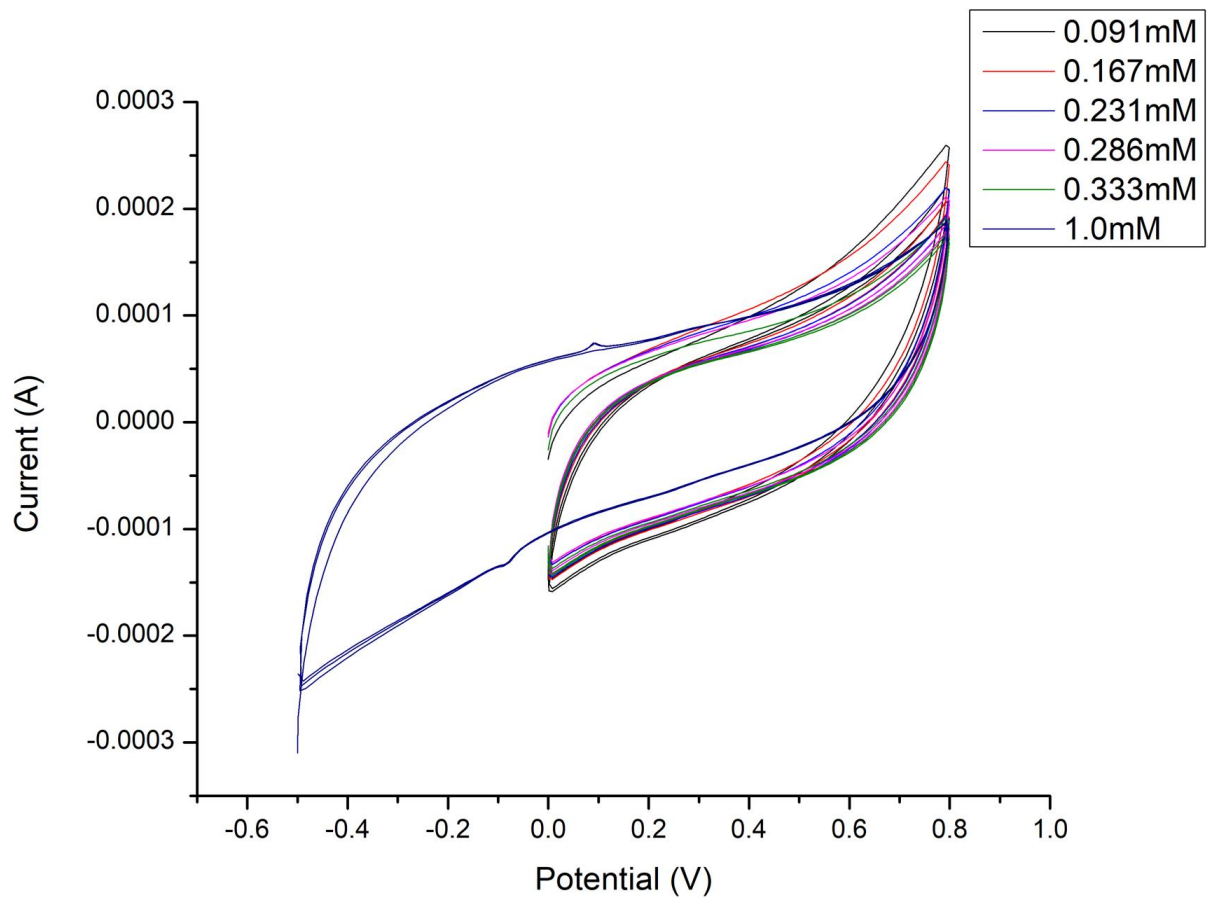
Σχήμα 7.26: Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου GO.

Στο σχήμα 7.27 φαίνεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs1. Στο διάγραμμα δεν εμφανίζονται κορυφές δυναμικού οξειδωσης ή δυναμικού αναγωγής.



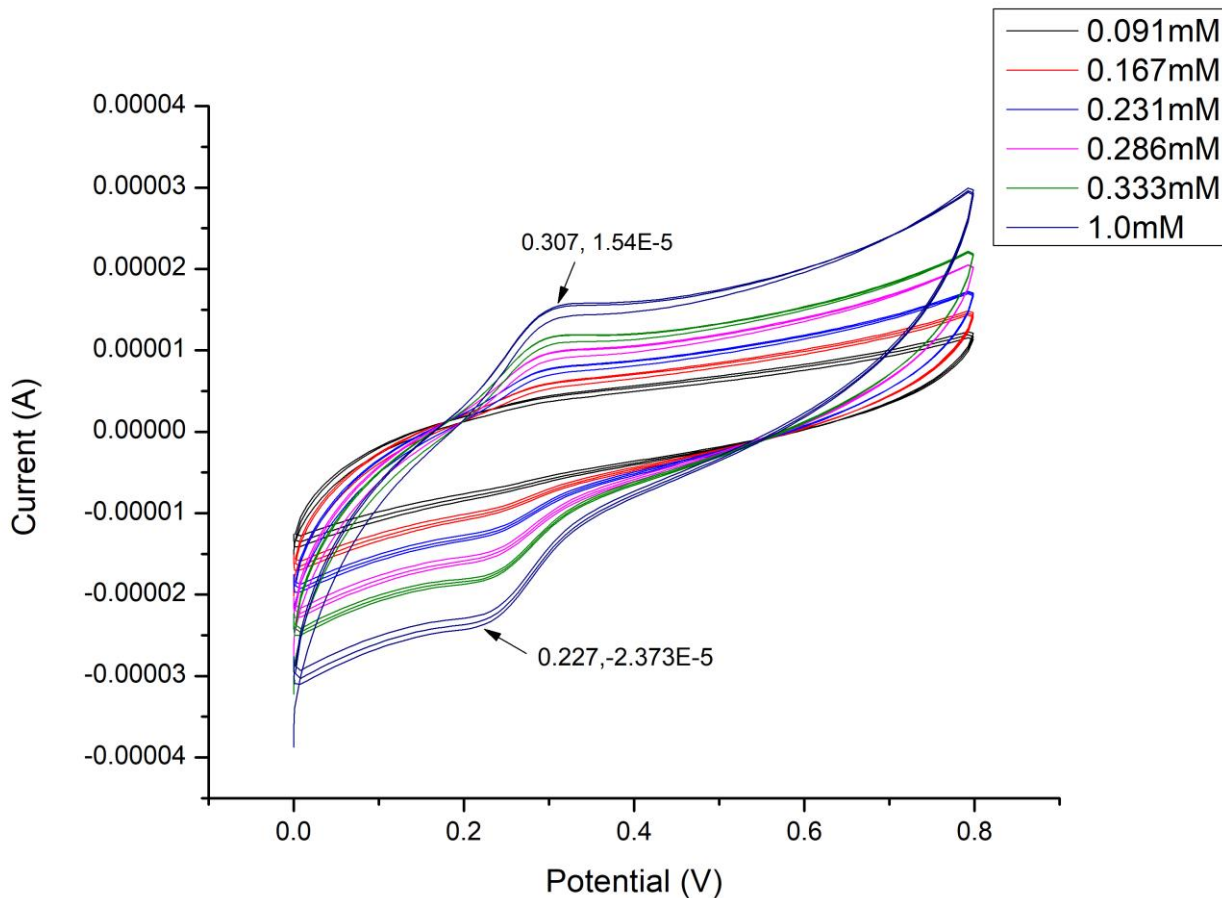
Σχήμα 7.27: Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs1.

Στο σχήμα 7.28 φαίνεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs2. Στο διάγραμμα δεν εμφανίζονται κορυφές δυναμικού οξείδωσης ή δυναμικού αναγωγής.



Σχήμα 7.28: Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs2

Στο σχήμα 7.29 φαίνεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs3. Στο διάγραμμα εμφανίζονται κορυφές δυναμικού οξείδωσης, με δυναμικό  $E=0.307V$  και ένταση ρεύματος  $i=1.54 \cdot 10^{-5}A$  και δυναμικού αναγωγής, με δυναμικό  $E=0.227V$  και ένταση ρεύματος  $i=-2.373 \cdot 10^{-5}A$ . Η διαφορά δυναμικού,  $\Delta E$ , μεταξύ της κορυφής οξείδωσης και της κορυφής αναγωγής, υπολογίζεται σε  $\Delta E=0.307-0.227=0.008V$  ή  $80mV$  και ο λόγος ρευμάτων,  $|i|$ , υπολογίζεται σε  $|i|=|1.54 \cdot 10^{-5}/2.37 \cdot 10^{-5}| \Rightarrow i=0.65$ , ο οποίος δεν είναι κοντά στη μονάδα, 1, κάτι που υποδηλώνει ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι μερικώς αντιστρεπτή.



Σχήμα 7.29: Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του παραγόμενου υβριδικού υλικού GO-CDs3

## Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές

### 8.1 Συμπεράσματα

Με τις προαναφερθείσες πειραματικές διαδικασίες παρασκευάστηκαν νανοϋλικά GO και CDs με χρήση βιομάζας από φύκη, καθώς και νανοϋβριδικών υλικών μετά από συνδυασμό αυτών των παραγόμενων υλικών. Τα παραγόμενα υλικά χαρακτηρίστηκαν με μία σειρά μεθόδων ενόργανης χημικής ανάλυσης, όπως FT-IR, XRD, UV-Vis, PL και CV. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω:

#### ➤ Όσον αφορά τις CDs

- Παρασκευάστηκαν επιτυχώς CDs με χρήση βιομάζας από φύκη, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο Β.1.3, με χρήση NaOH και οξικού οξέος.
- Στα φάσματα FT-IR των CDs εμφανίζονται όλες οι αναμενόμενες χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες, καθώς και στα UV-Vis φάσματα παρατηρούνται οι αναμενόμενες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των δεσμών C=C και C=O. Επίσης, παρατηρείται φθορισμός με την έκθεσή των παραγόμενων CDs σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV light), όπως φαίνεται στο σχήμα 8.1



Σχήμα 8.1: Φθορισμός των παραγόμενων CDs κάτω από UV ακτινοβολία.

- Από τη μελέτη των παραγόμενων CDs με τη φασματοσκοπία PL φαίνεται ότι συντέθηκαν τόσο CDs (LCF-CDs-20 και LCF-CDs-50) με εκπομπή ανεξάρτητη από την ακτινοβολία διέγερσης (ύπαρξη ενός οπτικού κέντρου), όσο και CDs (LCF-CDs-10) με εκπομπή που εξαρτάται από την ακτινοβολία διέγερσης (ύπαρξη δύο οπτικών κέντρων).

➤ Όσον αφορά το GO

- Παρασκευάστηκε επιτυχώς GO με χρήση βιομάζας από φύκη, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο B.1.4, αρχικά με την πυρόλυση της βιομάζας και μετά χρησιμοποιώντας παραλλαγή της μεθόδου Hummers.
- Τα φάσματα FT-IR είναι τα τυπικά φάσματα, μετά από χαρακτηρισμό τους, με όλα τα δομικά χαρακτηριστικά που αναμένονται.
- Τα ακτινοδιαγράμματα XRD παρουσιάζουν τις τυπικές γωνίες των κρυσταλλικών επιπέδων γραφιτικού υλικού.

➤ Όσον αφορά τα υβριδικά υλικά GO-CDs

- Παρασκευάστηκαν επιτυχώς με χρήση διαφορετικών ποσοτήτων CDs και με σταθερή ποσότητα GO.
- Μετά από χαρακτηρισμό των XRD και FT-IR διαγραμμάτων, παρατηρούνται οι αναμενόμενες χαρακτηριστικές γωνίες και κορυφές, αντίστοιχα, πιστοποιώντας την επιτυχή ανάπτυξη των συγκεκριμένων υβριδικών υλικών.
- Από τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των GO-CDs1 και GO-CDs2 είναι φανερό ότι τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν κορυφές οξειδωσης και αναγωγής, κάτι που απαιτεί περεταίρω διερεύνηση. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα, το υβριδικό υλικό GO-CDs3 παρουσιάζει κορυφές οξειδωσης και αναγωγής στα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας, χωρίς όμως η συγκεκριμένη οξειδοαναγωγική αντίδραση να είναι πλήρως αντιστρεπτή. Η διαφορά δυναμικού ΔΕ μεταξύ των κορυφών οξειδωσης και αναγωγής ήταν 80mV, ενώ ο λόγος ρευμάτων  $|i|$  υπολογίστηκε σε 0.65, το οποίο απέχει από τη μονάδα, κάτι που υποδηλώνει ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση του συστήματος είναι μερικώς αντιστρεπτή.

## 8.2 Μελλοντικές προοπτικές

Η συγκεκριμένη μελέτη εξέτασε αρκετά θέματα σχετικά με τα παραγόμενα υλικά, που αφορούν τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό τους, αλλά σίγουρα υπάρχουν πολλά που μπορούν να γίνουν περαιτέρω, προκειμένου να ερευνηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό το συγκεκριμένο αντικείμενο. Ενδεικτικά παρακάτω αναφέρονται διάφορες προσεγγίσεις προς την κατεύθυνση αυτή.

- Θα μπορούσε να εφαρμοστεί διαφορετική μέθοδος προ-κατεργασίας της βιομάζας και απομόνωσης της κυτταρίνης/λιγνίνης, όπως όξινη υδρόλυση με  $H_2SO_4$ .
- Θα μπορούσε να γίνει χρήση διαφορετικού είδους τελειών άνθρακα, όπως τελείες άνθρακα νοθευμένες με στοιχεία, όπως N και P.
- Θα μπορούσε να προηγηθεί χημική ενεργοποίηση, όπως με KOH, πριν την πυρόλυση της βιομάζας, καθώς και διαφορετικές συνθήκες πυρόλυσης, όπως διαφορετική θερμοκρασία και διάρκεια της διεργασίας.
- Θα μπορούσε επίσης να γίνει περαιτέρω διερεύνηση των παραμέτρων σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών GO/CDs, όπως διαφορετική αναλογία αντιδρώντων, διαφορετική θερμοκρασία ή διαφορετική διάρκεια σύνθεσης.
- Τέλος, θα μπορούσε να γίνει χαρακτηρισμός των υλικών και με άλλες μεθόδους, όπως φασματομετρίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX) για να εξεταστούν για παράδειγμα περαιτέρω τα μικρά μεγέθους σωματίδια που παρατηρούνται στη δομή του GO/CDs1, όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.23..



## Βιβλιογραφία

1. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 183–191.
2. Chen, Z.-L.; Wang, D.; Wang, X.-Y.; Yang, J.-H. Enhanced formaldehyde sensitivity of two-dimensional mesoporous SnO<sub>2</sub> by nitrogen-doped graphene quantum dots. *Rare Met.* 2021, 40, 1561–1570.
3. Yan, J.; Ye, F.; Dai, Q.; Ma, X.; Fang, Z.; Dai, L.; Hu, C. Recent progress in carbon-based electrochemical catalysts: From structure design to potential applications. *Nano Res. Energy* 2023, 2, e9120047.
4. De Oliveira, B.P.; Da Silva Abreu, F.O.M. Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products: Perspectives and challenges. *Mater. Lett.* 2021, 282, 128764.
5. Hoffmann, R.; Kabanov, A.; Golov, A.; Proserpio, D. (2016). "Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation". *Angewandte Chemie*. 55 (37): 10962–10976. doi:10.1002/anie.201600655
6. Wang, L., Zhang, R., Jansson, U. et al. A near-wearless and extremely long lifetime amorphous carbon film under high vacuum. *Sci Rep* 5, 11119 (2015).
7. Wade, L. G. Αρωματικές Ενώσεις. in *Οργανική Χημεία* 609–644 (Εκδόσεις Τζιόλα, 2012)
8. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. Structure of Fullerenes. in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications* 60–79 (Elsevier, 1996).
9. H.W. Kroto et al, "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene", *Nature* 318 (1985), 162-163.
10. G. Lalwani and B. Sitharaman, Multifunctional fullerene and metallofullerene based nanobiomaterials, *NanoLIFE* 08/2013; 3:1342003. DOI:10.1142/S1793984413420038
11. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56
12. M. Monthieux, V. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon* 44 (2006), 1621
13. Saifuddin, N., Raziah, A. Z. & Junizah, A. R. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *J. Chem.* 2013, 18 pp (2013).
14. Tiwari, S. K. et al. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 41, 257–317 (2016).
15. T. Tada, in W. Vielstich and H.A. Gasteiger (eds), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, Chapter 38 (John Wiley & Sons, New York, 2003), pp. 481–488.
16. Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 26 (3): 145–249. Bibcode:2001CRSSM..26..145S. doi:10.1080/20014091104189.
17. Baughman, et al., R. H. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* 297,(2002).
18. Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306(5696): p. 666-669.
19. Brodie, B.C., On the Atomic Weight of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1859. 10(11): p. 249
20. Liang, Y.Y., et al., Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. *Advanced Materials*, 2009. 21(17): p. 1679-+.

21. Georgakilas, V., et al., Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews*, 2015. 115(11): p. 4744-4822.
22. Zou, X., Liu, M., Wu, J., Ajayan, P. M., Li, J., Liu, B., et al. (2017). How nitrogen-doped graphene quantum dots catalyze electroreduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons and oxygenates. *ACS Catal.* 7, 6245–6250. doi: 10.1021/acscatal.7b01839
23. Wang, Youfu; Hu, Aiguo (2014). "Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications". *Journal of Materials Chemistry C*. 2 (34): 6921–39. doi:10.1039/C4TC00988F.
24. Xu, Xiaoyou; Ray, Robert; Gu, Yunlong; Ploehn, Harry J.; Gearheart, Latha; Raker, Kyle; Scrivens, Walter A. (2004). "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments". *Journal of the American Chemical Society*. 126 (40): 12736–7. doi:10.1021/ja040082h. PMID 15469243.
25. Koutsogiannis, Panagiotis & Thomou, Eleni & Stamatis, Haralambos & Gournis, Dimitrios & Rudolf, Petra. (2020). Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications. *Advances in Physics: X*. 5. 1758592. 10.1080/23746149.2020.1758592.
26. Tian, P.; Tang, L.; Teng, K.S.; Lau, S.P. (2018). "Graphene quantum dots from chemistry to applications". *Materials Today Chemistry*. 10: 221–258. doi:10.1016/j.mtchem.2018.09.007.
27. Zhang, M.R.; Su, R.; Zhong, J.; Fei, L.; Cai, W.; Guan, Q.W.; Li, W.J.; Li, N.; Chen, Y.S.; Cai, L.L. Red/orange dual-emissive carbon dots for pH sensing and cell imaging. *Nano Res.* 2019, 12, 815–821.
28. Zhang, Y.N.; Zhang, X.W.; Shi, Y.P.; Sun, C.; Zhou, N.; Wen, H.X. The synthesis and functional study of multicolor nitrogen-doped carbon dots for live cell nuclear imaging. *Molecules* 2020, 25, 306.
29. Qin, K.H.; Zhang, D.F.; Ding, Y.F.; Zheng, X.D.; Xiang, Y.Y.; Hua, J.H.; Zhang, Q.; Ji, X.L.; Li, B.; Wei, Y.L. Applications of hydrothermal synthesis of Escherichia coli derived carbon dots in in vitro and in vivo imaging and p-nitrophenol detection. *Analyst* 2020, 145, 177–183
30. Shu, Y.; Lu, J.; Mao, Q.X.; Song, R.S.; Wang, X.Y.; Chen, X.W.; Wang, J.H. Ionic liquid mediated organophilic carbon dots for drug delivery and bioimaging. *Carbon* 2017, 114, 324–333.
31. Kailasa, S.K.; Bhamore, J.R.; Koduru, J.R.; Park, T.J. Carbon dots as carriers for the development of controlled drug and gene delivery systems. In *Biomedical Applications of Nanoparticles*; Grumezescu, A.M., Ed.; Elsevier:Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 295–317.
32. Jana, J.; Lee, H.J.; Chung, J.S.; Kim, M.H.; Hur, S.H. Blue emitting nitrogen-doped carbon dots as a fluorescent probe for nitrite ion sensing and cell-imaging. *Anal. Chim. Acta* 2019, 1079, 212–219.
33. Wang, J.; Li, R.S.; Zhang, H.Z.; Wang, N.; Zhang, Z.; Huang, C.Z. Highly fluorescent carbon dots as selective and visual probes for sensing copper ions in living cells via an electron transfer process. *Biosens. Bioelectron.* 2017, 97, 157–163.
34. Yu, H.J.; Shi, R.; Zhao, Y.F.; Waterhouse, G.I.; Wu, L.Z.; Tung, C.H.; Zhang, T.R. Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis. *Adv. Mater.* 2016, 28, 9454–9477.
35. Zhou, Y.; Zahran, E.M.; Quiroga, B.A.; Perez, J.; Mintz, K.J.; Peng, Z.; Liyanage, P.Y.; Pandey, R.R.; Chusuei, C.C.; Leblanc, R.M. Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence. *Appl. Catal. B* 2019, 248, 157–166
36. Fernando, K.S.; Sahu, S.; Liu, Y.; Lewis, W.K.; Gulians, E.A.; Jafariyan, A.; Wang, P.; Bunker, C.E.; Sun, Y.P. Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 8363–8376

37. Liu, M.L.; Xu, Y.H.; Niu, F.S.; Gooding, J.J.; Liu, J.Q. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst* 2016, 141, 2657–2664.
38. Hou, Y.X.; Lu, Q.J.; Deng, J.H.; Li, H.T.; Zhang, Y.Y. One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion. *Anal. Chim. Acta* 2015, 866, 69–74.
39. Dey, S.; Govindaraj, A.; Biswas, K.; Rao, C.N.R. Luminescence properties of boron and nitrogen doped graphene quantum dots prepared from arc-discharge-generated doped graphene samples. *Chem. Phys. Lett.* 2014, 595–596, 203–208.
40. Si, J.H.; Yan, L.H.; Nguyen, V.; Hou, X. Femtosecond laser-assisted synthesis of highly photoluminescent carbon nanodots for Fe<sup>3+</sup> detection with high sensitivity and selectivity. *Opt. Mater. Express* 2016, 6, 312–320.
41. Nguyen, V.; Zhao, N.; Yan, L.; Zhong, P.; Le, P.H. Double-pulse femtosecond laser ablation for synthesis of ultrasmall carbon nanodots. *Mater. Res. Express* 2020, 7, 015606–015612. [CrossRef]
42. Xu, H.H.; Yan, L.; Nguyen, V.; Yu, Y.; Xu, Y.M. One-step synthesis of nitrogen-doped carbon nanodots for ratiometric pH sensing by femtosecond laser ablation method. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 414, 238–243.
43. Li, X.; Chai, C.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Choi, M.M.F. Microwave synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for the selective detection of Hg<sup>2+</sup> and glutathione. *Opt. Mater.* 2020, 99, 109559–109567.
44. Tabaraki, R.; Abdi, O. Microwave assisted synthesis of N-doped carbon dots: Aneasy, fast and cheap sensor for determination of aspartic acid in sport supplements. *J. Fluoresc.* 2019, 29, 751–756.
45. Deng, Z.Q.; Liu, C.; Jin, Y.Z.; Pu, J.L.; Wang, B.; Chen, J.C. High quantum yield blue- and orange-emitting carbon dots: One-step microwave synthesis and applications as fluorescent films and in fingerprint and cellular imaging. *Analyst* 2019, 144, 4569–4574.
46. Qin, J.; Zhang, L.M.; Yang, R. Solid pyrolysis synthesis of excitation-independent emission carbon dots and its application to isoniazid detection. *J. Nanopart. Res.* 2019, 21, 59–70.
47. Tian, M.; Wang, Y.T.; Zhang, Y. Synthesis of fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots for selective detection of picric acid in water samples. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018, 18, 8111–8117.
48. Hu, Y.W.; Wang, Y.X.; Wang, C.T.; Ye, Y.W.; Xue, Q.J. One-pot pyrolysis preparation of carbon dots as eco-friendly nanoadditives of water-based lubricants. *Carbon* 2019, 152, 511–520.
49. Lu, J.Y.; Su, L.B.; Feng, G.; Jiang, J.T.; Hong, G.R.S.; Sun, Z.M.; Li, L.L. Potential application of nitrogen-doped carbon quantum dots synthesized by a solvothermal method for detecting silver ions in food packaging. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2019, 16, 2518.
50. Lin, L.P.; Wang, Y.H.; Xiao, Y.L.; Liu, W. Hydrothermal synthesis of carbon dots codoped with nitrogen and phosphorus as a turn-on fluorescent probe for cadmium(II). *Microchim. Acta* 2019, 186, 147.
51. Xu, D.D.; Lei, F.; Chen, H.H.; Yin, L.Q.; Shi, Y.; Xie, J.J. One step hydrothermal synthesis and optical properties of self-quenching-resistant carbon dots towards fluorescent ink and as nanosensors for Fe<sup>3+</sup> detection. *RSC Adv.* 2019, 9, 8290–8299.

52. Liu, H.; Zhang, H.W.; Li, J.Y.; Tang, Y.Y.; Cao, Y.; Jiang, Y. Organic-inorganic hybrid carbon dots for cell imaging. *Mater. Res. Express* 2018, 5, 045009–045015.
53. Rong, M.C.; Yang, X.H.; Huang, L.Z.; Chi, S.T.; Zhou, Y.B. Hydrogen peroxide-assisted ultrasonic synthesis of BCNO QDs for the anthrax biomarker detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 11, 2336–2343.
54. Huang, H.Y.; Cui, Y.; Liu, M.Y.; Chen, J.Y.; Wan, Q.; Wen, Y.Q.; Deng, F.J.; Zhou, N.G.; Zhang, X.Y.; Wei, Y. A one-step ultrasonic irradiation assisted strategy for the preparation of polymer-functionalized carbon quantum dots and their biological imaging. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 532, 767–773.
55. Qiao, Z.A.; Wang, Y.F.; Gao, Y.; Li, H.W.; Dai, T.Y.; Liu, Y.L.; Huo, Q.S. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chem. Commun.* 2010, 46, 8812–8814.
56. Zheng, H.; Wang, Q.; Long, Y.; Zhang, H.; Huang, X.; Zhu, R. Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway. *Chem. Commun.* 2011, 47, 10650–10652.
57. Liu, H.; Li, Z.; Sun, Y.; Geng, X.; Hu, Y.; Meng, H.; Ge, J.; Qu, L. Synthesis of luminescent carbon dots with ultrahigh quantum yield and inherent folate receptor-positive cancer cell targetability. *Sci. Rep.* 2018, 8, 1086.
58. Yarur, F.; Macairan, J.R.; Naccache, R. Ratiometric detection of heavy metal ions using fluorescent carbon dots. *Environ. Sci.* 2019, 6, 1121–1130.
59. Xue, B.; Yang, Y.; Sun, Y.; Fan, J.; Li, X.; Zhang, Z. Photoluminescent lignin hybridized carbon quantum dots composites for bioimaging applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 122, 954–961.
60. Tripathi, M.; Sahu, J.N.; Ganesan, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 55, 467–481.
61. Ghimire, A.; Frunzo, L.; Pontoni, L.; d'Antonio, G.; Lens, P.N.L.; Esposito, G.; Pirozzi, F. Dark fermentation of complex waste biomass for biohydrogen production by pretreated thermophilic anaerobic digestate. *J. Environ. Manag.* 2015, 152, 43–48.
62. Koupaie, E.H.; Dahadha, S.; Lakeh, A.A.B.; Azizi, A.; Elbeshbishy, E. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review. *J. Environ. Manag.* 2019, 233, 774–784.
63. Zuo, P.L.; Lu, X.H.; Sun, Z.G.; Guo, Y.H.; He, H. A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots. *Microchim. Acta* 2016, 183, 519–542.
64. Zhou, J.J.; Sheng, Z.H.; Han, H.Y.; Zou, M.Q.; Li, C.X. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. *Mater. Lett.* 2012, 66, 222–224.
65. Lu, W.B.; Qin, X.Y.; Liu, S.; Chang, G.H.; Zhang, Y.W.; Luo, Y.L.; Asiri, A.M.; Al-Youbi, A.O.; Sun, X.P. Economical, Green Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Their Use as Probes for Sensitive and Selective Detection of Mercury(II) Ions. *Anal. Chem.* 2012, 84, 5351–5357.
66. Prasannan, A.; Imae, T. One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 15673–15678.
67. A. Jaiswal, S. S. Ghosh and A. Chattopadhyay, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 407
68. S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. G. Luo, L. Cao, M. J. Meziani, J.-H. Liu, Y. Liu and M. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 18110
69. Tingting Yu et al "A rapid microwave synthesis of green-emissive carbon dots with solid-state fluorescence and pH-sensitive properties"

70. Park, S.Y.; Lee, H.U.; Park, E.S.; Lee, S.C.; Lee, J.W.; Jeong, S.W.; Chi, H.K.; Lee, Y.C.; Yun, S.H.; Lee, J. Photoluminescent Green Carbon Nanodots from Food-Waste-Derived Sources: Large-Scale Synthesis, Properties, and Biomedical Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 3365–3370
71. Faridbod, F.; Sanati, A.L. Graphene quantum dots in electrochemical sensors/biosensors. *Curr. Anal. Chem.* 2019, 15, 103–123
72. Gupta, S.; Smith, T.; Banaszak, A.; Boeck, J. Graphene quantum dots electrochemistry and sensitive electrocatalytic glucose sensor development. *Nanomaterials* 2017, 7, 301.
73. Baluta, S.; Lesiak, A.; Cabaj, J. Graphene quantum dots-based electrochemical biosensor for catecholamine neurotransmitters detection. *Electroanalysis* 2018, 30, 1781–1790
74. García-Mendiola, T.; Bravo, I.; Lopez-Moreno, M.; Pariente, F.; Wannemacher, R.; Weber, K.; Popp, J.; Lorenzo, E. Carbon nanodots based biosensors for gene mutation detection. *Sens. Actuator B Chem.* 2018, 256, 226–233.
75. Zhang, L., Xia, J., Zhao, Q., Liu, L., & Zhang, Z. (2017). Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Scientific Reports*, 7(1), 44753.
76. Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., ... & Yang, B. (2013). Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(14), 3953-3957.
77. Li, H., Kang, Z., Liu, Y., & Lee, S. T. (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(46), 24230-24253.
78. Zhang, Y., & Liu, Y. (2018). Carbon dots: a small conundrum. *Trends in Chemistry*, 1(2), 235-246.
79. Li, S., Wang, L., Chuskit, D., He, Y., & Wang, C. (2021). Carbon dots-based electrochemical sensors for the detection of biomolecules. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 330, 129331.
80. K.S. Novoselov et al, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306 (2004), 666-669.
81. Peter J. F. Harris (2018): "Transmission electron microscopy of carbon: A brief history". *C - Journal of Carbon Research*, volume 4, issue 1, article 4 (17 pages). doi:10.3390/c4010004
82. Lee, Changgu (2008). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science*. 321 (385): 385–388. Bibcode:2008Sci...321..385L. doi:10.1126/science.1157996. PMID 18635798. S2CID 206512830.
83. Zhu, Shou-En; Yuan, Shengjun; Janssen, G. C. A. M. (1 October 2014). "Optical transmittance of multilayer graphene". *EPL*. 108 (1): 17007. doi:10.1209/0295-5075/108/17007.
84. Hernandez Y, Pang S, Feng X, Müllen K. Graphene and Its Synthesis. 2012:415-38.
85. Bonaccorso F, Lombardo A, Hasan T, Sun Z, Colombo L, Ferrari AC. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*. 2012;15(12):564-89.
86. Iong SW, Loh KP. Graphene Properties and Application. 2014:565-83.
87. Spanos KN, Georgantzinos SK, Anifantis NK. Mechanical properties of graphene nanocomposites: A multiscale finite element prediction. *Composite Structures*. 2015;132:536-44.
88. Abdullah SI, Ansari MNM. Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *HBRC Journal*. 2015;11(2):151-6.
89. Grima JN, Winczewski S, Mizzi L, GTECH MC, Cauchy R, Get R, et al. Tailoring Graphene to Achieve Negative Poisson's Ratio Properties. *Advanced materials*. 2015; 27(8):1455-9.
90. Graphene science handbook: electrical and optical properties.
91. Pop E, Varshney V, Roy AK. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*. 2012;37(12):1273-81

92. Novoselov KS, Falko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012;490(7419):192-200.
93. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society reviews*. 2010;39(1):228-40.
94. Wang X-L, Dou SX, Zhang C. Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. *NPG Asia Materials*. 2010;2(1):31-8.
95. Koch M, Ample F, Joachim C, Grill L. Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nature nanotechnology*. 2012;7(11):713-7.
96. Tripathi, M.; Sahu, J.N.; Ganesan, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev*. 2016, 55, 467–481.
97. Ghimire, A.; Frunzo, L.; Pontoni, L.; d'Antonio, G.; Lens, P.N.L.; Esposito, G.; Pirozzi, F. Dark fermentation of complex waste biomass for biohydrogen production by pretreated thermophilic anaerobic digestate. *J. Environ. Manag.* 2015, 152, 43–48.
98. Koupaie, E.H.; Dahadha, S.; Lakeh, A.A.B.; Azizi, A.; Elbeshbishy, E. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review. *J. Environ. Manag.* 2019, 233, 774–784.
99. *Second Generation Biofuels and Biomass: Essential Guide for Investors, Scientists and Decision Makers*, First Edition. Roland A. Jansen.
100. S. R. Patt, J. C. Manuel, and D. W. Shrestha, "Categories of biomass utilization," *Energy Policy*, vol. 28, no. 14, pp. 887-894, 2000.
101. S. S. M. Hassan, A. S. Islam, and M. S. Uddin, "Biomass resources and their bioenergy potential in Bangladesh," *BioResources*, vol. 8, no. 4, pp. 6266-6281, 2013.
102. R. P. Overend, "Biomass energy utilization," *Biomass and Bioenergy*, vol. 5, no. 3, pp. 167-177, 1993.
103. Fleurence, J. (1999). Seaweed proteins: Biochemical, nutritional aspects and potential uses. *Trends in Food Science & Technology*, 10(1), 25-28.
104. Borines, M. G., de Leon, R. L., & Cuello, J. L. (2011). Bioethanol production from the enzymatic hydrolysis of cellulose of *Enhalus su.lfolius*. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 4054-4059.
105. Demirbas, A. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*, 50(9), 2239-2249.
106. Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Soccol, V. T., & Vandenberghe, L. P. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: Cassava bagasse. *Bioresource Technology*, 74(1), 81-87.
107. Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials Science and Engineering: An Introduction* (10th ed.). Wiley.
108. Smith, J. D., & Johnson, A. B. (2020). Applications of X-ray Spectroscopy in Material Science and Technology. *Materials*, 13(13), 2854. DOI: 10.3390/ma13132854.
109. Smith, B. C. (2019). Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Chemistry and Biology. *Applied Spectroscopy Reviews*, 54(5), 399-432.
110. Smith, A. B. (2020). Molecular Absorption Spectroscopy: Principles and Applications. *Analytical Chemistry Insights*, 15, 1177390120977417. DOI: 10.1177/1177390120977417.
111. Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley.
112. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning.

113. Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., & Sawyer, L. (2017). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer.
114. Reimer, L., & Kohl, H. (2008). Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer.
115. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, N.Y., 1980
116. Compton, R. G., & Banks, C. E. (Eds.). (2018). *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. Imperial College Press.
117. Zoski, C. G. (Ed.). (2002). *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier.
118. Κ. Κορδάτος, "Αλλοτροπικές μορφές Άνθρακα," Αθήνα, Ελλάδα, 2014.
119. Κ. Κορδάτος, "Τεχνολογία Προηγμένων Κεραμικών Υλικών," Αθήνα, Ελλάδα, 2017.
120. Kraan, S. (2013). Mass-cultivation of carbohydrate-rich macroalgae, a possible solution for sustainable biofuel production. *Journal of Applied Phycology*, 25(2), 677-686.
121. Mata, T. M., et al. (2010). Seaweeds as a source of biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6), 1819-1830.
122. Holdt, S. L., & Kraan, S. (2011). Bioactive compounds in seaweed: Functional food applications and legislation. *Journal of Applied Phycology*, 23(3), 543-597.
123. Plackett, D., et al. (2017). Seaweed-based packaging films: A review. *Journal of Applied Phycology*, 29(2), 1053-1071.
124. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Wiley.
125. Δημήτριος Γουρνής. Χημεία υλικών – Νανοπορώδη & Φυλλόμορφα υλικά.

## Βιογραφικό σημείωμα

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Νικόλαος Ευγενίδης

Όνομα πατρός: Θωμάς **Ευγενίδης**

Όνομα μητρός: Αναστασία Πλευριτάκη

Ημερομηνία Γέννησης: 18/5/92

Διεύθυνση: Σκύρου 64, Αθήνα

Τηλέφωνο: 6944541078

Στρατιωτικές Υποχρεώσεις: Εκπληρωμένες (10/3/20 έως 10/11/20)

Email: nick.evge@gmail.com

### ΣΠΟΥΔΕΣ

- 19/3/21 Δίπλωμα Μηχανικού Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Βαθμός διπλώματος: (Λίαν Καλώς) 6,72

- Προπτυχιακή Διπλωματική εργασία με τίτλο: Σύνθεση και χαρακτηρισμός υβριδικών υπερδομών με βάση τον άνθρακα

(Βαθμός διπλωματικής 10).

- Απόφοιτος Λεοντείου Λυκείου Πατησίων (2010)

### ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Πτυχίο **FCE** (B2) στην αγγλική γλώσσα.

Πτυχίο B1 στη γαλλική γλώσσα.

### ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 5/8/20-5/10/20: Στη διεύθυνση υποδομής και προστασίας περιβάλλοντος του ΓΕΣ κατά τη στρατιωτική θητεία, παρέιχα θεωρητική υποστήριξη σε θέματα στατικής φύσεως επίσης ασχολήθηκα με την παροχή υπηρεσιών διοικητικής – γραμματειακής φύσεως.



## ΣΥΝΕΔΡΙΑ - ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Katsantonis S., Evgenidis N., Passadis K., Kordatos K., Synthesis of carbon dots from *Posidonia oceanica* leaves., 10<sup>th</sup> International CEMEPE & SECOTOX Conference, Skiathos island, Greece, 05-09 June 2023.