



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ  
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΓΙΑ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ  
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ (M.Sc.)**

της

**ΑΚΡΙΒΗΣ- ΜΑΡΙΑΣ ΜΑΝΩΛΟΥΚΟΥ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**Επιβλέπων :** Δημήτριος Γουρνής  
Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών

Ιωάννινα, Μάιος 2017



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ  
ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

της

**ΑΚΡΙΒΗΣ-ΜΑΡΙΑΣ ΜΑΝΩΛΟΥΚΟΥ**

**Επιβλέπων :** Δημήτριος Γουρνής  
Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την .....

(Υπογραφή)

.....  
Δημήτριος Γουρνής  
Καθηγητής Τμήματος Μ.Ε.Υ

(Υπογραφή)

.....  
Δημήτριος Φωκάς  
Αναπληρωτής Καθηγητής  
Τμήματος Μ.Ε.Υ

(Υπογραφή)

.....  
Μηγάλης Καρακασίδης  
Καθηγητής Τμήματος Μ.Ε.Υ

Ιωάννινα, Μάιος 2017

*(Υπογραφή)*

.....

**ΑΚΡΙΒΗ-ΜΑΡΙΑ ΜΑΝΩΛΟΥΚΟΥ**

Πτυχιούχα Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

## Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Νανοσύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών στα Προηγμένα Υλικά (2015-2017).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά κυρίως τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δημήτριο Γουρνή, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την ανάθεση της παρούσας διατριβής ειδίκευσης αλλά και για τη συστηματική καθοδήγηση και ενθάρρυνση που μου επέδειξε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Θεόδωρο Στερίωτη Ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος» για την επιστημονική συνεργασία που μου πρόσφερε και τον Χρήστο Ταμπαξή Υποψήφιο Διδάκτορα στην ερευνητική ομάδα του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος» για τις μετρήσεις προσρόφησης  $H_2$ .

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κυριακή Τσίρκα Υποψήφια Διδάκτορ του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman και την Σταυρούλα Μουλατσίωτη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά επίσης την Γιώτα Στάθη του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την άψογη συνεργασία και τις χρήσιμες συζητήσεις που είχαμε κατά την διάρκεια της επίσκεψής μου στο εργαστήριο της καθώς και για τη βοήθεια της στις μετρήσεις προσρόφησης βαρέων μετάλλων.

Για την ολοκλήρωση της διατριβής μου με βοήθησαν επίσης και μερικοί σημαντικοί άνθρωποι τους οποίους θέλω να αναφέρω και να τους ευχαριστήσω για την δουλειά τους και την πολύ καλή συνεργασία μας. Τους συναδέλφους μου στο CCL για την καταπληκτική παρέα και την βοήθεια τους σε επιστημονικό επίπεδο όποτε χρειάστηκε. Τη Λένα Θώμου, τον Κώστα Δήμο, τη Μυρσίνη Αντωνίου, τον Αντώνη Κουλουμπή, την Κυριακή-Μαρίνα Λύρα, τη Γιούλη Ζυγούρη, το Λευτέρη Μουζουράκη, την Ευά Σκούρα, το Θεοδώση Γούση το Νίκο Χαλμπέ τη Χριστίνα Γιώτη, τον Κωσταντίνο Σπύρου και τη Σουζάνα Παππά.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω και τους φίλους μου εκτός εργαστηρίου τα Τσιλία μου τα καλά που είναι πάντα δίπλα μου και αυτή τη μοναδική τύπισσα στη ζωή μου αυτή τη Μαριάννα και έναν

άλλο τύπο που λέγεται Σωτήρης. Το τζέλι και τον μπιφάνα μου, το αναπηράκι και το μαριλενί, το τσούκι, το φωτάρα τον ορέεεχτη και το μπαρλίτο, τον γιασαάνη και το ψαράκι, την δανάη και τη νάταλι πετρίτης τον καλυμνιό και τον σωκρατάκο! Και προφανώς την φαίη και τη γαλάτεια και τις άλλες τρελές τις κρητικές μία και μία τους όλες!!

## Περίληψη

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη και μελέτη τροποποιημένων δομών γραφενίου για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές. Στην παρούσα διπλωματική εργασία τέσσερα νέα οργανικά τροποποιημένα νανοσύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο παρασκευάστηκαν με ενσωμάτωση οργανικών παραγώγων με διαφορετικές τερματικές ομάδες (-NH<sub>2</sub>, -COOH, -SH ή -CS<sup>2</sup>) στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Τα οργανικά μόρια όπως (α) αιθυλενοδιαμίνη, (β) 3-αμινοπροπιονικό οξύ, (γ) 2-αμινοαιθανοθειόλη και (δ) αιθυλενοδιαμινοδιθειοκαρβαμιδικού χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των γραφενίων προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της είδους των λειτουργικών ομάδων τους, για να δεσμεύουν ιόντα βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Τα οργανικά τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη (XRD), υπέρυθη (FTIR), Φασματοσκοπία Raman και θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG / DTA). Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι τα οργανικά μόρια παρεμβάλλονται μέσα στον ενδοστρωματικό χώρο σχεδόν παράλληλα προς τα φύλλα των οξειδίων του γραφενίου. Η ροφητική τους ικανότητα εκτιμήθηκε για την απομάκρυνση του χαλκού Cu από υδατικά διαλύματα ως συνάρτηση του pH.

Στο δεύτερο μέρος παρασκευάστηκε υποστρωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο το οποίο εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσίασε μελετήθηκε ως προς την ικανότητα δέσμευσης αερίου υδρογόνου. Ο υποστρωτής που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των υποστρωμένων υβριδικών γραφενίων ήταν οργανοπυριτικοί κύβοι, οι οποίοι προέκυψαν από την ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση οργανο-αλκοξειδίων (APTEOS). Η ανάπτυξη υποστρωμένων δομών βασίζεται στην χημεία ένθεσης. Μετά την ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων στο γραφένιο μετασχηματίσαμε όλες τις δραστικές ομάδες της επιφάνειας του σε καρβοξύλια και τις τροποποιήσαμε με χλωριούχο μαγνήσιο και τέλος με μεμβράνη ιονανταλλαγής βγάλαμε τα Cl<sup>-</sup>. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με έναν συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού όπως περίθλαση ακτίνων-X, φασματοσκοπίες FT-IR, Raman, θερμική ανάλυση (DTA/TG). Η ροφητική ικανότητα του υλικού σε υδρογόνο εκτιμήθηκε σε θερμοκρασία υγρού αζώτου σε υψηλές πιέσεις (80 bar).

Συμπερασματικά, η επέκταση της μελέτης του γραφενίου στον τομέα της προσρόφησης αντιπροσωπεύει ένα ισχυρό εργαλείο στην βελτίωση του ελέγχου της ρύπανσης του περιβάλλοντος και την εναλλακτική ανάπτυξη ενέργειας.



## Abstract

The aim of this thesis was the development and study of modified graphene structures for environmental and energy applications. In the present thesis, four new organic-modified graphene based nanohybrids were prepared by embedding organic derivatives with different chelating functionalities ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$  or  $-\text{CS}_2$ ) in the interlayer space of graphene oxide. Organic molecules such as (a) ethylenediamine, (b) 3-aminopropionic acid, (c) 2-aminoethanethiol and (d) ethylenediamine-dithiocarbamate were used for the graphene modification in order to study the effect of the chelating functionality on heavy metal ions binding from aqueous solutions. The organo-GOs were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), infrared (FTIR), Raman Spectroscopy and Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG/DTA). The experimental data showed that the organic molecules are intercalated into the interlamellar space with the long dimension parallel to the graphene oxide sheets. Their sorbing properties were evaluated for the removal of heavy metal Cu from aqueous solutions as a function of the pH.

In the second section, Mg-based pillared graphene with organosilicon cubes, was prepared to be studied for its sorption capacity of hydrogen due to its large surface area. The precursor used in the synthesis of pillared hybrid graphene was organosilicon cubes, which resulted from the controlled hydrolysis and condensation of organo-alkoxide (APTEOS). The growth of the pillared structures was based on insertion chemistry. After the insertion of the organosilicon cubes in the graphene we transformed all the functional groups of the surface in carboxyls and then we modified them with magnesium chloride and finally we removed the chloro-ions  $\text{Cl}^-$  with an ion exchange membrane. The materials prepared were characterized by a combination of characterization techniques such as X-ray diffraction spectroscopy, FT-IR, Raman, thermal analysis (DTA / TG). The sorption capacity of the material in hydrogen was estimated at a liquid nitrogen temperature at high pressures (80 bar).

In conclusion, the extension of the graphene study in the field of adsorption represents a powerful tool in improving the control of environmental pollution and in the development of an alternative green energy.



## Πίνακας περιεχομένων

<b>1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ .....</b>	<b>4</b>
2.1	Άνθρακας .....	4
2.2	Νανουλικά άνθρακα.....	5
2.3	Διαμάντι .....	6
2.4	Φουλερένια .....	7
2.5	Γραφίτης .....	9
2.6	Νανοσωλήνες άνθρακα .....	11
<b>3</b>	<b>ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....</b>	<b>15</b>
3.1	Εισαγωγή.....	15
3.2	Μορφολογία και δομή.....	16
3.3	Ιδιότητες γραφενίου .....	17
3.3.1	<i>Μηχανικές ιδιότητες.....</i>	<i>17</i>
3.3.2	<i>Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....</i>	<i>18</i>
3.3.3	<i>Θερμικές ιδιότητες.....</i>	<i>19</i>
3.3.4	<i>Οπτικές ιδιότητες.....</i>	<i>19</i>
3.3.5	<i>Ηλεκτρικές ιδιότητες.....</i>	<i>20</i>
3.4	Εφαρμογές γραφενίου .....	21
3.5	Σύνθεση γραφενίου .....	22
3.5.1	<i>Μηχανική απολέπιση.....</i>	<i>23</i>
3.5.2	<i>Θερμική CVD.....</i>	<i>23</i>
3.5.3	<i>Ενίσχυση πλάσματος CVD.....</i>	<i>24</i>
3.5.4	<i>Επιταξιακή ανάπτυξη σε SiC ή σε άλλα υποστρώματα.....</i>	<i>25</i>
3.5.5	<i>Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου.....</i>	<i>26</i>
<b>4</b>	<b>ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ .....</b>	<b>27</b>
4.1	Δομή του οξειδίου του γραφενίου .....	27
4.2	Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου .....	29

---

4.3	Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου .....	30
4.4	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου.....	32
4.5	Επιφανειακή τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου.....	34
4.5.1	Ομοιοπολική τροποποίηση .....	35
4.5.2	Μη ομοιοπολική τροποποίηση.....	38
<b>5</b>	<b>ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ .....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ .....</b>	<b>44</b>
6.1	Φασματοφωτομετρία υπερύθρου IR.....	44
6.1.1	Εισαγωγή.....	44
6.1.2	Ανάλυση φασμάτων πολυατομικών μορίων.....	46
6.1.3	Ένταση των φασματικών ταινιών (ή γραμμών) στο IR.....	47
6.1.4	Ποσοτική ανάλυση με υπέρυθρη φασματοσκοπία .....	47
6.1.5	Ερμηνεία φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας.....	48
6.1.6	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό <i>Fourier</i> .....	49
6.2	Φασματοσκοπία RAMAN .....	51
6.2.1	Εισαγωγή.....	51
6.2.2	Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας <i>Raman</i> .....	51
6.2.3	Τεχνική φασματοσκοπίας <i>Raman</i> .....	53
6.3	Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	54
6.3.1	Εισαγωγή.....	54
6.3.2	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).....	54
6.3.3	Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) .....	56
6.4	Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) .....	58
6.4.1	Θεμελιώδεις αρχές .....	58
6.4.2	Περίθλαση των ακτίνων X.....	58
6.4.3	Νόμος του <i>Bragg</i> .....	59
6.4.4	Αρχή λειτουργίας διάταξης περίθλασης ακτίνων X .....	60
6.5	Ανάλυση ειδικής επιφάνειας (BET) - Ποροσιμετρία N <sub>2</sub> .....	61
6.5.1	Εισαγωγή.....	61
6.5.2	Μέθοδος <i>Brunauer-Emmett-Teller BET</i> .....	62
6.5.3	Οργανολογία.....	63

---

6.6	Βολταμετρία.....	63
6.6.1	Εισαγωγή.....	63
6.6.2	Διάταξη .....	64
6.6.3	Αναδιαλυτική βολταμετρία.....	65
<b>7</b>	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ .....</b>	<b>67</b>
7.1	Χημικά αντιδραστήρια.....	67
7.2	Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου .....	70
7.3	Σύνθεση οργανοτροποποιημένων γραφενίων .....	70
7.3.1	Σύνθεση αιθυλενοάμινο διθειοκαρβαμίδιο (DTC).....	71
7.3.2	Ένθεση οργανικών ενώσεων στο οξύδιο του γραφενίου .....	72
7.4	Σύνθεση υποστυλωμένου γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο .....	72
7.4.1	Σύνθεση οργανοπυριτικών κυβικών δομών.....	72
7.4.2	Ένθεση οργανοπυριτικών κύβων APTEOS στο οξύδιο του γραφενίου .....	73
7.4.3	Χημική τροποποίηση όλων των λειτουργικών ομάδων του υποστυλωμένου γραφενίου με τους οργανοπυριτικούς κύβους.....	73
7.4.4	Δημιουργία συμπλόκων οργανοπυριτικών κύβων APTEOS στο οξύδιο του γραφενίου.....	73
7.5	Πειραματικές διατάξεις οργάνων χαρακτηρισμού & προετοιμασία δειγμάτων .....	74
<b>8</b>	<b>ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>77</b>
8.1	Χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου.....	77
8.2	Υβριδικά οργανοτροποποιημένα γραφένια.....	81
8.2.1	Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών .....	82
8.3	Υποστυλωμένο γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο.....	91
8.3.1	Χαρακτηρισμός υβριδικού υλικού.....	91
<b>9</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....</b>	<b>97</b>
<b>10</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>100</b>

# 1

## *ΕΙΣΑΓΩΓΗ*

Το γραφένιο, ως ένα ιδανικό δισδιάστατο υλικό και μονό-ατομικό στρώμα του γραφίτη, έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον στη επιστημονική έρευνα λόγω της μοναδικής δομής του και τις εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες του. Ειδικά τα τροποποιημένα υλικά με βάση το γραφενιο παρουσιάζουν τεράστια ικανότητα προσρόφησης, εξαιρετική καταλυτική απόδοση και άφθονη διαθεσιμότητα. Αυτοί οι σημαντικοί παράγοντες κάνουν αυτά τα υλικά κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις προσφέροντας ένα ευρύ φάσμα δυνατοτήτων στις περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές.

Το γραφένιο και το οξείδιο του, είναι το νεότερο μέλος στην οικογένεια των αλλοτροπικών μορφών άνθρακα και έχει προσελκύσει μεγαλύτερη προσοχή. Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό που αποτελείται από  $sp^2$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό πλέγμα σε σχήμα κερήθρας (honeycomb). Η δομή αυτή είναι υπεύθυνη για τις ηλεκτρικές, μηχανικές, θερμικές, οπτικές και μεταφορικές ιδιότητες του. Το γραφένιο έχει επίσης μεγάλη θεωρητική ειδική επιφάνεια και το οξείδιο του γραφενίου έχει λειτουργικές ομάδες και υψηλή οξύτητα υποδεικνύοντας τη δυναμική τους για διάφορες διεργασίες προσρόφησης. Η ικανότητα προσρόφησης των υλικών εξαρτάται από την πορώδη δομή του και τις επιφανειακές ιδιότητες τους. Το οξείδιο του γραφενίου έχει διάφορες λειτουργικές ομάδες και η τροποποίηση του με οξείδια μετάλλων ή οργανικών ουσιών μπορούν να παράγουν διάφορα νανοσύνθετα ενισχύοντας την ικανότητα απορρόφησης και την αποτελεσματικότητα στον διαχωρισμό.

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η σύνθεση και η μελέτη νέων υβριδικών υλικών με βάση το γραφένιο. Τα παραγόμενα υλικά χαρακτηρίστηκαν με ένα συνδυασμό διάφορων τεχνικών χαρακτηρισμού (XRD, FT-IR, RAMAN, DTA/TG, κ.α) και μελετήθηκαν πλήρως ως δυνητικά συστήματα για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές. Ως βάση αυτών των νέων υβριδικών νανουλικών, χρησιμοποιήθηκε το οξείδιο του γραφενίου.

Η παρούσα διατριβή αποτελείται κυρίως από τρεις ενότητες. Η πρώτη ενότητα αποτελεί το θεωρητικό μέρος στο οποίο επιχειρείται η ανάπτυξη και η ανάλυση των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα και κυρίως του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου. Γίνεται επίσης μια συνοπτική παρουσίαση των νέων υλικών με βάση το γραφένιο που παρήχθησαν μέσα από αυτή την διατριβή. Τέλος, αναφέρονται οι βασικές έννοιες των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των υλικών που συντέθηκαν.

Η επόμενη ενότητα αποτελεί το πειραματικό μέρος στο οποίο αναφέρονται αναλυτικά τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές πορείες που ακολουθήθηκαν για την σύνθεση των υβριδικών υλικών και στο τέλος παραθέτονται οι πειραματικές διατάξεις των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό τους.

Στην τελευταία κύρια ενότητα γίνεται ανάλυση των αποτελεσμάτων που ξεκινά με τον αναλυτικό και πλήρη χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφενίου και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του κάθε υβριδικού συστήματος που παρασκευάστηκε. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό των οργανοτροποποιημένων γραφενίων. Τα οργανοτροποποιημένα γραφένια παρήχθησαν μετά από χημική πρόσδεση διάφορων οργανικών ενώσεων, οι οποίες διαθέτουν τουλάχιστον μία πρωτοταγή ελεύθερη αμινομάδα για την πρόσδεση τους στο οξείδιο του γραφενίου μέσω μηχανισμού πυρηνόφιλης υποκατάστασης  $SN_2$  έπειτα από την διάνοιξη του εποξυδικού δακτυλίου. Τα υλικά που παρήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα για την απορρόφηση του χαλκού σε υδατικά διαλύματα. Στην συνέχεια παρουσιάζεται ο δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός υποστρωμένου γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο. Οι οργανοπυριτικοί κύβοι σχηματίζονται έπειτα από την ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση οργανοσιλανίων (APTEOS). Η ανάπτυξη υποστρωμένων δομών βασίζεται στην

χημεία ένθεσης. Τα υλικά που προέκυψαν τροποποιήθηκαν περαιτέρω και συνδιάστηκαν με μαγνήσιο και μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε υδρογόνο.

Η διατριβή ολοκληρώνεται με τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη μελέτη.

# 2

## *NANOΔΟΜΗΜ*

## *ΕΝΑ ΥΛΙΚΑ*

## *ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ*

### *2.1 Άνθρακας*

Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα χημικά στοιχεία στη γη και από τα βασικότερα στοιχεία της χημείας χάρη στις αναρίθμητες ενώσεις που μπορεί να σχηματίσει. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών που μπορούν να δώσουν ισάριθμους χημικούς δεσμούς με πολλά από τα υπόλοιπα στοιχεία. Όλες αυτές οι χημικές ενώσεις, οι αντιδράσεις τους και οι ιδιότητες τους κατατάσσονται στην οργανική χημεία. Αυτές όλες οι χημικές ενώσεις περιέχουν εκτός από άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, οξυγόνο, θείο και άλλα στοιχεία σε μικρότερη αναλογία. Επιπλέον ένα μεγάλο μέρος του στοιχείου αυτού βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σαν διοξείδιο και ένα τρίτο σε αυτό που ονομάζουμε *υλικά άνθρακα*.

Αυτό που διαφοροποιεί τα υλικά άνθρακα από τις οργανικές χημικές ενώσεις είναι το ποσοστό άνθρακα που περιέχει κάθε κατηγορία. Πιο συγκεκριμένα ενώ οι οργανικές ενώσεις περιέχουν ένα ποσοστό άνθρακα που φτάνει μέχρι 60% (με εξαιρέσεις) στα υλικά του, η περιεκτικότητα πλησιάζει το 100%. Αυτό καθορίζει και τις ιδιότητες των δύο κατηγοριών.

Στην κατηγορία των υλικών ανήκουν φυσικά προϊόντα όπως ο γραφίτης, το διαμάντι, ο άμορφος άνθρακας και προϊόντα που συντέθηκαν στα εργαστήρια όπως οι ίνες

άνθρακα ή ανθρακονήματα και τα πολυμερή. Τελευταία έχει αναπτυχθεί μεγάλο ενδιαφέρον για τα νανοδομημένα υλικά του άνθρακα.

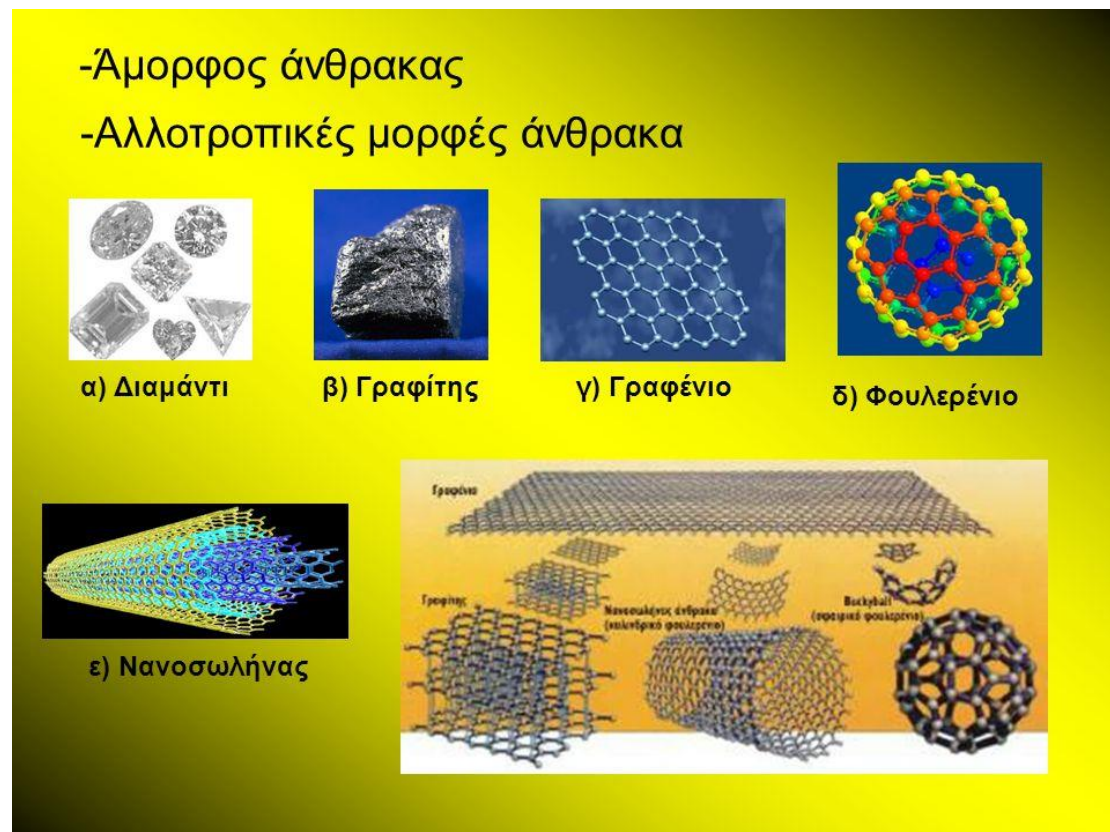
## ***2.2 Νανουλικά άνθρακα***

Ο όρος νανουλικά προσδιορίζει υλικά όπου τα σωματίδια ή οι δομικές μονάδες που το απαρτίζουν είναι μικρότερα από 100 νανόμετρα (10.000 φορές μικρότερα του χιλιοστού) και δεν περιλαμβάνει βέβαια τα χημικά μόρια. Στην μεγάλη ανάπτυξη τους τα τελευταία χρόνια συνέβαλε η ανάπτυξη της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που έχει φτάσει στο σημείο να μπορεί να “δει” σωματίδια σε τέτοιο μέγεθος.

Τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο είναι η συμβολή του άνθρακα στα νανοδομημένα υλικά. Μετά την ανακάλυψη τους ένα πλήθος οργανικών αντιδράσεων που εφαρμόστηκαν με αποτέλεσμα να έχουν παραχθεί ένα μεγάλο πλήθος από οργανικά παράγωγα των αρχικών ενώσεων με νέες ιδιότητες.

Τα νανοδομημένα υλικά άνθρακα οφείλουν την ύπαρξη τους στη δόμηση των ατόμων άνθρακα σε εξάγωνα σε πυκνή διάταξη όπου σχηματίζεται μια μορφή πλέγματος σε δύο διαστάσεις. Από αυτό το εξαγωνικό πλέγμα αν αφαιρεθεί θεωρητικά το κατάλληλο τμήμα σχηματίζεται καθένα από τα νανοϋλικά άνθρακα. Έτσι αν αφαιρέσουμε αυτό το τμήμα και κλειστεί κατάλληλα σχηματίζεται το φουλερένιο. Αν αφαιρέσουμε ένα τμήμα και το τυλίξουμε κυλινδρικά προκύπτουν οι νανοσωλήνες και αν αφαιρέσουμε ένα μικρό τμήμα όπως έχει έχουμε το γραφένιο.

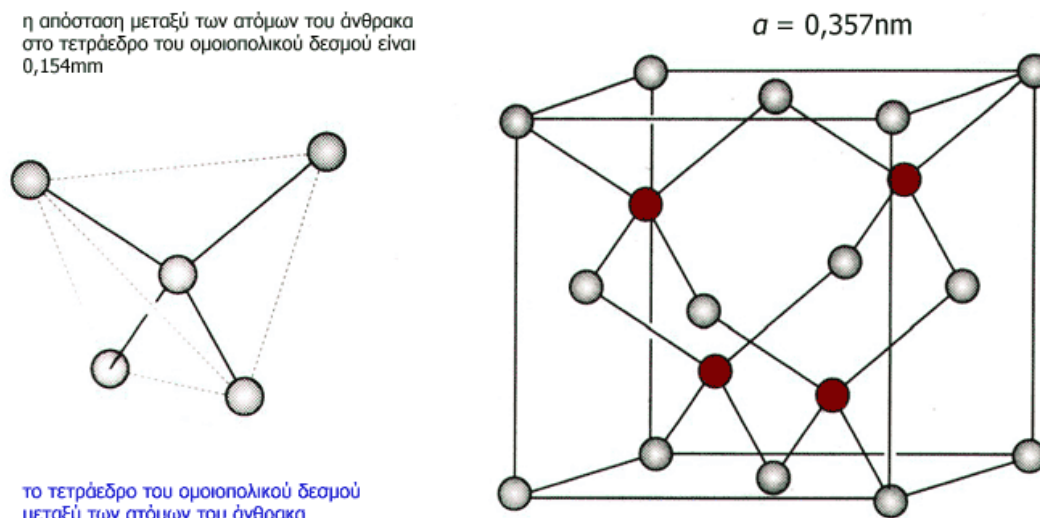




Σχήμα 2.2.1 : Διαφοροποίηση αλλοτροπικών μορφών άνθρακα[1].

### 2.3 Διαμάντι

Το διαμάντι ενώ αποτελείται μόνο από άνθρακα, είναι εντελώς διαφορετικό και σαν εμφάνιση και σε ιδιότητες. Σχηματίζεται όταν άτομα άνθρακα ενωθούν μόνο μεταξύ τους σε μια κανονική επαναλήψιμη δομή. Είναι ένα αδρανές υλικό σε χημικές αντιδράσεις. Το διαμάντι είναι διαφανές και είναι ένα από τα πιο σκληρά υλικά στη φύση. Έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από οποιαδήποτε στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού. Το διαμάντι είναι ηλεκτρικός μονωτής και είναι ένα ιδανικό οπτικό υλικό ικανό να μεταδώσει φως από το μακρύ υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες ενώ έχει ασυνήθιστα μεγάλο δείκτη διάθλασης.

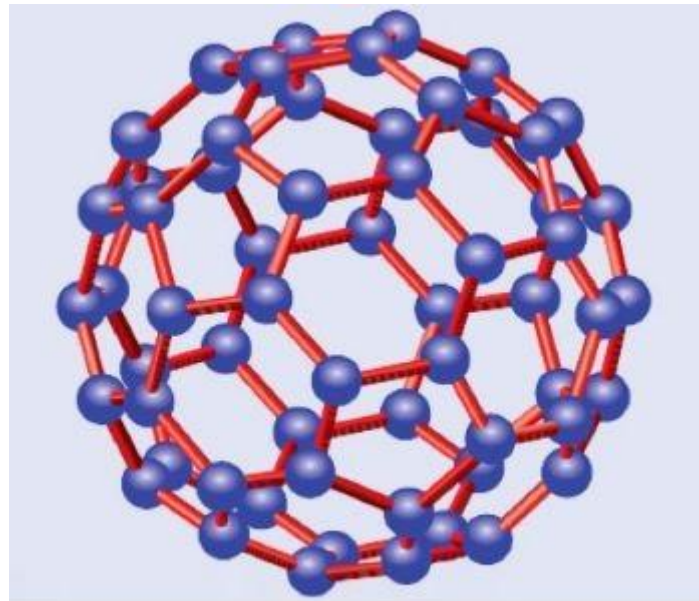


Σχήμα 2.3.1 : Κρυσταλλική δομή διαμαντιού[2].

## 2.4 Φουλερένια

Το 1985 ανακαλύπτεται μια νέα μορφή άνθρακα. Πρόκειται για ένα σφαιρικό μόριο που αποτελείται από 12 πεντάγωνα και είκοσι εξάγωνα ενωμένα με κοινές πλευρές. Τα μόρια αυτά ονομάζονται φουλερένια. Οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση της καμπυλότητας, η οποία λείπει από τον γραφίτη αποτελούμενο μόνο από εξαμελείς δακτυλίους.

Το  $C_{60}$  φουλερένιο είναι λοιπόν ένα σφαιρικό μόριο με μέγεθος 0.7 νανόμετρα, ένα μεγάλο μόριο με πολλούς διπλούς δεσμούς. Είναι το πρώτο υλικό που αποτελείται από άνθρακα μόνο και είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Αυτό έδωσε και τεράστιο ενδιαφέρον στους χημικούς κυρίως γιατί όπως ήταν φυσικό η διαλυτότητα σήμαινε και χημικές αντιδράσεις και ευκολία καθαρισμού και απομόνωσης παραγώγων και ένα πλήθος από παράγωγα. Στα οργανικά παράγωγα ανήκουν ένα πλήθος προϊόντα οργανικών αντιδράσεων προσθήκης στους διπλούς δεσμούς.

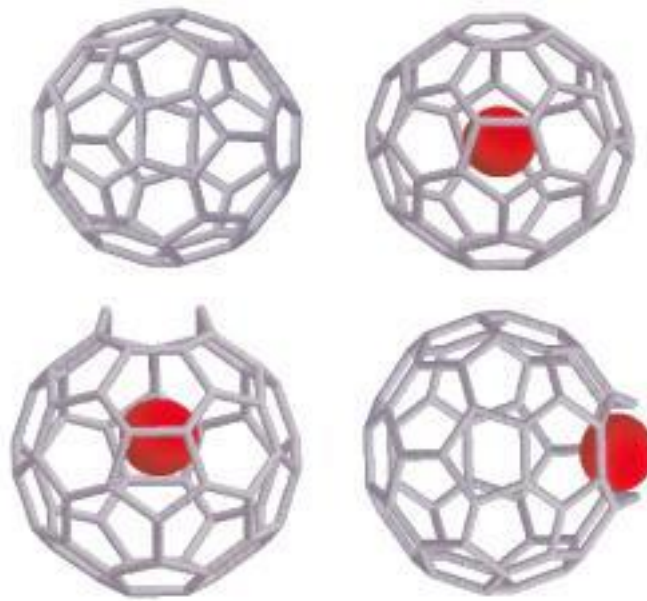


### φουλερένιο C<sub>60</sub>

**Σχήμα 2.4.1: Κρυσταλλική δομή C<sub>60</sub>[3].**

Η ανακάλυψη των φουλερενίων ήταν τυχαία. Οι Prof. Curl και Prof. Smalley έφτιαξαν μια συσκευή η οποία μπορούσε να αναλύσει, εξατμίσει σχεδόν όλα τα υλικά με μία ακτίνα laser και σε συνεργασία με τον Prof. Kroto που ήθελε να φτιάξει άνθρακες με μεγάλες αλυσίδες που θα έμοιζαν με γιγάντια κόκκινα άστρα κατάφεραν τυχαία να φτιάξουν τα φουλερένια [4-6].

Η χρησιμότητα της συμπαγούς σφαιρικής δομής τους είναι μεγάλη. Μπορούν να λειτουργίσουν σαν φίλτρα εγκλωβίζοντας αέρια ή μέταλλα χωρίς να επιτρέπουν την είσοδο άλλων. Επίσης μπορούν να εμφανίσουν υπεραγωγιμότητα ανοίγοντας τον κλωβό εφαρμόζοντας ένα laser, και τοποθετώντας ένα άτομο κάποιας άλλης ουσίας και κλείνοντας τον κλωβό. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ντοπάρισμα (doping). Τα φουλερένια είναι χρήσιμα στο χτήσιμο υλικών για αντικείμενα που να χρειάζονται αντοχή σε τεράστιες πιέσεις όπως αεροπλάνα, πλοία, σπίτια ακόμα και διαστημόπλοια[7]. Η παραγωγή των φουλερενίων δυστυχώς ακόμα είναι πολύ ακριβή και έτσι περιορίζονται στην χρήση τους.



**Σχήμα 2.5.1: Διαδικασία Doping[8].**

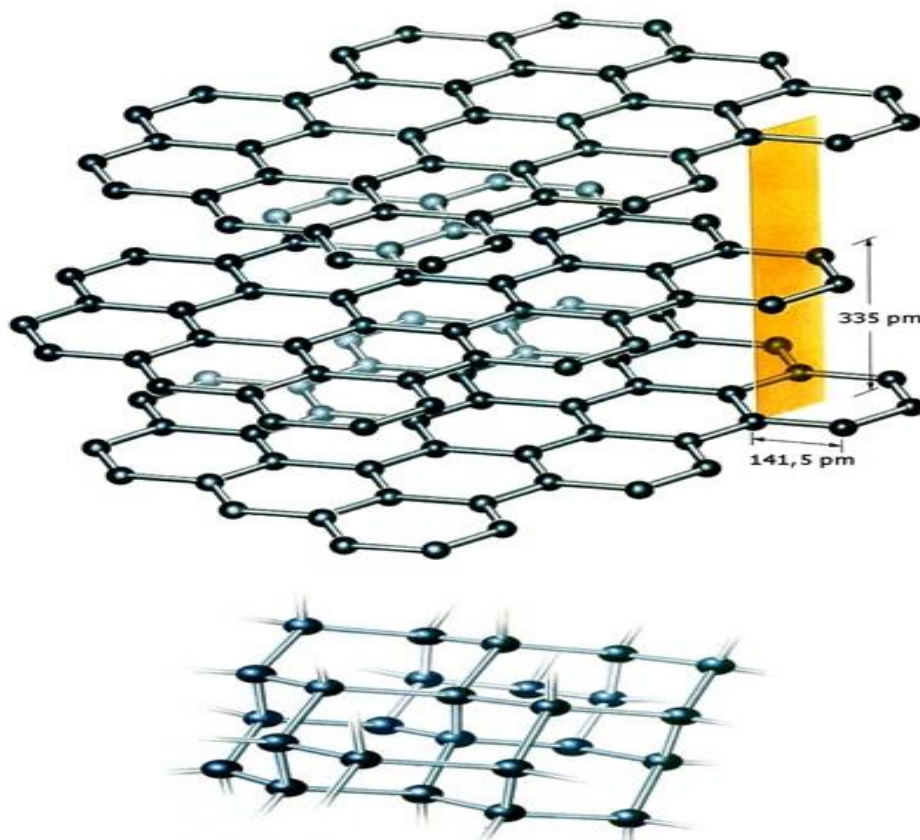
Οι εφαρμογές των φουλερενίων είναι πολλές στην νανοτεχνολογία καθώς και στην βιοτεχνολογία. Τα φουλερένια χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρονικές και οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, σε φωτοβολταϊκά, LEDs, θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, αισθητήρες, μέσα αποθήκευσης της πληροφορίας[9]. Στην ιατρική χρησιμοποιούνται κυρίως για την φωτοδιάσπαση του DNA, στην παρεμπόδιση της HIV πρωτεάσης, της φωτοδυναμικής θεραπείας του καρκίνου[10].

## 2.5 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι η πιο συνηθισμένη μορφή άνθρακα και η πιο σταθερή δομή του υπό κανονικές συνθήκες. Σχηματίζεται όταν άτομα άνθρακα ενωθούν έτσι ώστε να φτιάξουν εξάγωνα ενωμένα με κοινές πλευρές. Συγκεκριμένα κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται ομοιοπολικά με τρία άλλα άτομα άνθρακα και σχηματίζεται τριγωνική γεωμετρία με γωνία δεσμού  $120^\circ$ . Κάθε άτομο άνθρακα στον γραφίτη έχει  $sp^2$  υβριδισμό. Συνεπώς το τέταρτο ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο να κινηθεί μέσα στη δομή του γραφίτη. Οι τριγωνικές μονάδες ενώνονται ώστε να δώσουν τον εξαγωνικό δακτύλιο. Στον εξαγωνικό δακτύλιο, το μήκος δεσμού C-C είναι  $1,42 \text{ \AA}$ . Στον γραφίτη οι δακτύλιοι αυτοί σχηματίζουν επίπεδα, τα οποία είναι τοποθετημένα παράλληλα το ένα πάνω στο άλλο. Η απόσταση μεταξύ αυτών είναι  $3,35 \text{ \AA}$  και συγκρατούνται μεταξύ τους μόνο με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Έτσι σχηματίζονται τα επίπεδα φύλλα γραφίτη που στέκονται παράλληλα το ένα πάνω στο

άλλο δεμένα. Το γεγονός αυτό κάνει το γραφίτη μαλακό υλικό (τα φύλλα ολισθαίνουν μεταξύ τους) και να σχίζεται σε νιφάδες πολύ εύκολα[11].

Το χρώμα του είναι μαύρο και είναι πολύ ελαφρύ και ανθεκτικό υλικό. Ο γραφίτης είναι χημικά αδρανής, δηλαδή δεν αντιδρά με χημικά αντιδραστήρια, όπως οξέα, οργανικές ενώσεις, οξειδωτικά κλπ. Χρησιμοποιείται πολλές φορές και σαν λιπαντικό. Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες είναι οι εξαιρετική του ηλεκτρική αγωγιμότητα και χρησιμοποιείται στην προετοιμασία ηλεκτροδίων. Αυτό οφείλεται στην διάταξη των ατόμων του γραφενίου που είναι άψογη χωρίς να υπάρχουν ατέλειες, τα ηλεκτρόνια δεν βρίσκουν εμπόδια για να διαπεράσουν το πλέγμα του γραφενίου με αποτέλεσμα την εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα[12].



Σχήμα 2.6.1 : Κρυσταλλική δομή γραφίτη[13].



## 2.6 Νανοσωλήνες άνθρακα

Μερικά χρόνια αργότερα από το φουλερένιο ανακαλύφθηκε μια νέα μορφή άνθρακα με κυλινδρική μορφή πολύ μικρής διαμέτρου και μεγάλου μήκους που ονομάστηκαν νανοσωλήνες (Carbon Nanotubes, CNTs). Πρόκειται για κυλινδρικά μακρομόρια από εξάγωνα άνθρακα που σχηματίζονται θεωρητικά αναδιπλώνοντας ένα γραφητικό φύλλο. Το εξάγωνο δι-διάστατο πλέγμα του γραφίτη αποτυπώνεται σε ένα κύλινδρο ακτίνας  $R$  με πολλούς έλικες που χαρακτηρίζονται από τα κυλιόμενα ανύσματα  $(n,m)$ . Όταν  $n = m$  ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός και όταν  $n - m$  πολλαπλάσιο του 3, ο νανοσωλήνας είναι ημιαγωγός [14].

Από χημική άποψη είναι γενικά αδιάλυτα σώματα και έχουν την τάση να αυτό-οργανώνονται σχηματίζοντας δεμάτια μεγάλου μήκους. Η χημική δραστηριότητα τους πρέπει να βρίσκεται μεταξύ αυτής των φουλερενίων και του γραφίτη.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Dr. Sumio Iijima. Συγκεκριμένα παρατήρησε πως ίνες άνθρακα με εξωτερικές διαμέτρους μεταξύ 4-30  $\mu\text{m}$  και μήκος περίπου 1 mm εναποτίθενται ως προϊόν της εκκένωσης τόξου πάνω στα ηλεκτρόδια γραφίτη [15]. Οι ίνες αυτές, που εμφάνιζαν υψηλό βαθμό γραφίτοποίησης, αποτελούνταν από κοίλους, διαδοχικούς, ομοαξονικούς γραφιτικούς κυλίνδρους διαφορετικής διαμέτρου, με τον στενότερο να έχει διάμετρο που μπορούσε να φτάσει και τα 2,2 nm. Με βάση λοιπόν τον αριθμό των γραφιτικών τοιχωμάτων που τους απαρτίζουν, οι νανοσωλήνες ταξινομούνται σε:

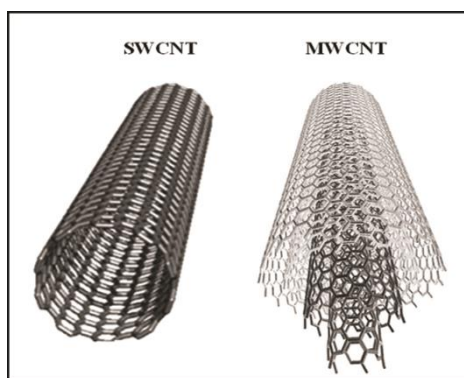
- νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία SWCNTs)
- νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία DWCNTs)
- τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία MWCNTs)

Δύο μισά από ένα μόριο φουλερενίου κλείνουν τη δομή στα δύο άκρα.

Ένας τέλειος SWNT ορίζεται σαν ένα φύλλο γραφίτη που έχει κυλήσει στον εαυτό του.

**Διάμετρος** : μερικά νανόμετρα για SWNT (1-2 nm) και μερικές δεκάδες νανόμετρα για MWNT.

**Μήκος** : μερικά μικρόμετρα.



**Σχήμα 2.7.1: Κρυσταλλική δομή νανοςωληνων[16].**

Ο τρόπος που είναι διατεταγμένα τα εξάγωνα στο πλέγμα χαρακτηρίζει και τις ιδιότητες τους. Οι νανοςωλήνες είναι πάρα πολύ ανθεκτικά και δύσκαμπτα υλικά, 100 φορές πιο ανθεκτικά στον εφελκυσμό από το ατσάλι και αυτό θα τους δώσει μεγάλη αξία. Έχουν μεγάλη ελαστικότητα, εξαιτίας των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Οι νανοςωλήνες μπορεί να είναι ηλεκτρικά αγωγάιμοι ή ημιαγωγάιμοι, ανάλογα με την έλικες που δημιουργούνται στα τοιχώματα των MWNTs. Επίσης αυτές οι μονοδιάστατες ίνες εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα τόση όσο ο χαλκός και θερμική αγωγιμότητα τόση όσο το διαμάντι. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των νανοςωληνων είναι η μεγάλη θερμική σταθερότητα[17]. Μία ακόμη ιδιότητα των νανοςωληνων άνθρακα είναι η μικρή χημική δραστικότητα, η οποία οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια είναι απεντοπισμένα και όσο μεγαλώνει η επιφάνεια τόσο μειώνεται η δραστικότητα, αφού μειώνεται και η πιθανότητα να βρεθεί θέση με θετικό φορτίο ώστε να γίνει δεσμός. Τέλος οι νανοςωλήνες είναι αδιάλυτοι και αυτό οφείλεται στο μέγεθός τους, στη χαμηλή χημική δραστικότητα αλλά και στην τάση που έχουν να σχηματίζουν μεταξύ τους συσσωματώματα.

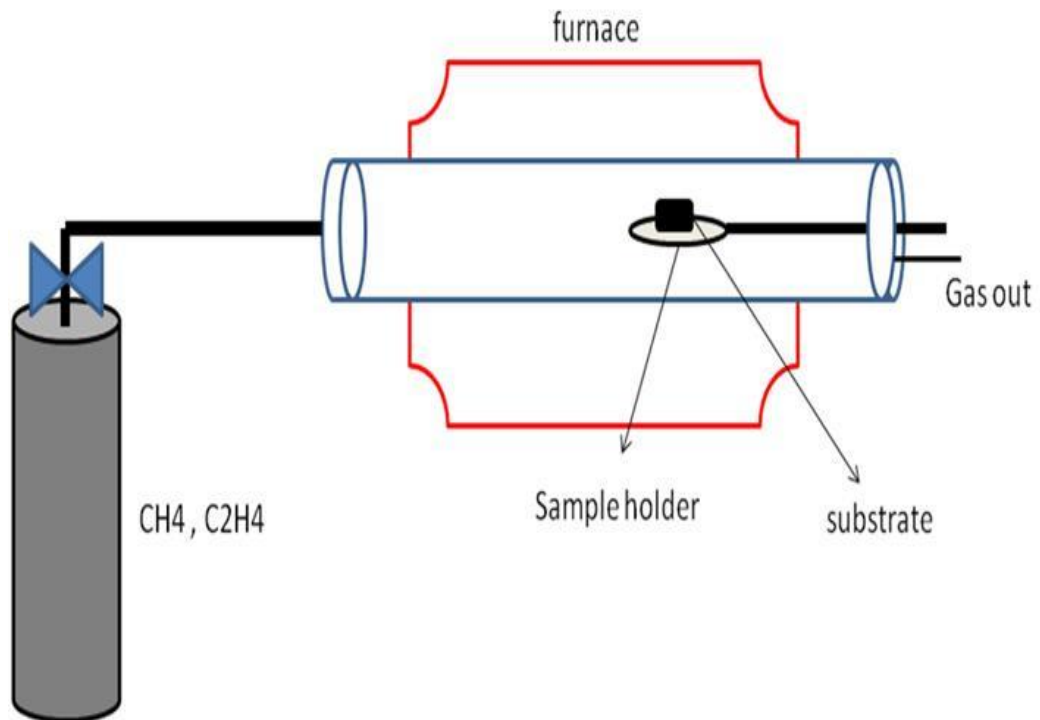
Οι χρήσεις λόγω των ιδιοτήτων των νανοςωληνων είναι αρκετές. Μια άλλη μεγάλη εφαρμογή των νανοςωληνων είναι η ενίσχυση των πολυμερών υψηλής αντοχής και χαμηλού βάρους. Εδώ ο ρόλος της οργανικής τροποποίησης είναι καθοριστικός. Αν διασπείρουμε απλούς νανοςωλήνες σε ένα πολυμερές δεν θα παρατηρήσουμε σημαντική αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Αυτό οφείλεται στο ότι δεν υπάρχει συνοχή στην διεπιφάνεια μεταξύ νανοςωληνων και πολυμερούς με αποτέλεσμα να μην μεταφέρεται το φορτίο (η ασκούμενη τάση) αποτελεσματικά στους νανοςωλήνες. Για να βελτιωθεί η διεπιφάνεια οι αλυσίδες των πολυμερών πρέπει να είναι χημικά δεμένες στους νανοςωλήνες ή να έχουν οργανόφιλη επιφάνεια.

Οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν νανο-υλικά για ενεργειακές εφαρμογές (ηλεκτρόδια μπαταριών, υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, κελιά καυσίμου)[18-20]. Εφαρμογή βρίσκουν στην κατασκευή διατάξεων εκπομπής ηλεκτρονίων (φωτεινές πηγές) και ως νανοηλεκτρόδια σε ανιχνευτές και αισθητήρες[21, 22] Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν νανο-εκμαγεία για τη σύνθεση υβριδικών και μη νανοδομών. Τέλος μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν και στον τομέα της βιοτεχνολογίας[23]. Οι νανοσωλήνες αποκτούν διαλυτότητα και είναι πιο εύχρηστοι και πιο συμβατοί με άλλα οργανικά υλικά όπως τα πολυμερή όταν έχουν τροποποιηθεί οργανικά. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η χρήση τους για τη μεταφορά φαρμάκων. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα μια συγκεκριμένη χημική φαρμακευτική ένωση δεσμεύεται χημικά σε ένα νανοσωλήνα. Άλλο ένα παράδειγμα είναι οι νανοσωλήνες που έχουν χρησιμοποιηθεί και για την ακινητοποίηση βιολογικών μορίων. Εδώ εκμεταλλεζόμενοι και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων μπορούμε να τους χρησιμοποιήσουμε σε βιοαισθητήρες[22].

Μεταξύ των διάφορων μεθόδων ανάπτυξης CNTs που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα είναι[14, 16] :

- Η ηλεκτρική εκκένωση τόξου, που είναι η τεχνική με την οποία οι νανοσωλήνες παρήχθησαν για πρώτη φορά.
- Η εξάχνωση με laser, για την παραγωγή νανοσωλήνων υψηλής ποιότητας. Επίσης μπορούμε με αυτή τη μέθοδο να ελέγχουμε τη διαμέτρου τους και τη διερεύνηση των δυναμικών παραμέτρων ανάπτυξή τους.
- Η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (CCVD) που αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο σύνθεσης νανοσωλήνων. Στη μέθοδο αυτή ένας επιλεγμένος αέριος υδρογονάνθρακας αποσυντίθεται θερμικά παρουσία μεταλλικού καταλύτη. Μπορεί να παρέχει επίσης την δυνατότητα να ελεγχθούν και να προσαρμοσθούν πολλαπλές δομικές παράμετροι των συντιθέμενων CNTs όπως η διάμετρος[24], το μήκος[25] και η διευθέτησή τους[26].





**Σχήμα 2.8.1 : Διάταξη CCVD[27].**

# 3

## ΓΡΑΦΕΝΙΟ

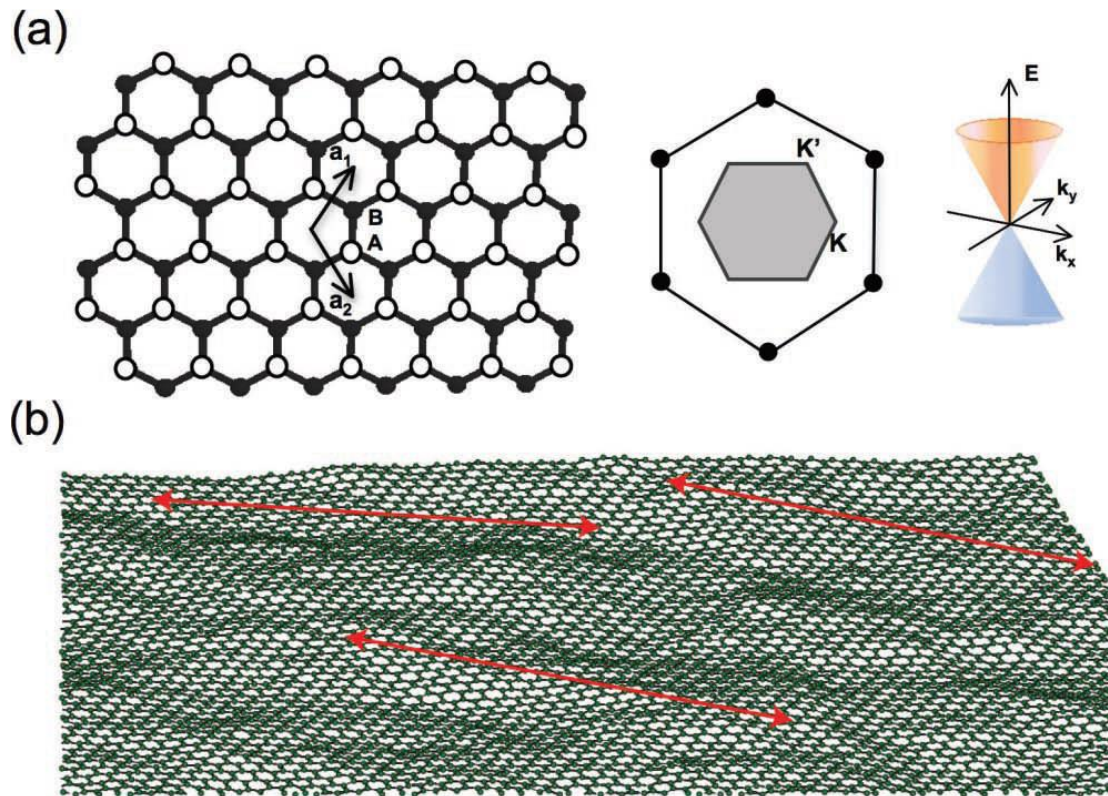
### 3.1 Εισαγωγή

Το γραφένιο είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη  $sp^2$ - ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων τόσο πυκνά στο κρυσταλλικό πλέγμα που στο επίπεδο μοιάζει σαν μία κηρήθρα. Το γραφένιο είναι το στοιχείο βάση για κάποιες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα όπως του γραφίτη, των νανοσωλήνων και των φουλερενίων[28, 29]. Ο γραφίτης είναι γνωστός ως ορυκτό για σχεδόν 500 χρόνια. Το γραφένιο, θεωρητικά ανακαλύφθηκε το 1940[30], όταν ο Boehm και οι συνάδελφοι του διαχώρισαν ένα λεπτό έλασμα άνθρακα με θέρμανση. Ωστόσο, μέχρι το 2004, το μονοατομικό φύλλο γραφενίου θεωρούταν να είναι θερμοδυναμικά ασταθές υπό συνθήκες περιβάλλοντος[31, 32]. Τότε το 2004 ο Geim και συνεργάτες του, στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ απομόνωσαν με επιτυχία ένα ενιαίο στρώμα γραφενίου σε ένα απλό πείραμα[33]. Αυτή η επαναστατική ανακάλυψη πρόσθεσε μια νέα διάσταση στην έρευνα στα πεδία της φυσικής, της χημείας, της βιοτεχνολογίας και της επιστήμης των υλικών. Το λεπτότερο υλικό γνωστό ως γραφένιο, παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηχανική ευκαμψία, οπτική διαφάνεια, θερμική αγωγιμότητα και χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής[33-36]. Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι, οι εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου συνδέονται με το μονοατομικό του στρώμα. Ωστόσο, η κατασκευή του ενός φύλλου γραφενίου είναι αρκετά δύσκολη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα φύλλα γραφενίου με υψηλή ειδική επιφάνεια περιοχής τείνουν να σχηματίζουν μη αναστρέψιμα συσσωματώματα

ή ακόμη να μη μπορούν να σχηματίσουν γραφίτη με π-π στοίβαγμα και Van der Waals αλληλεπιδράσεις εάν τα φύλλα δεν είναι καλά διαχωρισμένα μεταξύ τους[37, 38]. Η συσσωμάτωση αποτρέπεται με την προσκόλληση άλλων μικρών μορίων στα γραφίτικά φύλλα. Η παρουσία των υδρόφιλων ή υδρόφοβων ομάδων αποτρέπει τη συσσωμάτωση των φύλλων γραφενίου με ισχυρές πολικές-πολικές αλληλεπιδράσεις ή από το ογκώδες μέγεθός τους[38, 39]. Η προσκόλληση διάφορων λειτουργικών ομάδων στο γραφένιο βοηθά επίσης στην διασπορά σε ένα υδρόφιλο ή υδρόφοβο μέσο. Ως εκ τούτου, μια αποτελεσματική προσέγγιση για την παραγωγή των επιφανειακά υποκατεστημένων φύλλων γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες έχει αποτελέσει το επίκεντρο πολλών ερευνητών, με στόχο την αξιοποίησή τους στις πιο συχνά προτεινόμενες εφαρμογές του γραφενίου στους τομείς των πολυμερών νανοσύνθετων, στους υπερπυκνωτές, στα συστήματα χορήγησης φαρμάκων, στα ηλιακά κύτταρα, στις συσκευές μνήμης, στις συσκευές τρανζίστορ, στους βιοαισθητήρες κ.λπ.

### ***3.2 Μορφολογία και δομή***

Το πλέγμα γραφενίου μοιάζει με κηρήθρα και αποτελείται από δύο ισοδύναμα υποπλέγματα ατόμων άνθρακα που συνδέονται με σ δεσμούς. Κάθε άτομο άνθρακα στο πλέγμα έχει π τροχιακό που συμβάλλει σε ένα απεντοπισμένο δίκτυο ηλεκτρονίων. Στην επιφάνεια του γραφενίου σχηματίζονται κυμματισμοί. Οι μικροσκοπικές αυτές αυλακώσεις εκτιμήθηκαν να έχουν μια πλευρική διάσταση περίπου 8 έως 10 nm και μετατόπιση σε ύψος περίπου 0,7 έως 1 nm[40]. Εκτός από τις εγγενείς αυλακώσεις, το γραφένιο στον πραγματικό 3D χώρο, μπορεί να έχει και άλλα ελαττώματα, όπως τοπολογικές ατέλειες (π.χ., πεντάγωνα, επτάγωνα, ή συνδυασμό τους), κενές θέσεις, άτομα ξένα, ακμές / ρωγμές, προσροφημένες ακαθαρσίες, κτλ. Πειράματα έχουν αποδείξει ότι τα ελαττώματα σε ένα στρώμα γραφενίου βρίσκονται σε υλικά που περιέχουν ένα μονό τοίχωμα σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), όπως τοπολογικές ατέλειες, κενές θέσεις και ξένα άτομα, οι οποίες θα μπορούσαν να έχουν προκληθεί τοπικά από ακτινοβολία ηλεκτρονίων και παρατηρούνται σε TEM που λειτουργεί στα 120 kV[41].



Σχήμα 3.2.1: (a) Κρυσταλλική δομή γραφενίου, ζώνη Brillouin και φάσμα διασποράς γραφενίου.(b) Κυματιστό γραφένιο.Τα κόκκινα βέλη είναι  $\sim 8\text{nm}$ [40].

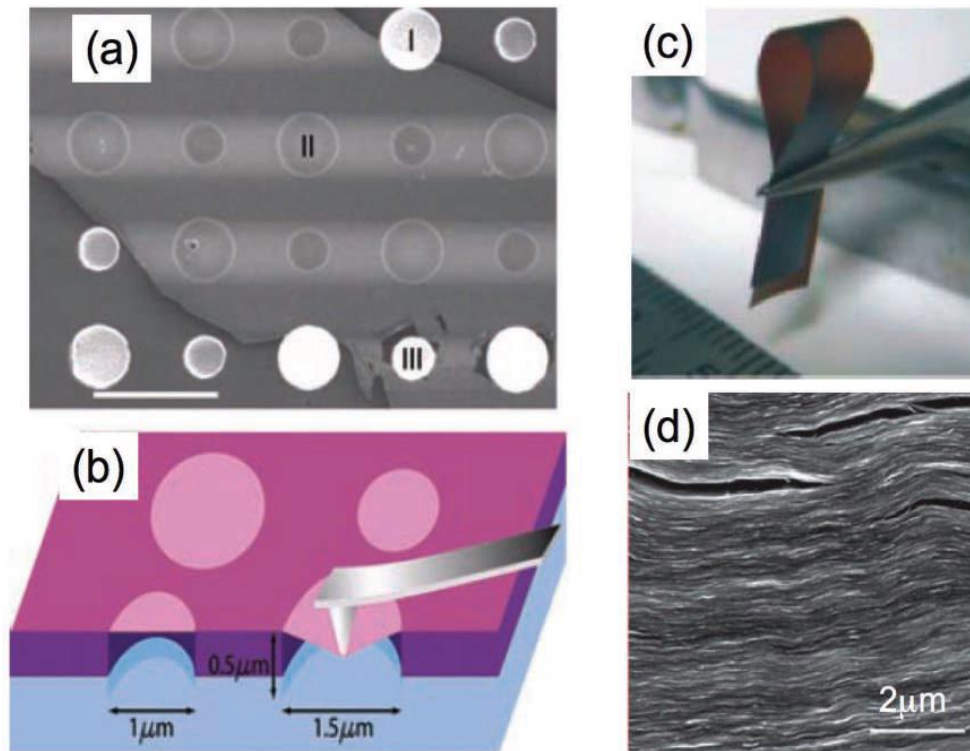
### 3.3 Ιδιότητες γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα υλικό με εξέχουσες ιδιότητες, πράγμα που το καθιστά συναρπαστικό τόσο για βασικές μελέτες όσο και για μελλοντικές εφαρμογές.

#### 3.3.1 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός μονοστρωματικού γραφενίου, συμπεριλαμβανομένων του μέτρου ελαστικότητας Young και την αντοχή θραύσης έχουν διερευνηθεί με υπολογιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής[42-44]. Ο συντελεστής Young σε γραφένιο με λίγες στρώσεις μελετήθηκε πειραματικά με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) σε μια λωρίδα γραφενίου που χαράσσεται[45]. Οι ελαστικές ιδιότητες και η εγγενής θραύση της αντοχή ενός μονοστρωματικού γραφενίου μετρήθηκαν με τη μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM. Έχει βρεθεί ότι γραφένιο χωρίς ελαττώματα, έχει συντελεστή Young 1,0 TPA και αντοχή θραύσης 130 GPa. Το γραφένιο χωρίς ελάττωμα προβλέπεται να παρουσιάζει την υψηλότερη εγγενή

αντοχή σε εφελκυσμό με ακαμψία παρόμοια με του γραφίτη. Μία μέθοδος για τον προσδιορισμό των εγγενών μηχανικών ιδιοτήτων είναι η ανίχνευση της μεταβολής της συχνότητας φωνονίων κατά την εφαρμογή εφελκυστικών και θλιπτικών καταπονήσεων[46-48].



**Σχήμα 3.3.1:** (a) εικόνα σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) ενός φύλλου γραφενίου που εκτείνεται σε μία συστοιχία κυκλικών οπών. (b) Σχηματική απεικόνιση νανοσκληρομέτρησης σε μεμβράνη γραφενίου. (c) και (d) φύλλο οξειδίου του γραφενίου και η διατομή του στο SEM[40].

### 3.3.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι μία δισδιάστατη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα στο οποίο κάθε άνθρακας είναι συνδεδεμένος με τον άλλο άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό. Τα άτομα άνθρακα είναι πυκνά συσκευασμένα σε κρυσταλλικό πλέγμα που μοιάζει με κηρήθρα, με μήκος δεσμού 0.141 nm. Διαφορετικές ερευνητικές ομάδες έχουν μετρήσει το πάχος του γραφενίου από 0.35 nm έως 1,00 nm[49]. Το πάχος ενός φιλμ ενιαίου γραφενίου έχει μετρηθεί με AFM ως 0,33 nm[50]. Η αντοχή στη θραύση του γραφενίου είναι 200 φορές υψηλότερη από το ατσάλι και το καθιστά το ισχυρότερο υλικό που δοκιμάστηκε ποτέ. Η ειδική επιφάνεια του γραφενίου έχει βρεθεί θεωρητικά ότι είναι ( $2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )[51]. Η πυκνότητα του έχει υπολογιστεί ίση με 0.77

$\text{mg m}^{-2}$  εφόσον, κάθε εξαγωνική μονάδα του πλέγματος του γραφενίου περιλαμβάνει δύο άτομα άνθρακα και έχει εμβαδόν  $0,052 \text{ nm}^2$ . Το γραφένιο είναι αρωματική ένωση στην φύση και διαθέτει ένα εξαιρετικά πυκνό σύννεφο ηλεκτρονίων τόσο πάνω όσο και κάτω από το επίπεδο του. Τα σύνορα των μοριακών τροχιακών διαφορών οργανικών μορίων μπορούν εύκολα να αλληλεπιδρούν με τα  $\pi$ -ηλεκτρόνια του γραφενίου. Ως εκ τούτου, ηλεκτρόφιλη υποκατάσταση του γραφενίου είναι πολύ πιο εύκολη από την νουκλεόφιλη υποκατάσταση. Στο γραφένιο μπορούν να λάβουν μέρος διάφορες κατηγορίες αντιδράσεων, όπως π.χ κυκλο-προσθήκες. Ωστόσο, οι αντιδράσεις στην επιφάνεια του γραφενίου παρεμποδίζουν την επίπεδη δομή του. Η καταστροφή της  $sp^2$  δομής, οδηγεί στο σχηματισμό ελαττωμάτων και σε απώλεια ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η χημική δραστηριότητα του γραφενίου είναι υψηλότερη στις γεωμετρικά τεταμένες περιοχές του πλέγματος σε σύγκριση με τις άλλες περιοχές [52]. Αυτό αποδίδεται στην ευκολότερη μετατόπιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το ανώτερο επίπεδο του δακτυλίου.

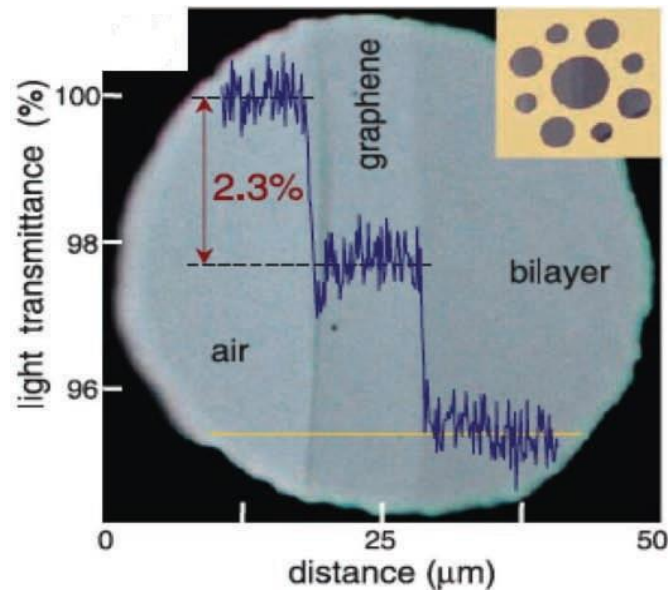
### 3.3.3 Θερμικές ιδιότητες

Όλες οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα εξαιτίας του ισχυρού δεσμού C-C παρουσιάζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Επίσης, δεδομένου ότι η πυκνότητα φορτίου ενός μη-ενισχυμένου γραφενίου είναι σχετικά χαμηλή, η ηλεκτρονική συνεισφορά της θερμικής αγωγιμότητας είναι αμελητέα. Έτσι η θερμική αγωγιμότητα ( $k$ ) του γραφενίου παρουσιάζεται από τη μεταφορά φωνονίων, δηλαδή διάχυση αγωγιμότητας σε υψηλή θερμοκρασία και βαλλιστικής αγωγιμότητας σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία[53]. Σε οπτική μέτρηση μιας νιφάδας γραφενίου χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία Raman, η θερμική αγωγιμότητα βρέθηκε ίση με  $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [54, 55].

### 3.3.4 Οπτικές ιδιότητες

Πολλές εκθέσεις επιβεβαίωσαν ότι ένα μονοστρωματικό γραφένιο απορροφά μόνο το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός σε ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος παρά το γεγονός ότι αποτελείται από μία μόνο στοιβάδα[56, 57]. Έχει εξαιρετική διαπερατότητα και έτσι μπορούμε να πούμε πως το γραφένιο είναι σχεδόν διαφανές. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.3**, αυτή η συνεχής διαφάνεια ( $\sim 97,7\%$ ) έχει παρατηρηθεί πειραματικά στο ορατό φάσμα και η διαπερατότητα του μειώνεται γραμμικά με την

προσθήκη n-στρωμάτων γραφενίου[57]. Η υψηλή συχνότητα αγωγιμότητας των Dirac φερμιονίων στο γραφένιο είναι σταθερή και ίση με  $\pi e^2/2h$ . Η οπτική διαπερατότητα  $T$  και ανάκλαση  $R$  είναι :  $T = (1 + 1/2\pi\alpha)^{-2}$  και  $R = 1/4\pi^2\alpha^2T$ , για την κανονική συχνότητα φωτός (όπου  $\alpha = 2\pi e^2/hc = 1/137$ , όπου  $e$ : φορτίο ηλεκτρονίων,  $c$ : ταχύτητα φωτός, και  $h$ : σταθερά Planck), η αδιαφάνεια είναι  $(1-T) = \pi\alpha = 2.3\%$ [58, 59]. Σαν συμπέρασμα από όλα αυτά μπορούμε να πούμε ότι το γραφένιο δεν έχει χρώμα.



**Σχήμα 3.3.2:** Φωτογραφία μιας οπής πάχους 50μm μερικώς καλυμμένη με μια μονοστιβάδα και με μια διπλοστιβάδα γραφενίου. Η γραμμή σάρωσης δείχνει την ένταση της μετάδοσης λευκού φωτός κατά μήκος της κίτρινης γραμμής. Στο κίτρινο ένθετο παρουσιάζεται το σχέδιο του δείγματος: μια μεταλλική δομή στήριξης πάχους 20μm έχει οπές διαμέτρου 20, 30, και 50μm και πάνω τους έχουν εναποτεθεί νιφάδες γραφενίου[40].

### 3.3.5 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι ένα ημιμέταλλο ή μηδενικού χάσματος ημιαγωγός και παρουσιάζει αμφιπολικό φαινόμενο επίδρασης πεδίου όπου οι φορείς μεταφοράς φορτίου μπορούν να εναλλάσσονται μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών[33], ενώ η κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας είναι  $200.000 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$  [60, 61]. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός ενιαίου στρώματος, οφείλεται στην πολύ υψηλή ποιότητα, δηλαδή χαμηλή πυκνότητα σε ελάττωμα στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Τα ελαττώματα γενικά ενεργούν ως χώροι σκέδασης και με αυτό τον τρόπο αναστέλλουν

τη μεταφορά φορτίου με τον περιορισμό της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων. Υπάρχουν ενδείξεις ότι τα παρθένα γραφένια δεν έχουν ελαττώματα και η αγωγιμότητα τους πρέπει να επηρεαστεί από εξωτερική πηγή. Οι διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την αγωγιμότητα είναι η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα ενώ λαμβάνει χώρα η μέτρηση, το επιφανειακό φορτίο[62, 63] επιφανειακά φωνόνια[64] και οι κυματισμοί του υποστρώματος[65].

### ***3.4 Εφαρμογές γραφενίου***

Τα φύλλα γραφενίου εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως, άριστη ηλεκτρονική μεταφορά, έχει υψηλή κρυσταλλική ποιότητα, εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα και μηχανική ακαμψία. Αυτές οι ιδιότητες κάνουν το γραφένιο ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για ένα τεράστιο πλήθος εφαρμογών:

- Λόγω της μοναδικής δομής που έχει το γραφένιο, οι φορείς του είναι διπολικοί, με ηλεκτρόνια και οπές που μπορεί να είναι συνεχώς συντονισμένοι με ένα ηλεκτρικό πεδίο πύλη[33]. Έτσι στον χώρο της νανοηλεκτρονικής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων, ταχύτερων και μικρότερων τρανζίστορς με λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια θερμότητας σε σχέση με τα τρανζίστορ πυριτίου.
- Λόγω της αγωγιμότητας του που αλλάζει συναρτήσει της έκτασης της επιφάνειακής προσρόφησης, το μονοστρωματικό γραφένιο χρησιμοποιείται ως χημικός αισθητήρας για να ανιχνεύσει μια ποικιλία αερίων μορίων[66-68].
- Το γραφένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ηλεκτροδίου λόγω της υψηλής του θεωρητικής επιφάνειας ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) και έχει την ικανότητα να διευκολύνει την ηλεκτρόνιο-μεταφορά κατά μήκος όλης της δισδιάστατης επιφάνειας του. Έτσι το γραφένιο είναι το πιο κατάλληλο υλικό για την κατασκευή ηλεκτροχημικών πυκνωτών με μεγάλη χωρητικότητα[69] και τα ηλεκτρόδια του μπορεί να χρησιμοποιούνται σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου[70].
- Το γραφένιο επίσης αποτελεί το τέλειο υλικό για την κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής[71, 72].
- Με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή κινητικότητα φορτίου, και μετρίως υψηλή οπτική διαπερατότητα στο ορατό φάσμα τα υλικά γραφενίου δείχνουν



κατάλληλα διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια για φωτοβολταϊκά συστήματα και διατάξεις υγρών κρυστάλλων[73, 74].

- Τέλος το γραφένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό που χρησιμοποιείται για την αποθήκευση υδρογόνου ή άλλων αερίων.

### 3.5 Σύνθεση γραφενίου

Ο όρος «γραφένιο» επινοήθηκε για πρώτη φορά από τους Boehm et al. το 1986 για να περιγράψει ένα μοναδικό ατομικό φύλλο γραφίτη[75]. Μέχρι το 2004, θεωρήθηκε ότι οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι γραφενίου, ήταν θερμοδυναμικά ασταθής και θεωρούταν ότι δεν υφίστανται σε συνθήκες περιβάλλοντος[76]. Έτσι, η επιτυχής απομόνωση και χαρακτηρισμός, με μηχανική απολέπιση μιας μονοστιβάδας γραφενίου από τον Konstantin Novoselov, τον Andre Geim και την ομάδα τους στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ[33], θα πρέπει να αναγνωριστεί ως ένα από τα πιο σημαντικά επιτεύγματα της εποχής μας.

Μέχρι τώρα, έχουν γίνει τεράστιες προσπάθειες για την ανάπτυξη μεθόδων για τη σύνθεση γραφενίου, από την πρώτη φορά που απομονώθηκε "παρθένο" γραφένιο από γραφίτη με τη μέθοδο "σελοτέιπ" το 2004[33]. Η εναπόθεση ατμού με χημικές μεθόδους (CVD), έχει αναφερθεί ως αρκετά καλή μέθοδος για την ελαχιστοποίηση της αναδίπλωσης του γραφενίου και για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ενιαίου γραφενίου[77]. Από τότε, ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών αναπτύχθηκαν και βελτίωσαν τη σύνθεση για το τέλειο γραφένιο. Γενικά, αυτές οι μέθοδοι μπορούν να χωριστούν σε "bottom-up" και "top-down".

Στις μεθόδους bottom-up, το γραφένιο παρασκευάζεται από μικρά οργανικά μόρια ή άτομα μέσω χημικής αντίδρασης. Μερικά αντιπροσωπευτικά παραδείγματα είναι η επιταξιακή ανάπτυξη από καρβίδιο του πυριτίου, ή θερμική CVD και η ενίσχυση πλάσματος CVD σε διάφορα μεταλλικά υποστρώματα[78, 79]. Αν και αυτές οι προκύπτουσες μεμβράνες γραφενίου από αυτές τις μεθόδους μπορούν να μεταφερθούν εύκολα σε υποστρώματα πολυμερούς με χάραξη από τα μεταλλικά στηρίγματα, αυτοί οι τρόποι δεν εφαρμόζονται ευρέως λόγω της πολυπλοκότητάς τους, την περιορισμένη κλιμάκωση και το υψηλό κόστος.

Αντίθετα από την προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω, η μέθοδος πάνω προς τα κάτω, όπως η χημική αναγωγή[80] και η ηλεκτροχημική σύνθεση[81], μπορεί να

προετοιμάσει υψηλής ποιότητας και ποσότητας, αποδίδοντας γραφενίου με καλή καθορισμένη μοριακή δομή. Μεταξύ αυτών, η αναγωγή του ιδιαίτερα οξειδωμένου οξειδίου του γραφενίου(GO), είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική.

### 3.5.1 Μηχανική απολέπιση.

Η μηχανική απολέπιση (αποφυλλοποίηση) είναι μια απλή διαδικασία αποφλοιώσης, όπου ένα εμπορικά διαθέσιμο πυρολυτικό φύλλο γραφίτη (HOPG), χαράσσεται ξηρό σε πλάσμα οξυγόνου. Στη συνέχεια η σκόνη κολλήθηκε σε φωτοανθεκτικό υλικό και τα στρώματα γραφενίου ξεφλουδίζονται με κολλητική ταινία. Οι λεπτές νιφάδες αριστερά στο φωτοανθεκτικό υλικό εκπλύθηκαν με ακετόνη και μεταφέρθηκαν σε ένα πλακίδιο πυριτίου. Αυτές οι λεπτές νιφάδες αποτελούνταν από μονοστιβάδα ή λίγα στρώματα γραφενίου[33].

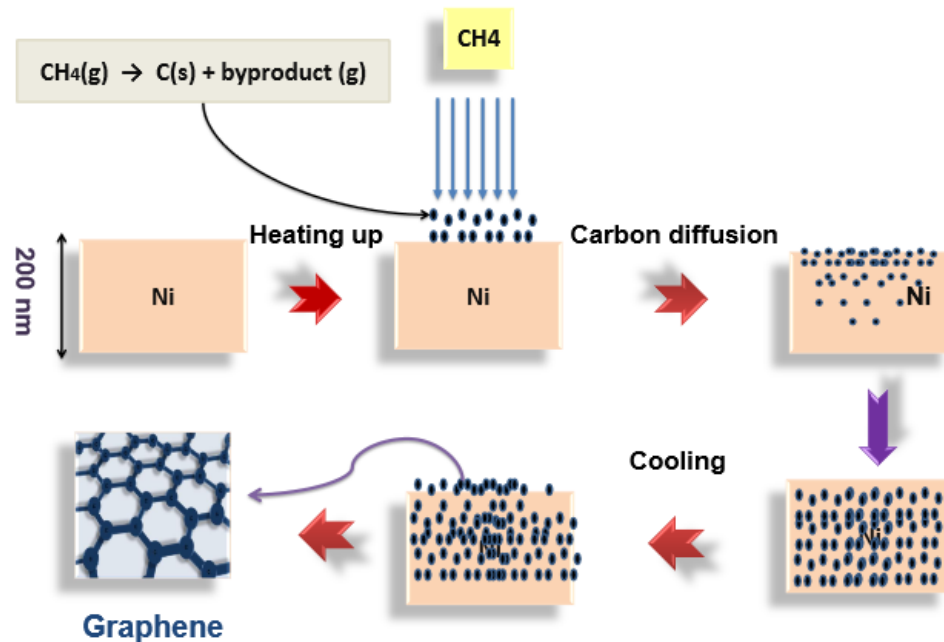


**Σχήμα 3.5.1: Μηχανική απολέπιση γραφενίου με χρήση κολλητικής ταινίας από HOPG[82].**

### 3.5.2 Θερμική CVD

Μία τυπική διεργασία CVD (χρησιμοποιώντας νικέλιο ως υπόστρωμα) περιλαμβάνει τη διάλυση άνθρακα σε υπόστρωμα νικελίου και ακολουθείται από καθίζηση του άνθρακα στο υπόστρωμα με την ψύξη του νικελίου. Τότε το υπόστρωμα νικελίου τοποθετείται σε ένα θάλαμο CVD σε κενό  $10^{-3}$  Torr και θερμοκρασία κάτω από  $1000^{\circ}\text{C}$  με ένα αραιωμένο αέριο υδρογονάνθρακα. Η διαδικασία απόθεσης ξεκινά με την ενσωμάτωση μιας περιορισμένης ποσότητας ατόμων άνθρακα στο υπόστρωμα νικελίου σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, παρόμοια με τη διαδικασία ενανθράκωσης. Η επακόλουθη ταχεία σβέση του υποστρώματος προκαλεί την διάχυτη ενσωμάτωση ατόμων άνθρακα επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος νικελίου και έτσι σχηματίζονται στρώματα γραφενίου. Ως εκ τούτου, το πάχος του εναποτιθέμενου άνθρακα (στρώματα γραφενίου) ελέγχεται από τον ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση

άνθρακα που διαλύεται στο νικέλιο, το οποίο καθορίζεται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ανθρακούχου αερίου στην CVD και το πάχος του στρώματος νικελίου[83, 84].

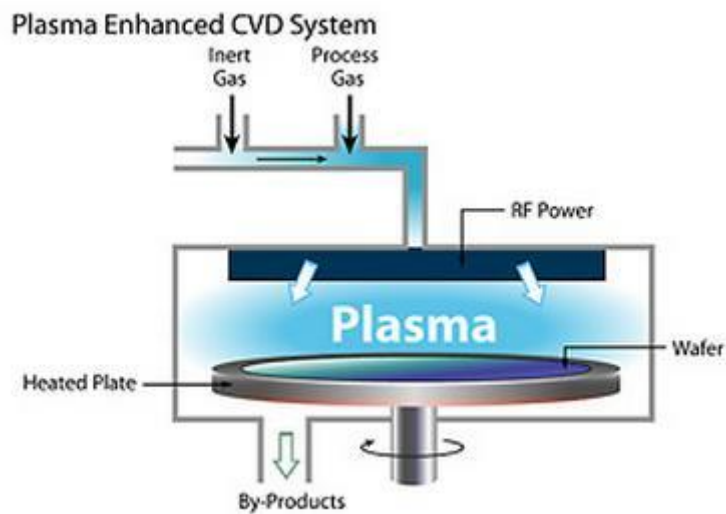


Σχήμα 3.5.2 : Μηχανισμός ανάπτυξης γραφενίου με χημική εναπόθεση ατμών (CVD)[85].

### 3.5.3 Ενίσχυση πλάσματος CVD

Η χημική εναπόθεση ατμών με ενίσχυση πλάσματος (PECVD) προσφέρει μια άλλη οδό σύνθεσης γραφενίου σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με θερμική CVD. Η πρώτη έκθεση της παραγωγής μονοστρωματικού ή λιγοστρωματικού γραφενίου με PECVD περιλάμβανε ένα σύστημα PECVD ραδιοσυχνότητας να συνθέτουν γραφένιο σε διάφορα υποστρώματα, όπου τα φύλλα γραφενίου παράγονται από ένα αέριο μίγμα 5-100% CH<sub>4</sub> σε H<sub>2</sub> (ολική πίεση 12Pa), σε ισχύ 900W και 680° C θερμοκρασία υποστρώματος[86, 87]. Από τότε, πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για να κατανοήσουν την ανάπτυξη γραφενίου με αυτόν το μηχανισμό και να βελτιστοποιηθούν οι πειραματικές συνθήκες για τον έλεγχο του πάχους του φιλμ γραφενίου. Τα πλεονεκτήματα της εναπόθεσης πλάσματος περιλαμβάνουν πολύ σύντομο χρονικό διάστημα εναπόθεσης (<5 min) και μια χαμηλότερη θερμοκρασία ανάπτυξης 650°C σε σύγκριση με τη θερμική προσέγγιση CVD (1000° C). Ο μηχανισμός ανάπτυξης περιλαμβάνει την εναπόθεση γραφενίου μέσω της επιφανειακής διάχυσης σε είδη φορέων ανάπτυξης με άνθρακα από το πρόδρομο

αέριο και η χάραξη προκαλείται από το ατομικό υδρογόνο. Η καθετότητα των φύλλων γραφενίου, που παράγονται μέσω αυτής της μεθόδου, προκαλείται από την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου του πλάσματος[79, 88].



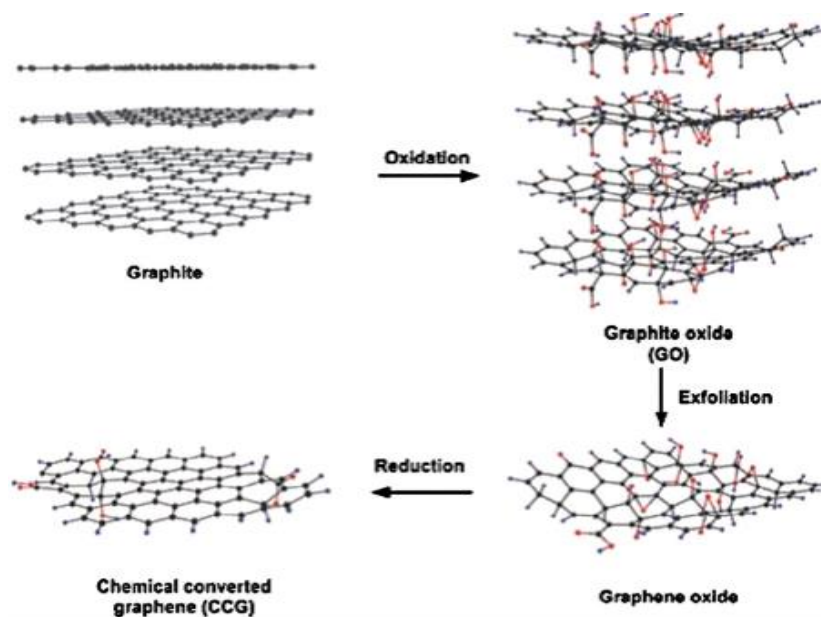
**Σχήμα 3.5.3: Χημική εναπόθεση ατμών με ενίσχυση πλάσματος για την παραγωγή γραφενίου[89].**

#### **3.5.4 Επιταξιακή ανάπτυξη σε SiC ή σε άλλα υποστρώματα.**

Η παραγωγή γραφίτη από ανόπτηση επιφάνειας καρβιδίου του πυριτίου (SiC) σε εξαιρετικά υψηλό κενό (UHV), έχει μια ελκυστική προσεγγίσει ειδικά για τη βιομηχανία ημιαγωγών, επειδή τα προϊόντα λαμβάνονται σε υποστρώματα SiC και δεν απαιτείται η μεταφορά πριν τις συσκευές επεξεργασίας[90-92]. Όταν το SiC υπόστρωμα θερμαίνεται υπό UHV, τα άτομα πυριτίου εξαχνίζονται από το υπόστρωμα. Η απομάκρυνση του Si της επιφάνειας, αφήνει άτομα άνθρακα να ανασυνταχθούν σε στρώματα γραφενίου. Το πάχος των στρωμάτων γραφενίου εξαρτάται από το χρόνο ανόπτησης και τη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός των ολιγοστρωματικών γραφενίων (FLG) απαιτεί συνήθως λίγα λεπτά ανόπτησης της SiC επιφάνειας σε θερμοκρασία περίπου 1200°C[93]. Παρόλο που η παράγωγή γραφενίου σε υποστρώματα SiC είναι ελκυστική, πολλά εμπόδια δυσκολεύουν την πραγματική εφαρμογή. Για παράδειγμα, ο έλεγχος του πάχους των στρωμάτων γραφενίου για την παραγωγή εννιαίου γραφενίου είναι πολύ δύσκολος.

### 3.5.5 Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου.

Από της πιο διαδεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή γραφενίου είναι η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου (GO) είναι φυλλόμορφο υλικό και περιέχει σημαντική ποσότητα οξυγόνου υπό την μορφή λειτουργικών ομάδων (υδροξυ-, εποξυ-, καρβοξυ-ομάδες) στην επιφάνεια των φύλλων του. Η αναγωγή περιλαμβάνει χημικές ή άλλες μεθόδους στις οποίες, οι ομάδες που περιέχουν οξυγόνο απομακρύνονται, λαμβάνοντας έτσι τα φύλλα γραφενίου. Το γραφένιο που λαμβάνεται με αυτή την μέθοδο περιέχει αρκετές ατέλειες στο γραφιτικό πλέγμα και υβριδισμένα  $sp^3$  άτομα άνθρακα. Για την αποκατάσταση του γραφιτικού πλέγματος ακολουθούνται συνήθως διαδικασίες ανοπτήσεως σε υψηλή θερμοκρασία υπό κενό ή υπό ροή αέριων υδρογονανθράκων.



Σχήμα 3.5.4 : Χημική μετατροπή γραφενίου από την αναγωγή του οξειδίου του[94].

# 4

## *ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ*

## *ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ*

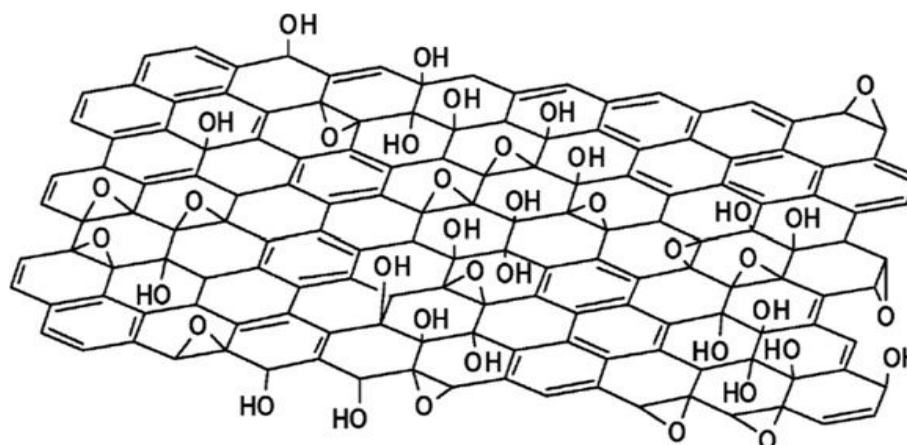
Το οξείδιο του γραφενίου (GO) είναι ένα φυλλόμορφο υλικό που παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη[95-97] και περιέχει σημαντική ποσότητα οξυγόνου υπό την μορφή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες (-OH,- COOH και -C-O-C-) προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα αυτό να διασπείρεται σε νερό καθώς και σε αρκετούς πολικούς οργανικούς διαλύτες[98, 99].

### *4.1 Δομή του οξειδίου του γραφενίου*

Αν και έχει αναπτυχθεί για πάνω από έναν αιώνα, η ακριβής χημική δομή του GO δεν είναι ακόμη σαφής, πράγμα που συμβάλλει στην πολυπλοκότητα του GO λόγω του μερικούς άμορφο χαρακτήρα του. Αρκετές έρευνες έχουν προτείνει διάφορα δομικά μοντέλα του GO, με ένα κανονικό πλέγμα το οποίο αποτελείται από διακριτές επαναλαμβανόμενες μονάδες[100] και το ευρέως αποδεκτό μοντέλο GO προτάθηκε από τον Lerf και Klinowski[99, 101, 102] όπου το επίπεδο του άνθρακα είναι διακοσμημένο με ύδροξυλο και έποξυ λειτουργικές ομάδες. Καρβονυλικές ομάδες είναι επίσης παρούσες, πιθανότατα ως καρβοξυλικά οξέα κατά μήκος της άκρης αλλά και ως οργανικά καρβονύλια σαν ελαττώματα εντός του φύλλου. Πρόσφατες μελέτες φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)[103, 104] της GO έχουν κάνει μικρές τροποποιήσεις για την προτεινόμενη δομή συμπεριλαμβάνοντας την παρουσία της 5- και 6-μελής λακτόνης στην περιφέρεια των γραφιτικών

πεταλιών καθώς και την παρουσία εστέρων και τριτοταγών αλκοολών στην επιφάνεια, αν και οι έποξυ- και οι αλκοόλ- ομάδες στο επίπεδο είναι ακόμα κυρίαρχες.

Ένα ιδανικό φύλλο γραφενίου αποτελείται μόνο από τριγωνικά συνδεδεμένα  $sp^2$  άτομα άνθρακα και είναι απόλυτα επίπεδη[105], εκτός από μικροσκοπικές κυματισμούς[106]. Τα βαριά διακοσμημένα φύλλα GO αποτελούνται εν μέρει από τετραεδρικά συνδεδεμένα  $sp^3$  άτομα άνθρακα, τα οποία είναι εκτοπισμένων ελαφρώς πάνω ή κάτω του γραφιτικού επιπέδου[107]. Εξαιτίας της δομικής παραμόρφωσης και της παρουσίας των ομοιοπολικά συνδεδεμένων λειτουργικών ομάδων, τα GO φύλλα είναι τραχύα[99, 108]. Οι Mkhoyan et al.[109] εξέτασαν την διανομή οξυγόνου σε μια μονοστιβάδα GO χρησιμοποιώντας απεικόνιση υψηλής ανάλυσης δακτυλιοειδούς σκοτεινού πεδίου(ADF) σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και σε ένα μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίων(TEM). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο βαθμός οξείδωσης κυμαίνεται σε νανομετρική κλίμακα, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία  $sp^2$  και  $sp^3$  άνθρακα μερικών νανομέτρων. Αρκετές ομάδες[99, 110-112] έχουν μελετήσει στην επιφάνεια του GO με μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας(STM) και παρατηρήθηκαν υψηλά ελαττωματικές περιοχές, πιθανώς λόγω της παρουσία οξυγόνου. Το γραφιτικό πλέγμα σαν κηρήθρα στο GO διατηρείται, αν και με διαταραχή, δηλαδή, τα άτομα άνθρακα που συνδέονται με λειτουργικές ομάδες έχουν ελαφρά εκτοπιστεί αλλά το συνολικό μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας στο GO παραμένει παρόμοιο με του γραφενίου[113]. Συμπερασματικά, το GO είναι ένα παράγωγο του γραφίτη με μια τυχαία διανομή οξειδωμένων περιοχών με οξυγόνο που περιέχει λειτουργικές ομάδες οι οποίες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες πάνω στην επιφάνεια του, σε συνδυασμό με μη-οξειδωμένες περιοχές όπου τα περισσότερα άτομα άνθρακα διατηρούν τον  $sp^2$  υβριδισμό. Το υλικό αυτό συγκρατεί την φυλλόμορφη δομή του με μεγαλύτερο ενδοστρωματικό χώρο από τον αρχικό γραφίτη, εξαιτίας της παρουσίας των μορίων του νερού ανάμεσα στα φύλλα του.



**Σχήμα 4.1.1 :** Lerf-Klinowski μοντέλο του GO με την παράλειψη ελάσσονών ομάδων (καρβοξυλίου, καρβονυλίου, εστέρας, κλπ) στην περιφέρεια του γραφιτικού επιπέδου του GO[114].

## 4.2 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

Η χημική μετατροπή του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου έχει προκύψει να είναι μια πολύτιμη μέθοδος για την παραγωγή μεμονωμένων φύλλων γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες[107, 112, 115-117]. Το οξείδιο του γραφενίου (GO) συνήθως συντίθεται μέσω της οξείδωσης του γραφίτη χρησιμοποιώντας οξειδωτικά συμπεριλαμβανομένου πυκνού θεικού οξέος, νιτρικό οξύ και υπερμαγγανικού κάλιου με βάση τη μέθοδο Hummers[97]. Σε σύγκριση με τον γραφίτη, το GO είναι σε μεγάλο βαθμό οξυγονωμένο φέροντας υδροξύλια και έποξυ-ομάδες στον  $sp^3$  υβριδισμένο άνθρακα στο βασικό επίπεδο, εκτός από τα καρβονύλια και τις καρβοξυλικές ομάδες που βρίσκονται στις άκρες του φύλλο του  $sp^2$  υβριδισμένου άνθρακα. Ως εκ τούτου, το GO είναι εξαιρετικά υδρόφιλο και γίνεται εύκολα απολέπιση στο νερό, αποδίδοντας σταθερή διασπορά αποτελούμενη από ενιαία στρώση φύλλων (οξείδιο του γραφενίου). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αν και ο οξειδωμένος γραφίτης με το οξείδιο του γραφενίου έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες (π.χ. επιφανειακά λειτουργική ομάδα), οι δομές τους είναι διαφορετικές. Το οξείδιο του γραφενίου, είναι ένα μονοστρωματικό υλικό που παράγεται από την απολέπιση του οξειδωμένου γραφίτη.

Το οξείδιο του γραφενίου συντέθηκε για πρώτη φορά το 1859 από τον Brodie[95], ο οποίος μελετούσε τη δομή του γραφίτη. Η σύνθεση περιλαμβάνει την οξείδωση του γραφίτη με ‘ατμίζον’ νιτρικό οξύ ( $HNO_3$ ) και χλωρικό κάλιο ( $KClO_3$ ) και χρόνος της αντίδρασης ήταν 3-4 ημέρες σε θερμοκρασία  $60^\circ C$ . Η ατομική αναλογία C: O είναι



~2,1. Το υλικό αυτό με μοριακό τύπο  $C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00}$  μπορεί να διασπαρθεί σε νερό ή βασικό διάλυμα αλλά όχι σε όξινο μέσο. 40 χρόνια αργότερα το 1899 ο Staudermaier[96], βελτίωσε την μέθοδο του Brodie, χρησιμοποιώντας μείγμα οξέων θεικού και νιτρικού ( $H_2SO_4/HNO_3$ ), σε αναλογία 2:1 v/v, επιτυγχάνοντας έτσι την οξείδωση του γραφίτη σε ένα μόνο στάδιο διατηρώντας την ατομική αναλογία C: O ~ 2,1. Σχεδόν 60 χρόνια μετά οι Hummers και Offeman[97], το 1858 ανέπτυξαν έναν εναλλακτικό τρόπο οξείδωσης του γραφίτη χρησιμοποιώντας υπερμαγγανικό κάλιο ( $KMnO_4$ ), νιτρικό νάτριο ( $NaNO_3$ ) και πυκνό θεικό οξύ ( $H_2SO_4$ ). Αυτή η διαδικασία απαιτούσε λιγότερο από 2 ώρες και χαμηλές θερμοκρασίες ( $> 45^\circ C$ ) για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Αν και έχουν αναπτυχθεί και άλλες τροποποιημένες εκδοχές, οι παραπάνω μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια για την σύνθεση του Οξειδίου του γραφενίου (GO) από φυσικό γραφίτη.

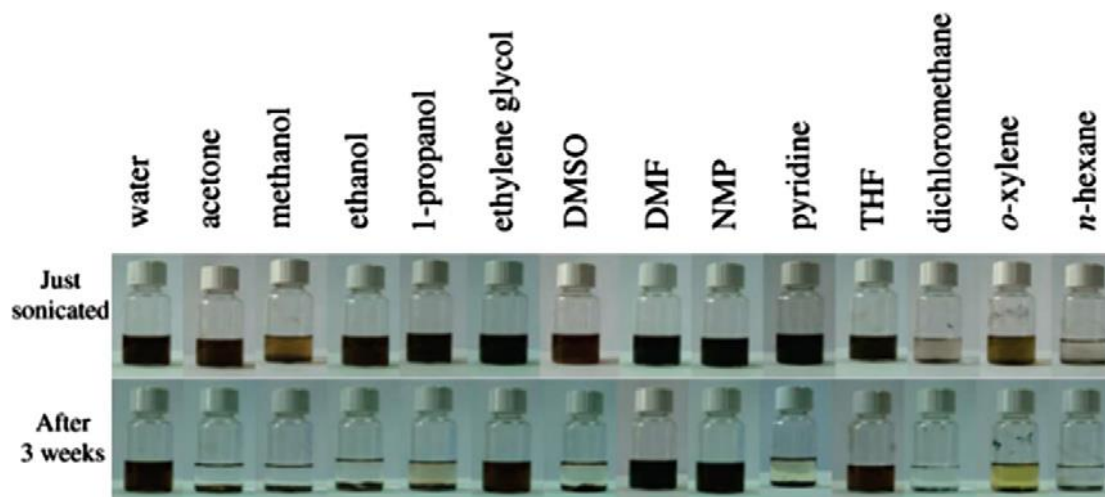
### ***4.3 Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου***

Μια σημαντική ιδιότητα του GO, που επέφερε η υδρόφιλη φύση των οξυγονωμένων στρωμάτων γραφενίου, είναι η εύκολη απολέπιση του σε υδατικά μέσα. Ως αποτέλεσμα, το GO σχηματίζει αμέσως σταθερά κolloειδή αιωρήματα λεπτών φύλλων στο νερό[118, 119]. Μετά από μία κατάλληλη κατεργασία με υπερήχους, όπως η απολέπιση, μπορεί να παράγει σταθερές διασπορές πολύ λεπτών φύλλων οξειδίου του γραφενίου στο νερό[120, 121]. Αυτά τα φύλλα ωστόσο είναι διαφορετικά από τον γραφίτη ή των φύλλων γραφενίου λόγω της χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους.

Το οξείδιο του γραφενίου λειτουργεί ως μονωτής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τιμή περίπου  $1 \times 10^{-9} S/cm - 5 \times 10^{-3} S/cm$  ανάλογα με το ποσοστό οξείδωσης ενώ καθώς ανάγεται προς γραφένιο και απομακρύνονται οι υδρόφιλες ομάδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται από 3 έως 9 τάξεις μεγέθους και φτάνει στα 1.2 S/cm. Η αγωγιμότητα του γραφενίου βασίζεται κυρίως στη μεγάλη εμβέλεια του συζευγμένου δίκτυο του γραφιτικού πλέγματος[122, 123]. Κατά την οξείδωση του γραφενίου σπάει η συζευγμένη δομή του και εντοπίζει π-ηλεκτρόνια, πράγμα που καταλήγει στη μείωση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης του φορτίου. Αν και υπάρχουν συζευγμένες περιοχές στο GO μεγάλης εμβέλειας, η αγωγιμότητα είναι αποκλεισμένη από την απουσία οδών μεταξύ  $sp^2$  συμπλεγμάτων άνθρακα για να επιτρέψει την κλασική μεταφορά φορτίου. Ως εκ τούτου, όπως συντίθενται τα φύλλα ή ταινίες GO

είναι τυπικά μονωτικά[124, 125]. Οι προσκολλημένες ομάδες και οι ατέλειες του πλέγματος, τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου και λειτουργούν ως κέντρα ισχυρής σκέδασης που επηρεάζουν την ηλεκτρική μεταφορά. Ως εκ τούτου, η αναγωγή του GO δεν ασχολείται μόνο με την απομάκρυνση των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο συνδεδεμένων με το γραφένιο και την αφαίρεση άλλων ελαττωμάτων του πλέγματος, αλλά αποσκοπούν επίσης στην ανάκτηση του συζευγμένου δικτύου του γραφιτικού πλέγματος. Αυτές οι αλλαγές στην δομή έχουν ως αποτέλεσμα την ανάκτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και άλλες ιδιότητες.

Μία άλλη σημαντική ιδιότητα του οξειδίου του γραφενίου είναι η διόγκωση (ενυδάτωση) και η ένθεση. Επίσης, η παρουσία των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του, το καθιστά ένα εξαιρετικό υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει ένα πλήθος από μόρια (οργανικά και ανόργανα) στο ενδοστρωματικό χώρο του. Η διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε διάλυμα, είναι σημαντική για την σχηματισμό των παράγωγων και εξαρτάται από το είδος του διαλύτη, αλλά και από την επιφανειακή τροποποίηση του, που συμβαίνει κατά την διάρκεια της οξείδωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η διασπορά[99, 126].



**Σχήμα 4.3.1 :** Οξείδιο του γραφίτη διασπειρομένο σε νερό και σε 13 οργανικούς διαλύτες μέσω λουτρού υπερήχων[127].

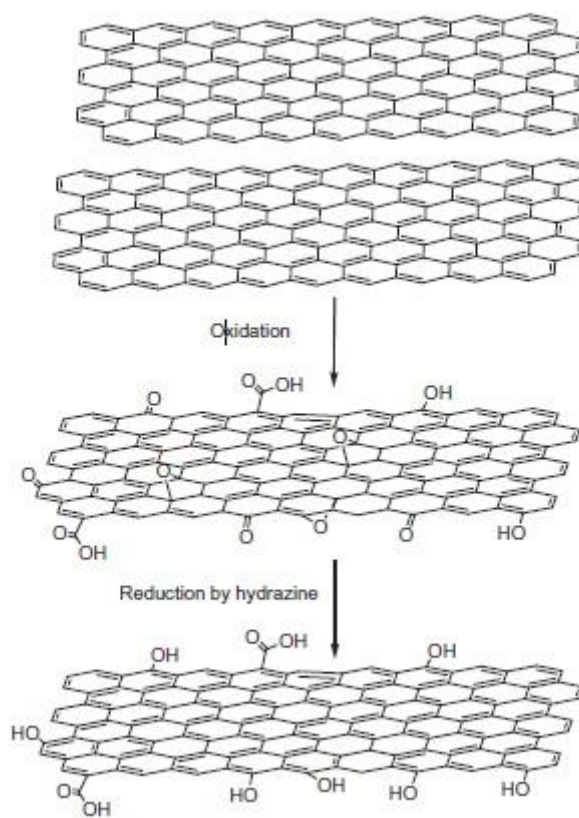
#### 4.4 Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου

Για να αποκτηθεί γραφένιο από οξειδίου του γραφενίου πρέπει πρώτα να γίνει η αναγωγή του δεύτερου. Η αναγωγή του GO μπορεί να θεωρηθεί ότι αποσκοπεί στην επίτευξη δύο στόχων: την εξάλειψη των λειτουργικών ομάδων και την ‘επούλωση’ των δομικών ατελειών. Για την εξάλειψη των λειτουργικών ομάδων, υπάρχουν επίσης δύο αποτελέσματα που πρέπει να εξεταστούν: αν το οξυγόνο που περιέχει ομάδες μπορεί να απομακρυνθεί και εάν οι περιοχές μετά την απομάκρυνση, μπορούν να επαναφέρονται σε μεγάλη εμβέλεια σε συζευγμένη δομή, έτσι ώστε να υπάρχουν οδοί για τη μεταφορά φορτίου μέσα στο φύλλο του rGO. Για την επούλωση των δομικών ελαττωμάτων, υπάρχουν δύο δυνατότητες, σε γραφίτιοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία και επιταξιακή ανάπτυξη ή CVD στην ελαττωματική περιοχή με μία επιπλέον παροχή άνθρακα[114].

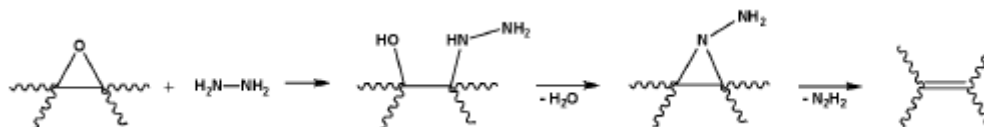
Η χημική αναγωγή των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου έχει πραγματοποιηθεί με διάφορα αναγωγικά μέσα συμπεριλαμβανομένων της υδραζίνης[112, 125, 128, 129] και του βοροϋδριδίου του νατρίου[130, 131]. Η ένυδρη υδραζίνη, σε αντίθεση με τα άλλα ισχυρά αναγωγικά, δεν αντιδρά με το νερό και είναι η καλύτερη για την παραγωγή πολύ λεπτών και υψηλής ποιότητας φύλλων γραφενίου. Κατά τη διάρκεια της αναγωγής, το καφέ χρώμα του διασπαρμένου οξειδίου του γραφενίου στο νερό μετατρέπεται σε μύυρο και τα φύλλα συγκεντρώνονται και κατακρημνίζονται[120, 132]. Το οξείδιο του γραφενίου που έχει αναχθεί είναι λιγότερο υδρόφιλο, λόγω της απομάκρυνσης των ατόμων οξυγόνου και έτσι κατακρημνίζεται. Οι καρβοξυλικές ομάδες δεν αναγώνται με την υδραζίνη και έτσι παραμένουν άθικτες μετά τη αναγωγή των υδροξυλίων. Μια άλλη πιθανή διαδρομή για την αναγωγή των GO είναι το βοροϋδρίδιο νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ )[130] σε υδατικά διαλύματα όπου το βοροϋδρίδιο του νατρίου είναι πιο αποτελεσματικό από την υδραζίνη ως αναγωγικό, παρόλο που υδρολύεται αργά με το νερό. Το  $\text{NaBH}_4$  εξαλείφει όλα τα μητρικά οξυγόνα που περιέχουν οι ομάδες. Η στοιχειακή ανάλυση άνθρακα αποκάλυψε την πλήρη αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με αυτή τη διαδικασία[130, 131].

Η θερμική αναγωγή είναι μια άλλη προσέγγιση για την αναγωγή του GO που χρησιμοποιεί τη θερμική επεξεργασία για την αφαίρεση των οξειδίων των λειτουργικών ομάδων από την επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Η ομάδα του Akshay έκανε απολέπιση και αναγωγή στοιβαγμένου GO με θέρμανση του GO στους

1050°C, όπου τα οξείδια των λειτουργικών ομάδων εξωθούνται σαν διοξείδιο του άνθρακα[107, 133]. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι η απολέπιση λάμβανε χώρα όταν ο ρυθμός αποσύνθεσης των εποξειδικών και υδροξύλιο-θέσεων του οξειδίου του γραφίτη υπερέβη το ρυθμό διάχυσης των ανεπτυγμένων αερίων, δημιουργώντας έτσι πιέσεις που υπερέβησαν τις δυνάμεις Van der Waals που κατείχαν τα φύλλα γραφενίου μεταξύ τους. Έχει υπολογιστεί ότι η πίεση αυξάνει κατά 40MPa όταν η θερμοκρασία είναι 300°C και στους 1000°C η πίεση φτάνει τα 130MPa. Δεδομένου ότι η αύξηση της πίεσης κατά μόνο 2.5 MPa είναι ικανή για να διαχωριστούν δύο φύλλα οξειδίου του γραφενίου αντιλαμβανόμαστε ότι το υλικό υπόκειται σε πλήρη αποφυλλοποίηση. Αυτή η προσέγγιση παρέχει μια απλή μέθοδο χαμηλής θερμοκρασίας για να παραχθεί ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου.



**Σχήμα 4.4.1 : Οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου και αναγωγή σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου[114].**



**Σχήμα 4.4.2 : Αντίδραση αναγωγής οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη[114].**

## ***4.5 Επιφανειακή τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου***

Μέχρι τη δεκαετία του 1980, η οικογένεια του άνθρακα περιορίστηκε σε γνωστά υλικά: το γραφίτη και το διαμάντι. Αυτό έχει αλλάξει εντελώς με την ανακάλυψη της μοριακών αλλοτροπικών ανθράκων όπως τα φουλερένια, τους CNT, και πρόσφατα το 2-D γραφένιο[134]. Μεταξύ αυτών των ανθρακούχων υλικών, το γραφένιο έχει προσελκύσει τεράστια ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών δομικών χαρακτηριστικών του και την εξαιρετική επίδοση. Επιπλέον, το κόστος παραγωγής του γραφενίου είναι πολύ χαμηλό σε σύγκριση με των άλλων νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα. Επομένως, υπήρξε αυξανόμενο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα στη διερεύνηση των διαφόρων πτυχών του, ιδιαίτερα στην επιφανειακή τροποποίηση του. Η επιφανειακή λειτουργικοποίηση και η διασπορά των φύλλων γραφενίου παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της απολέπισης του οξειδίου του γραφενίου και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου αλλά είναι και ζωτικής σημασίας για τις εφαρμογές τους. Η σωστή χημική ενεργοποίηση του γραφενίου εμποδίζει επίσης τη συσσωμάτωση των ενιαίων στρωμάτων γραφενίου κατά τη διάρκεια της αναγωγής στη φάση του διαλύτη και βοηθά στη διατήρηση των εγγενών ιδιοτήτων του γραφενίου. Το GO έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση επεξεργάσιμο γραφενίου. Οι επιφάνειες των φύλλων GO είναι ιδιαίτερα οξυγονωμένες και φέρουν υδροξύλια, εποξείδια, διόλες, κετόνες, και καρβονύλ-λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αλλάξουν σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals και να οδηγήσουν σε διαφορετικές διαλυτότητες στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες[99, 101, 104, 115, 126, 135, 136]. Η παρουσία των πρόσθετων καρβονυλίων και καρβοξυλομάδων που βρίσκονται στην άκρη των φύλλων, καθιστούν τα φύλλα GO έντονα υδρόφιλα, επιτρέποντάς τους να διογκώνονται εύκολα και να διασπείρονται στο νερό[137, 138]. Η επιφανειακή τροποποίηση του GO έχει λάβει δύο προσεγγίσεις: ομοιοπολική και μη-ομοιοπολική τροποποίηση.

#### **4.5.1 Ομοιοπολική τροποποίηση**

Η δομική μεταβολή μπορεί να λάβει χώρα στις άκρες των φύλλων ή και στην επιφάνεια. Η επιφανειακή λειτουργικοποίηση σχετίζεται με τον επανυβριδισμό ενός ή περισσοτέρων ατόμων  $sp^2$  ανθράκων στο δίκτυο των  $sp^3$  διαμορφωμένων ανθράκων με ταυτόχρονη απώλεια της ηλεκτρονικής τους σύζευξης[134]. Η ομοιοπολική τροποποίηση του γραφενίου μπορεί να επιτευχθεί με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους: πυρηνόφιλη υποκατάσταση, ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, συμπύκνωση, και προσθήκη.

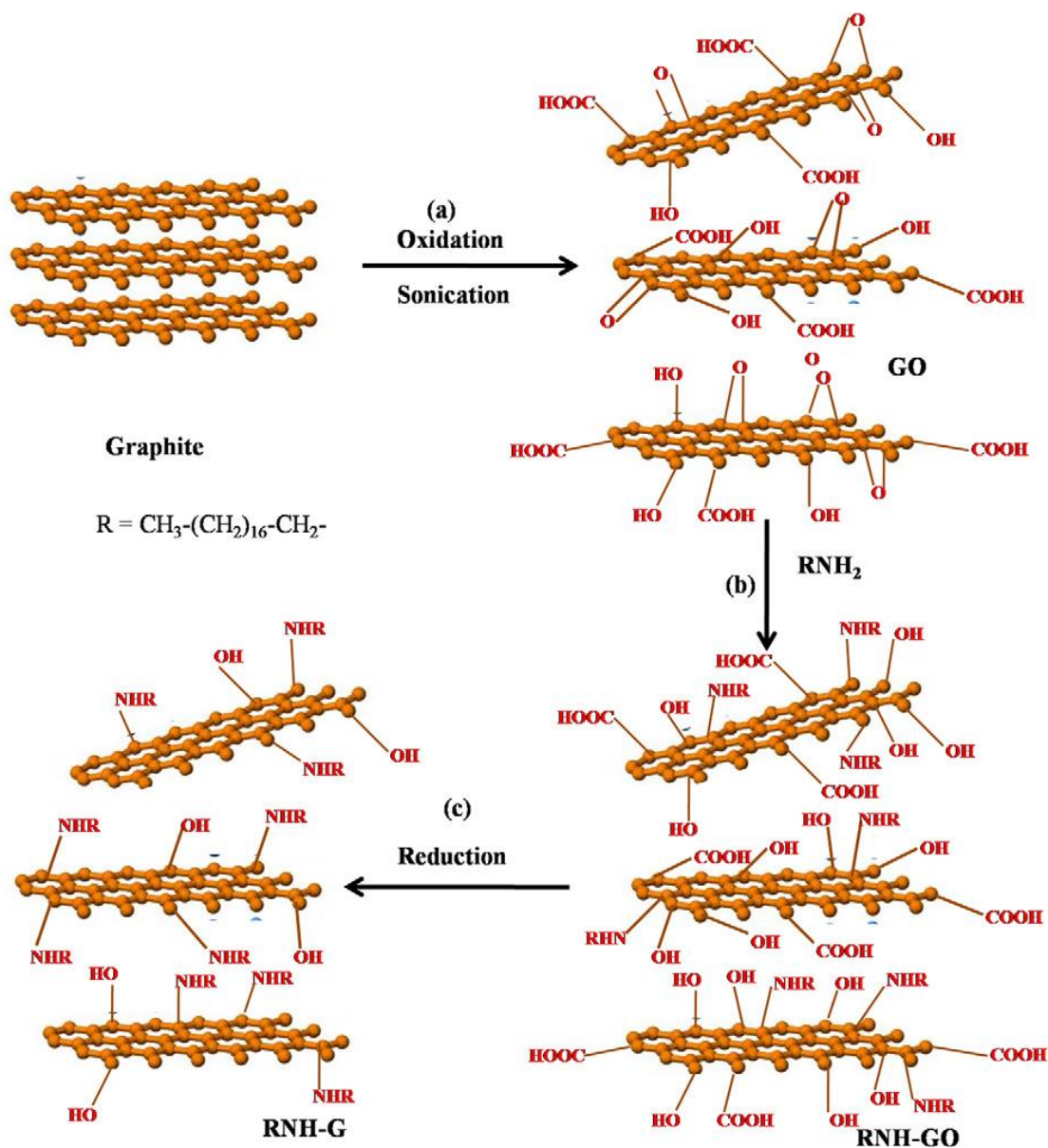
**Πίνακας 4.5.1:** Ο πίνακας δείχνει τις διαφορετικές μεθόδους των ομοιοπολικών τροποποιήσεων του GO χρησιμοποιώντας διαφορετικούς παράγοντες για την τροποποίηση, τη σταθερότητα της διασποράς σε διάφορους διαλύτες, την διασπαρσιμότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα[38, 39, 63, 115, 121, 127, 130, 139-164].

Μέθοδοι τροποποίησης	Παράγοντας τροποποίησης	Μέσο διασποράς	Διασπαρσιμότητα (mg ml <sup>-1</sup> )	Ηλεκτρικ. Αγωγιμ. (S m <sup>-1</sup> )	Αναφορές
Πυρηνόφιλη υποκατάσταση	Alkyl amine/amino acid	CHCl <sub>3</sub> , THF, toluene, DCM	-	-	131
	4-Aminobenzene sulfonic acid	Water	0.2	-	140
	4,4'-Diaminodiphenyl ether	Xylene, methanol	0.1	-	140
	POA	THF	0.2	-	141
	Allylamine	Water, DMF	1.55	-	142
	APTS	Water, ethanol, DMF, DMSO	0.5	-	143
	IL-NH <sub>2</sub>	Water, DMF, DMSO	0.5	-	144
	PLL	Water	0.5	-	39
	Dopamine	Water	0.05	-	145
	Polyglycerol	Water	3	-	146
	Poly(norepinephrine)	Water, methanol, acetone, DMF, NMP, THF, toluene	0.1	-	147
Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη	ANS	Water	3	145	148
	4-Bromo aniline	DMF	0.02	-	149
	Sulfanilic acid	Water	2	1250	40
	NMP	Ethanol, DMF, NMP, PC, THF	0.2-1.4	21,600	150
Συμπύκνωση	Organic isocyanate	DMF, NMP, DMSO, HMPA	1 (DMF)	-	116,122
	Organic diisocyanate	DMF	-	1.9 × 10 <sup>-4</sup>	151
	ODA	THF, CCl <sub>4</sub> , 1,2-dichloroethane	0.5 (THF)	-	152
	TMEDA	THF	0.2	-	153
	PEG-NH <sub>2</sub>	Water	1	-	154
	CS	Water	2	-	155
	TPAPAM	THF	-	-	156
	β-CD	Water, acetone, DMF	1 (DMF)	-	157
	α-CD, β-CD, γ-CD	Water, ethanol, DMF, DMSO	>2.5	-	158
	PVA	Water, DMSO	-	-	159
	TPP-NH <sub>2</sub>	DMF	-	-	160
	Adenine, cystine, nicotamide, OVA	Water	0.1	-	161
	Προσθήκη	POA	THF	0.2	-
Polyacetylene		Ortho dichlorobenzene (O-DCB)	0.1	-	163
Aryne		DMF, O-DCB	0.4	-	164
Cyclopropanated malonate		Toluene, O-DCB, DMF, DCM	0.5	-	165

#### 4.5.1.1 Πυρηνόφιλη υποκατάσταση

Οι κύριες δραστικές θέσεις στην αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι οι εποξικές ομάδες του GO. Η τερματική αμίνη (-NH<sub>2</sub>) διάφορων οργανικών τροποποιητών φέρει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που επιτίθεται στις εποξικές ομάδες του GO. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, η πυρηνόφιλη υποκατάσταση συμβαίνει πολύ εύκολα τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε ένα υδατικό μέσο. Ως εκ τούτου, η μέθοδος αυτή είναι μία υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας του τροποποιημένου γραφενίου. Όλοι οι τύποι από αλειφατικές και

αρωματικές αμίνες, αμινοξέα, ιοντικά υγρά, πολυμερή μικρού μοριακού βάρους, ενώσεις σιλανίου έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την παρασκευή λειτουργοποιημένου γραφενίου[38, 130, 141, 147].

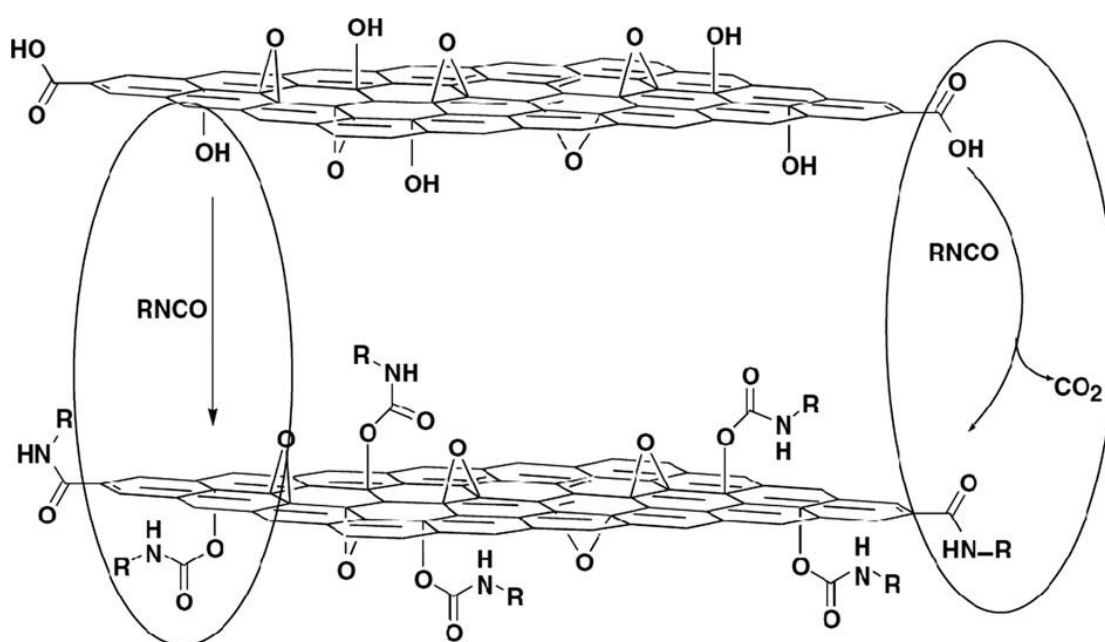


Σχήμα 4.5.1 : Μια απλή διαδρομή για την παρασκευή τροποποιημένων φύλλων γραφενίου από γραφίτη: (a)Οξείδωση μιάς νιφάδας γραφίτη σε οξείδιο του γραφίτη που ακολουθείται από κατεργασία με υπερήχους (b)Το διασπαρμένο GO στο νερό κατεργάζεται με αλκυλαμίνη για τη λήψη αμίνη-τροποποιημένου GO (RNH-GO) (c)Το RNH-GO ανάγεται με υδραζίνη για την παραγωγή αμινο-τροποποιημένου γραφενίου (RNH-G)[127].



#### 4.5.1.2 Συμπύκνωση

Σε μία αντίδραση συμπύκνωσης δύο μόρια (λειτουργικές ομάδες) συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα μόνο μόριο με απώλεια ενός μορίου νερού. Τα οργανικά μόρια συνδέονται ομοιοπολικά με τις καρβοξυλικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου. Η αντιδράσεις αυτές συχνά απαιτούν την ενεργοποίηση των όξινων θέσεων. Με τη συνεχή προσθήκη νουκλεοφιλικών μορίων [αμίνες ή υδροξύλια] δημιουργούνται ομοιοπολικοί δεσμοί με τις ενεργές ομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου μέσω των σχηματισμένων αμιδίων ή εστέρων[127].



**Σχήμα 4.5.2:** Αντίδραση στην οποία οργανικά ισοκυανικά αντιδρούν με τα υδροξύλια και τις καρβοξυλικές ομάδες στο φύλλο του GO για να σχηματίσει καρβαμίδιο και αμίδιο αντίστοιχα[127].

Τέλος στις αντιδράσεις προσθήκης δύο ή περισσότερα μόρια συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα μεγαλύτερο μόριο και στην ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση εκτοπίζεται ένα άτομο υδρογόνου από ένα ηλεκτρονιόφιλο.

#### 4.5.2 Μη ομοιοπολική τροποποίηση

Οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις κατά κύριο λόγο περιλαμβάνουν υδροφοβικές, Van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις και απαιτούν τη φυσική προσρόφηση των κατάλληλων μορίων στην επιφάνεια του γραφενίου. Τέτοιου είδους δεσμοί

---

δημιουργούνται ανάμεσα σε βιομόρια ή αρωματικά πολυκυκλικά παράγωγα και στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Τα υλικά αυτά συχνά βρίσκουν βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές[127].

# 5

## *ΥΒΡΙΔΙΚΑ*

## *ΥΛΙΚΑ*

## *ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ*

Μια σημαντική κατηγορία υλικών του γραφενίου είναι τα οργανοτροποποιημένα γραφένια. Στην εργασία αυτή περιγράφεται η ανάπτυξη υβριδικών υλικών του οξειδίου του γραφενίου με οργανικές ενώσεις για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η ένθεση οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο φυλλόμορφων υλικών είναι μια κοινή τεχνική τροποποίησης δεδομένου της απλότητας της αντίδρασης, που τις περισσότερες φορές λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και επιτρέπει τον έλεγχο των χημικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων υβριδικών υλικών[165].

Από την ανακάλυψή του, το γραφένιο έχει γίνει γρήγορα ένα ‘μυθηστορηματικό’ υλικό στην προσρόφιση και στις καταλυτικές τεχνολογίες. Το γραφένιο ως προσροφητικό και καταλυτό υλικό χάριν στις μοναδικές χημικές και δομικές ιδιότητες του (π.χ. υψηλή ειδική επιφάνεια περιοχή, μεγάλος αριθμός των λειτουργικών ομάδων, και την άριστη κινητικότητα των φορτισμένων φορτίων), έχει προταθεί σαν ικανό ροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών από το νερό [115].

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα θέματα λόγω της αυξανόμενης τοξικότητας, και άλλων δυσμενών επιδράσεων των βαρέων μετάλλων στα ύδατα και τα εδάφη. Τα βαρέα μέταλλα εισάγονται στο

περιβάλλον μέσω φυσικών φαινομένων ή ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως γεωργικές πρακτικές, μεταφορές, βιομηχανικές δραστηριότητες και διάθεση αποβλήτων. Διαλυτά είδη μετάλλων μπορούν να απομακρυνθούν με προσρόφηση σε χημικά τροποποιημένα ανόργανα υποστηρίγματα.

Η διαδικασία προσρόφησης είναι αναγνωρισμένη ως η πιο ελπιδοφόρα και αποτελεσματική προσέγγιση στην επεξεργασία των λυμάτων λόγω της ευελιξίας της στο σχεδιασμό και τη λειτουργία. Είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο στο οποίο οι ουσίες που απορροφούνται έλκονται προς την επιφάνεια του στερεού προσροφητή και σχηματίζουν προσκολλήσεις μέσω φυσικών ή χημικών δεσμών[166, 167]. Μέχρι σήμερα, διάφορα ανθρακούχα υλικά, συμπεριλαμβανομένων ενεργού άνθρακα[168], νανοσωλήνων άνθρακα[169], κλπ, έχουν εφαρμοστεί στην απομάκρυνση των ρύπων στο νερό. Πρόσφατα, υλικά γραφενίου χαρακτηρίστηκαν ως "πολλά υποσχόμενα υλικά» για την αποτελεσματική αφαίρεση των διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων από υδατικό διάλυμα[170, 171].

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων με τα υλικά γραφενίου είναι πολύ περίπλοκη και εμφανίζεται να οφείλεται σε φυσική προσρόφηση, ηλεκτροστατική έλξη, καθίζηση και χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των υλικών αυτών. Ως σχετικά νέα προσροφητικά, τα σύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο αποδεδειγμένα διαθέτουν εξαιρετικά μεγάλη ικανότητα προσρόφησης για την αφαίρεση διαφορετικών ανόργανων ρύπων.

Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων  $M^{2+}$  επάνω στο οξειδίο του γραφενίου συνήθως περιλαμβάνει δύο διακριτούς μηχανισμούς. (i) αντίδραση ανταλλαγής ιόντων σε μόνιμες φορτισμένες θέσεις και, (ii) σχηματισμό συμπλοκών με τις ομάδες υδροξυλίου [172-175]. Η ικανότητα προσρόφησης του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να ενισχυθεί με την αντικατάσταση των φυσικών ανταλλάξιμων κατιόντων με οργανικά μόρια που σχηματίζουν τα λεγόμενα οργανοτροποποιημένα γραφένια. Αυτή η διαδικασία μπορεί να καταστήσει την επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου περισσότερο υδρόφοβη ή υδρόφιλη, κατά βούληση, ανάλογα με τη φύση του οργανικού μορίου[176]. Έτσι, μια στρατηγική για τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης γραφενίου είναι η ενσωμάτωση οργανικών ομάδων που φέρουν υψηλή συγγένεια και / ή εκλεκτικότητα για ορισμένα κατιόντα βαρέων μετάλλων[176].

Στην παρούσα εργασία, τέσσερα οργανοτροποποιημένα οξειδία του γραφενίου παρασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν στην προσρόφηση για την απομάκρυνση των

βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Η τροποποίηση βασίζεται στην λειτουργοποίηση των επιφανειών των οξειδίων του γραφενίου από διάφορες ενεργές τερματικές ομάδες (-NH<sub>2</sub>, -COOH, -SH και -CS<sub>2</sub>), που μπορεί να 'συλλάβουν' αποτελεσματικά μεταλλικά ιόντα από υδατικό διάλυμα. Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν διαθέτουν τουλάχιστον μια αμινομάδα με σκοπό την πρόσδεση τους μέσω του μηχανισμού πυρηνόφιλης υποκατάστασης SN<sub>2</sub> έπειτα από την διάνοιξη του εποξυδικού δακτυλίου. Το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας καθώς και το είδος και ο αριθμός των υπόλοιπων λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν οι οργανικές ενώσεις φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο ένθεσής τους ανάμεσα στα φύλλα του γραφενίου καθώς και στις τελικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών. Ο σκοπός της εργασίας αυτής ήταν (α) η ανάπτυξη νέων οργανοτροποποιημένων υλικών του γραφενίου που φέρουν διάφορες τερματικές λειτουργικές ομάδες -SH, -COOH-, -DTC και -NH<sub>2</sub>, και ως εκ τούτου να εξεταστεί η επίδραση αυτών των λειτουργικών ομάδων στα ιόντα των βαρέων μετάλλων καθώς και η ικανότητα δέσμευσης των τελικών απορροφητικών υλικών, (β) να μελετηθεί ο φυσικοχημικός μηχανισμός του μετάλλου προσρόφησης, και να βελτιστοποιηθεί ο τρόπος ικανότητας πρόσληψης του κάθε μετάλλου.

Μια άλλη μεγάλη πρόκληση για τα νανοπορώδη υλικά του άνθρακα είναι η εφαρμογή τους στη παραγωγή πράσινης ενέργειας. Για τα υβριδικά υλικά του άνθρακα ως μέσα αποθήκευσης υδρογόνου είναι να βρεθεί μια δομή με ρυθμιζόμενο πορώδες και πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια, όπου το υδρογόνο προσροφά αρκετά έντονα στην επιφάνεια έτσι ώστε να σχηματίζει μια θερμοδυναμικά σταθερή διευθέτηση, αλλά όχι πάρα πολύ έντονα, έτσι ώστε να γίνεται γρήγορα και αναστρέψιμα φόρτωση / εκφόρτωση της κινητικής. Τα υδρίδια γραφενίου με βάση το μαγνήσιο είναι ένα ιδιαίτερα υποσχόμενο υπονήφιο υλικό για την αποθήκευση υδρογόνου, λόγω της υψηλής βαρυμετρικής και ογκομετρικής ικανότητας σε υδρογόνο, της υψηλής αφθονίας τους, το χαμηλό κόστος τους, της μη τοξικότητας τους και της υψηλής τους ασφάλειας. Η θερμοδυναμική σταθερότητα τους, η αργή κινητική της αντίστροφης αντίδρασης αποθήκευσης υδρογόνου και η εγγενής χαμηλή θερμική αγωγιμότητα τους, ωστόσο, παρεμποδίζει σημαντικά την πρακτική τους εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου. Το γραφένιο ωστόσο παρέχει στα υλικά αυτά άλλα χαρακτηριστικά, όπως υψηλή ειδική επιφάνεια, ρυθμιζόμενη πορώδης δομή και χαμηλή πυκνότητα.

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκε υποστρωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο προκειμένου να επιτύχουμε υψηλά ποσοστά στην αποθήκευση υδρογόνου. Η σύνθεση των οργανοπυριτικών κύβων λαμβάνει χώρα με ελεγχόμενη υδρολυτική πολυσυμπύκνωση ενός σιλανίου σε μικτό διαλύτη[177]. Το σιλάνιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 3-αμινοπροπυλ-τριαθοξυσιλάνιο (APTEOS),  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Η ανάπτυξη υποστρωμένων δομών βασίζεται στην χημεία ένθεσης (intercalation chemistry). Η ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους: (i) μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αμινομάδων που διαθέτουν στις άκρες τους οι οργανοπυριτικοί κύβοι και των υδροξυλομάδων του GO ( $\text{C}-\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{N}-\text{R}$ ) (ii) μέσω των πρωτονιομένων αμινομάδων και των καρβοξυλομάδων στα άκρα του GO ( $-\text{COO}^- - ^+\text{H}_3\text{N}-\text{R}$ ) και (iii) μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης των αμινομάδων με τις επόξυ-ομάδες του GO ( $\text{SN}_2$  πυρινόφιλη υποκατάσταση)[178]. Μετά την ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων στο γραφένιο μετασχηματίσαμε όλες τις δραστικές ομάδες της επιφάνειας του σε καρβοξύλια και τις τροποποιήσαμε με χλωριούχο μαγνήσιο και τέλος με μεμβράνη ιονανταλλαγής βγάλαμε τα  $\text{Cl}^-$ .

# 6

## ***ΒΑΣΙΚΕΣ***

## ***ΑΡΧΕΣ***

## ***ΤΕΧΝΙΚΩΝ***

## ***ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜ***

## ***ΟΥ***

### ***6.1 Φασματοφωτομετρία υπερύθρου IR***

#### ***6.1.1 Εισαγωγή***

Η φασματοφωτομετρία υπερύθρου (infrared IR), είναι μία από τις καλύτερες τεχνικές για την διερεύνηση της μοριακής συντάξεως κταυτοποιήσεως οργανικών ενώσεων. Κατά κανόνα ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα του εξοπλισμού ενός σύγχρονου αναλυτικού εργαστηρίου λόγω των πολλαπλών δυνατοτήτων και εφαρμογών της φασματοφωτομετρίας υπερύθρου στην Χημεία και στην Επιστήμη Υλικών.

Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δονήσεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Τα λαμβανόμενα

φάσματα υπερύθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους, σε αντίθεση με τα φάσματα υπεριώδους-ορατού, που προκαλούνται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μεγάλου εύρους[179].

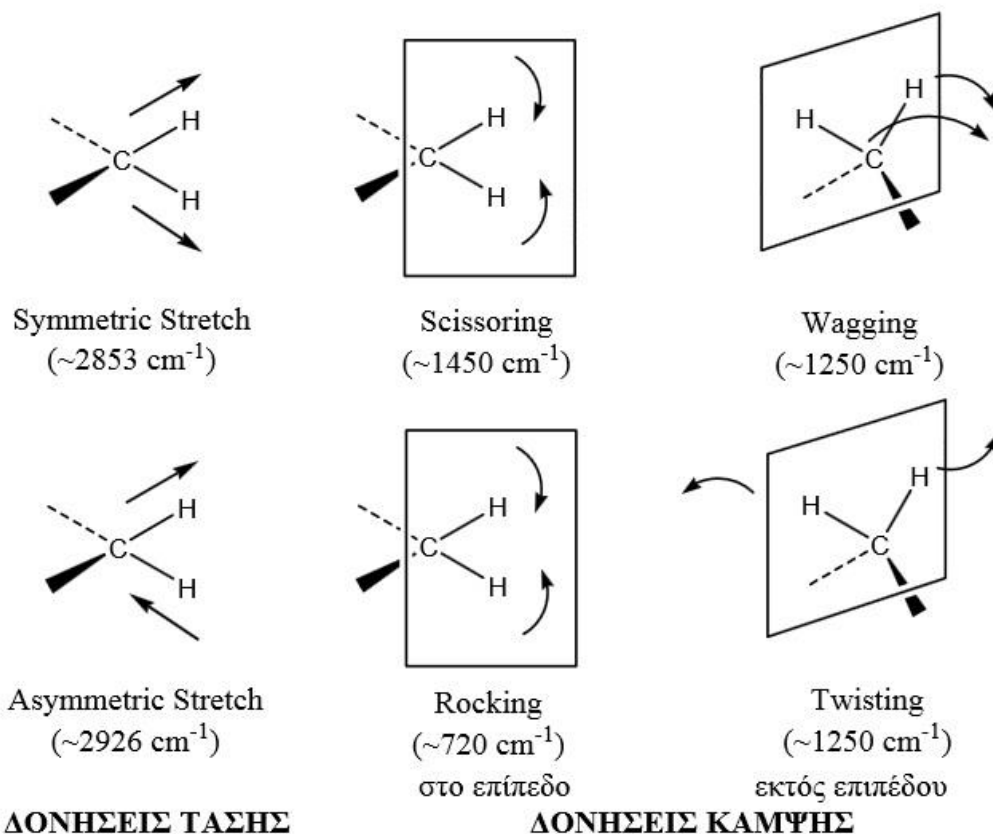
Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, 0,75-1000 $\mu\text{m}$ . Για το χαρακτηρισμό του υπερύθρου χρησιμοποιούνται μονάδες μήκους κύματος ( $\lambda$  σε  $\mu\text{m}$ ) και συνηθέστερα συχνότητας ( $\nu$  σε  $\text{cm}^{-1}$ ). Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται στο εγγύς υπέρυθρο (0,75-2,5  $\mu\text{m}$ , 13300-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), τη θεμελιώδη περιοχή (2,5-25  $\mu\text{m}$ , 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) και το άπω υπέρυθρο (25-1000  $\mu\text{m}$ , 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησεως, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου είναι συνάρτηση του αριθμού ατόμων και της γεωμετρίας του και μπορεί να υπολογιστεί εύκολα. Ένα μη γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα έχει δυνατότητα  $3N-6$  δονήσεων (από τους  $3N$  βαθμούς ελευθερίας αφαιρούνται ανά 3 βαθμοί για κίνηση και περιστροφή του μορίου), ενώ σε ένα γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα οι δυνατές δονήσεις είναι  $3N-5$ .

Ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα υπερύθρου μίας ουσίας συνήθως είναι διαφορετικός από το θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό συμβαίνει, είτε επειδή ορισμένες από τις δονήσεις του μορίου είναι ανενεργές, είτε επειδή δύο δονήσεις είναι δυνατόν να έχουν την ίδια ακριβώς συχνότητα λόγω συμμετρίας, οπότε ταυτίζονται (εκφυλισμένες δονήσεις), είτε επειδή μία ταινία απορροφήσεως είναι δυνατόν να βρίσκεται έξω από την περιοχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου, είτε τέλος επειδή οι συχνότητες δύο δονήσεων διαφέρουν τόσο λίγο μεταξύ τους, ώστε το φασματοφωτόμετρο να μην μπορεί να διαχωρίσει τις αντίστοιχες ταινίες. Ο μεγάλος αριθμός απορροφήσεως συχνά καθιστά το φάσμα υπερύθρου μίας ενώσεως πολύ πολύπλοκο, αυτή όμως η πολυπλοκότητα προσδίδει στο φάσμα και τη μοναδικότητα και ιδιαιτερότητα, οι οποίες επιτρέπουν την ταυτοποίηση της ενώσεως με πλήρη βεβαιότητα και τη διάκριση της από άλλες ενώσεις παρόμοιας συντάξεως[179].

Οι δονήσεις διακρίνονται σε δονήσεις τάσεως ή εκτατικές δονήσεις (stretching vibrations) και δόνησης κάμψεως (bending vibrations). Στις δονήσεις τάσεως που συμβολίζονται με  $\nu$ , η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει



τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η απόσταση μεταξύ τους και η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική ή ασύμμετρη. Στις δονήσεις κάμψης που συμβολίζονται με δ, αλλάζει η γωνία μεταξύ δύο δεσμών και η δόνηση μπορεί να είναι ψαλιδοειδής (scissoring) ή λικνιζόμενη (rocking) ή παλλόμενη (wagging) ή συστρεφόμενη (twisting).



**Σχήμα 6.1.1 : Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή[180].**

### 6.1.2 Ανάλυση φασμάτων πολυατομικών μορίων

Η αύξηση του αριθμού των ατόμων σε ένα μόριο μπορεί να κάνει τα φάσματα IR πολύπλοκα. Έτσι υπάρχουν μερικές βασικές αρχές που βοηθούν στη συστηματική μελέτη τους, για παράδειγμα μόρια που έχουν την ίδια χαρακτηριστική ομάδα ατόμων (CH<sub>3</sub>, C≡C, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, κλπ.) απορροφούν περίπου στην ίδια περιοχή υπέρυθρου καθώς και οργανικά μόρια με παρόμοιο σκελετό ατόμων άνθρακα. Με βάση την εμπειρία και τις έρευνες πολλών επιστημόνων οι απορροφήσεις των οργανικών ενώσεων προέρχονται από δύο βασικές τάξεις δονήσεων: τις δονήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων και τις δονήσεις σκελετού.

Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου είναι ανεξάρτητες της υπόλοιπης δομής του και εμφανίζονται σε περιοχές του φάσματος υπερύθρου που δεν απορροφούν οι δονήσεις σκελετού. Η συνηθισμένη περιοχή χαρακτηριστικών απορροφήσεων είναι μεταξύ  $4000\text{cm}^{-1}$  και  $1600\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ . Υπάρχουν αρκετές χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων που, όπως η ομάδα μεθύλιο, απορροφούν σε συγκεκριμένη περιοχή ανεξάρτητα του υπόλοιπου μορίου (OH, C=O, C≡N, C≡C, C=S, NH<sub>2</sub>, κλπ).

Οι δονήσεις του σκελετού οργανικών ενώσεων με συνδυασμούς ατόμων C, H, O, S κλπ, παρουσιάζουν απορροφήσεις στην περιοχή  $1400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  και επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την όλη δομή του μορίου[180]. Οργανικά μόρια με ευθείες αλυσίδες ατόμων άνθρακα, με διακλαδώσεις και με αρωματικούς βενζολικούς δακτυλίους έχουν αρκετά είδη δονήσεων του σκελετού τους και παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό απορροφήσεων στην περιοχή υπερύθρου. Οι απορροφήσεις αυτές που χαρακτηρίζουν το κάθε οργανικό μόριο και αποτελούν τη σφραγίδα των αλληλεπιδράσεων ολόκληρου του μορίου, καλούνται ταινίες απορρόφησης δακτυλικών αποτυπωμάτων.

### **6.1.3 Ένταση των φασματικών ταινιών (ή γραμμών) στο IR**

Η ένταση των φασματικών ταινιών μεταβάλλεται με τις αυξομειώσεις των τιμών της μόνιμης ηλεκτρικής διπολικής ροπής των μορίων. Αύξηση της διπολικής ροπής προκαλεί μεγαλύτερη απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπερύθρου, άρα και μεγαλύτερης έντασης ταινίες απορρόφησης. Η τιμή της διπολικής ροπής ενός μορίου επηρεάζεται από την πολικότητα του δεσμού μεταξύ των ατόμων[180]. Έτσι στη σειρά των ενώσεων με τις ομάδες C=O, C=N, C=C η πολικότητα του δεσμού μειώνεται λόγω της μείωσης της ηλεκτραρνητικότητας των O, N, C. Παρατηρείται λοιπόν μείωση της έντασης των ταινιών απορρόφησης στο IR για τις δονήσεις των παρακάτω δεσμών. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και για τη σειρά των ομάδων -OH, -NH και -CH.

### **6.1.4 Ποσοτική ανάλυση με υπέρυθρη φασματοσκοπία**

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται για ποσοτικές αναλύσεις οργανικών ενώσεων ή μίγματος χημικών ουσιών, όταν δε μπορούν να εφαρμοσθούν άλλοι μέθοδοι, όπως η υπερίωδης φασματοσκοπία ή φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού,

που είναι πιο ακριβείς. Η φασματοσκοπία IR παρουσιάζει προβλήματα στους ποσοτικούς προσδιορισμούς με τους διαλύτες, τη συγκέντρωση της ουσίας, το πάχος της κυψελίδας, τη γραμμή βάσης (base line) κλπ, και για αυτό χρησιμοποιείται όταν οι άλλες μέθοδοι δεν είναι ικανοποιητικές. Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και η συγκέντρωσή της στην παστίλια (πελέττα) δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I = I_0 e^{-acI}$$

όπου  $I_0$ : η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα,  $c$ : η συγκέντρωση,  $l$ : το πάχος του δείγματος και  $a$ : ο συντελεστής απορρόφησης. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση μπορεί να μετατραπεί σε:

$$\log I_0 / I = \epsilon cl,$$

όπου  $\epsilon$ : ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει μόνο για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις. Εφόσον στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας, σε κυματάριθμους, η εξίσωση μπορεί να γραφεί ώστε να δίνεται η διαπερατότητα ( $T$ ) ή η απορρόφηση ( $A$ ):

$$A = \log (1/T) = \log (I_0/I) = \epsilon c l.$$

### 6.1.5 Ερμηνεία φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Η ερμηνεία φασμάτων IR δεν είναι εύκολη εργασία αλλά απαιτεί πρακτική εξάσκηση. Απαιτείται μεγάλη εμπειρία και πειραματισμός για την επεξήγηση των διαφόρων ταινιών απορρόφησης, ακόμη και απλών οργανικών ενώσεων. Επίσης, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας και πινάκων για τις βασικές απορροφήσεις των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων[180]. Για την ερμηνεία των φασμάτων IR πρέπει να πάρουμε υπόψη μας τα παρακάτω σημεία:

(α) Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή  $4000-1500 \text{ cm}^{-1}$ .

(β) Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων), αλλά η ακριβής εκτίμησή τους είναι πιο δύσκολη.

(γ) Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο.

(δ) Πολλές χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν ασθενείς απορροφήσεις που είναι

δύσκολο να διακριθούν.

(ε) Σύγκριση των φασμάτων αγνώστων ενώσεων (με ορισμένες ενδείξεις ως προς τη δομή τους) με φάσματα γνωστών ενώσεων, μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα για την πιστοποίησή τους. Θεωρητικά, τα δύο φάσματα πρέπει να είναι παρόμοια.

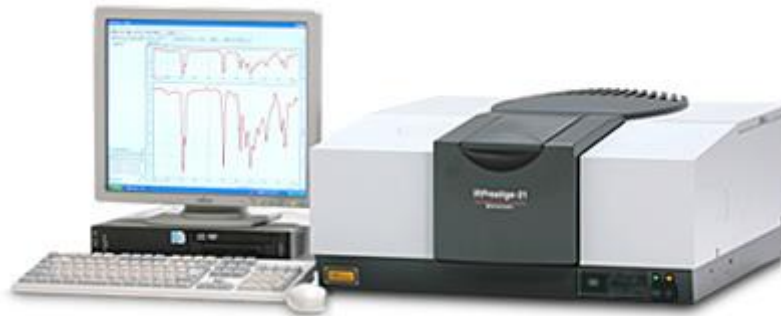
(στ) Οι πίνακες IR με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις (δραστικών ομάδων και σκελετού) οργανικών ενώσεων είναι συντεταγμένοι με τις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών που απορροφούν από την επιστημονική βιβλιογραφία.

(ζ) Οι απορροφήσεις ταινιών ή γραμμών ή κορυφών (bands, lines, peaks) διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κ.λπ.

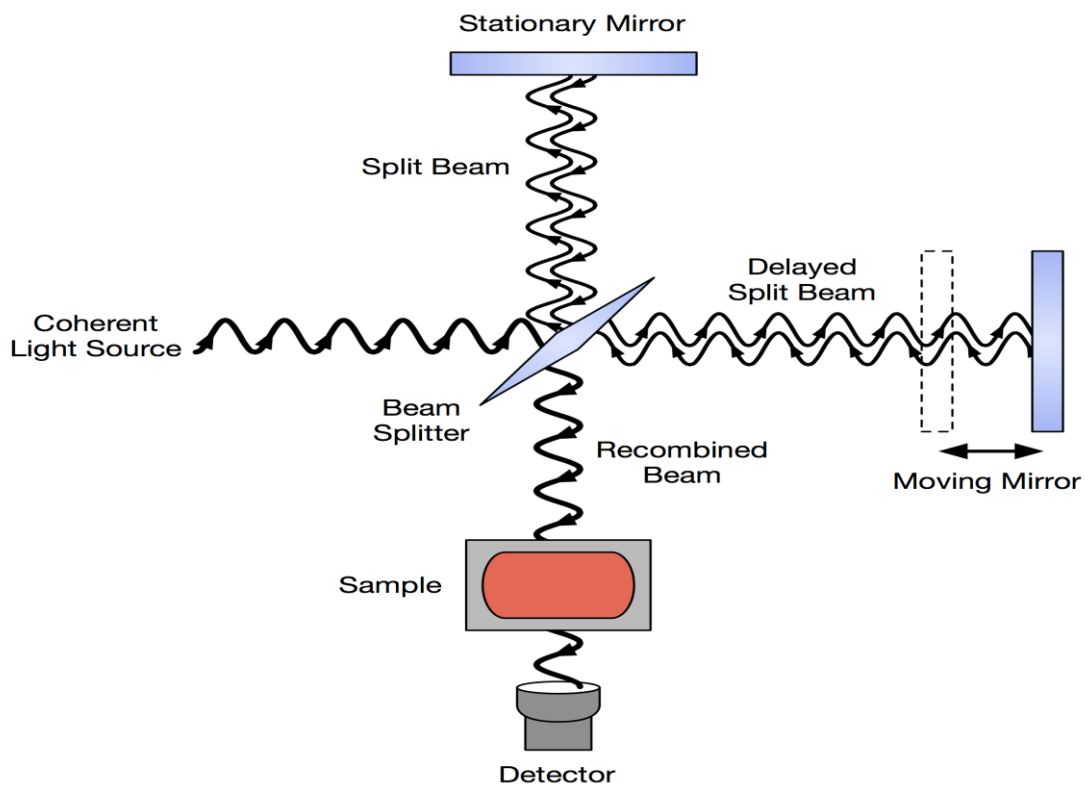
#### **6.1.6 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier**

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ , ωστόσο αρκετά χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή πολλών οργανικών ενώσεων μπορούμε να παρατηρήσουμε και στην περιοχή 400-10  $\text{cm}^{-1}$ , που καλείται άπω υπέρυθρη (far infra-red). Η άπω υπέρυθρη περιοχή είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπου απορροφούν το δευτέριο, το τρίτιο, οι παραμορφώσεις του σκελετού οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις στρέβλωσης του κορμού διαφόρων οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις διαφόρων μοριακών δομών, οι δεσμοί υδρογόνου (200-50  $\text{cm}^{-1}$ ) κ.λπ. Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων υπερνικήθηκε με τη φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy, F.T.-IR). Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών

σάρωσης του φάσματος. Με F.T.-IR μπορεί να γίνει σάρωση όσες φορές χρειαστούν για την εξουδετέρωση του "θόρυβου", να αφαιρεθεί ένα φάσμα από ένα άλλο (διάλυμα, προσμίξεις), να μεγεθύνουμε τμήματα του φάσματος και να επεξεργασθεί στην οθόνη του υπολογιστή[180].



**Σχήμα 6.1.2 :** Η διάταξη του μηχανισμού στο φασματοφωτόμετρο για τη διεργασία Fourier[181].



**Σχήμα 6.1.3:** Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FT-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή[182].

## 6.2 Φασματοσκοπία RAMAN

### 6.2.1 Εισαγωγή

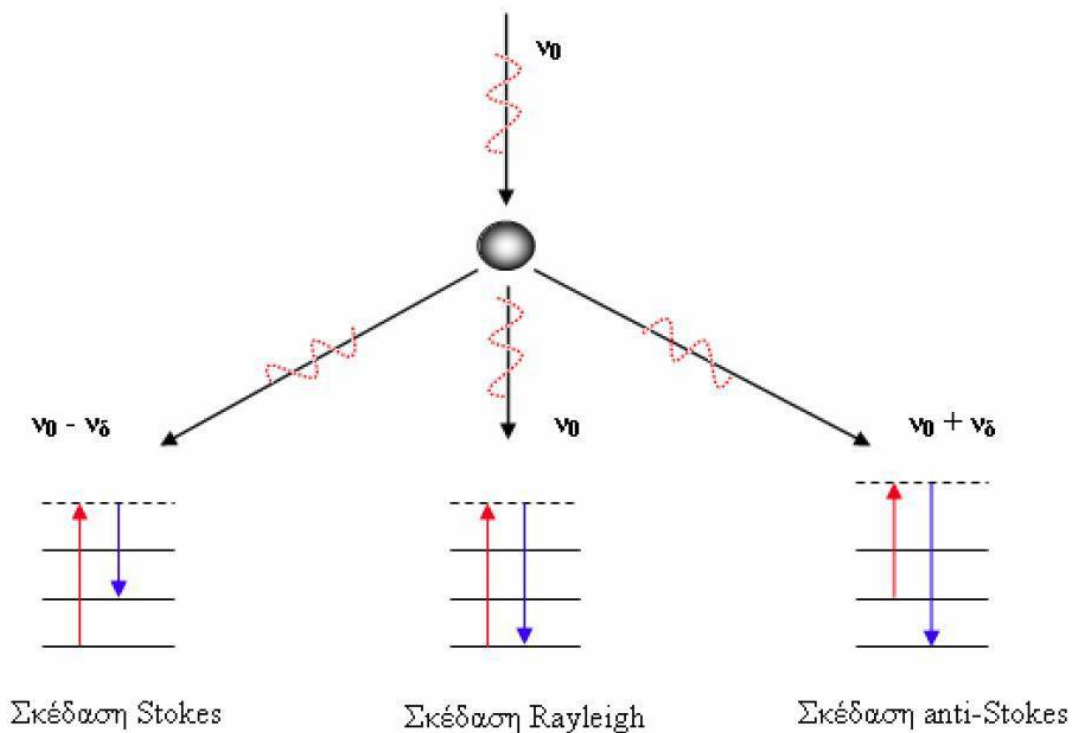
Εκτός από τις μεθόδους ανάλυσης της δομής των οργανικών ενώσεων υπάρχουν και άλλες μέθοδοι που έχουν πιο εξειδικευμένες φασματοσκοπικές εφαρμογές στην Χημεία και στην Επιστήμη Υλικών, οι οποίες διερευνούν κβαντωμένες ενεργειακές αλληλεπιδράσεις στην εσωτερική δομή του χημικού μορίου. Η φασματοσκοπία Raman είναι μία από τις σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές, που μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή χημικών μορίων. Οι τεχνικές φασματοσκοπίας Raman έχουν σημαντικές εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της επιστήμης. Βιοχημικές μεταβολές μπορούν να μελετηθούν με την μικροσκοπική εικονοποίηση φασμάτων. Με τη φασματοσκοπία Raman εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις των δονήσεων δεσμών με το φως (λείζερ) και παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για το ενδο-περιβάλλον σύνθετων συστημάτων. Οι πληροφορίες αυτές εικονοποιούνται και καθίσταται πιο εύκολη η μελέτη τους.

### 6.2.2 Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας Raman

Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η διάχυση αυτή ονομάζεται Raman[183].

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ακτίνες λείζερ με πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων. Η ακτίνα αυτή υπόκειται σε δύο είδη διάχυσης όταν περάσει μέσα από το δείγμα. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λείζερ καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη

σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση[184].



**Σχήμα 6.2.1:** Απεικόνιση φαινομένου Raman : Όταν το μόριο υφίσταται κβαντισμένη μετάβαση σε κάποιο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο το φωτόνιο χάνει ενέργεια και σκεδάζεται με χαμηλότερη συχνότητα ( $\Delta\nu$  αρνητικό). Αν το μόριο βρίσκεται ήδη σε κάποια ενεργειακή κατάσταση υψηλότερη της θεμελιώδους, η συνάντηση με ένα φωτόνιο μπορεί να προκαλέσει την αποδιέγερσή του, οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με υψηλότερη συχνότητα ( $\Delta\nu$  θετικό)[185].

Κατα το φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος δομής του με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του

επαγόμενου δίπολου,  $\mu$ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:

$$\mu = \alpha E,$$

όπου  $\alpha$  είναι η σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης του μορίου (ή πολωσιμότητα)[186]. Απαραίτητος όρος για να παρατηρηθεί σκέδαση Raman είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας να έχει τιμή διάφορη του μηδενός:

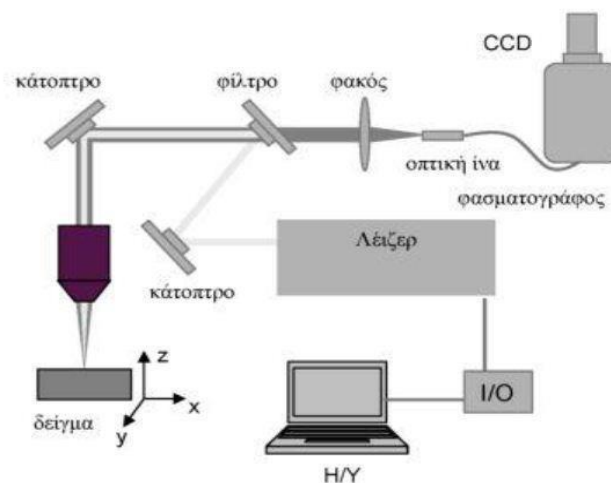
$$(\theta\alpha/\theta q_i)_0 \neq 0,$$

όπου  $\alpha$ : η σταθερά αναλογίας ( πολωσιμότητα) και  $q_i$ : η συντεταγμένη δονήσεως, η οποία περιγράφει μια μερική δόνηση του μορίου.

Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του σκεδάζοντος είδους, ανεξάρτητες της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και χαρακτηριστικές του είδους που σκεδάζει. Κάθε χημικό είδος δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό.

### 6.2.3 Τεχνική φασματοσκοπίας Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας.



Σχημα 6.2.2: Πειραματική διάταξη Raman[185].

Η διάταξη αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία:

- 1) Λείζερ συνεχούς λειτουργίας.



- 2) Οπτικά στοιχεία για την καθοδήγηση (κάτοπτρα) και εστίαση της δέσμης (φακούς εστίασης). Συνήθως για την εστίαση στο προς ανάλυση δείγμα χρησιμοποιείται αντικειμενικός φακός μέσω του οποίου πραγματοποιείται και η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Επίσης είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου φίλτρου (edge filter) πριν την είσοδο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman στο φασματογράφο. το οποίο υποβάλλει την ακτινοβολία σκέδασης Rayleigh στο μήκος κύματος του λέιζερ και επιτρέπει τη διέλευση και ανίχνευση μόνο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman(Stokes), η οποία αντιστοιχεί σε μήκος κύματος  $\lambda > \lambda_{\text{LASER}}$ .
- 3) Οπτική ίνα για την συλλογή και μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στην είσοδο του φασματογράφου.
- 4) Απεικονιστικό φασματογράφο.
- 5) Ανιχνευτή CCD για την καταγραφή του σήματος εκπομπής.
- 6) Ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων.

### **6.3 Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)**

#### **6.3.1 Εισαγωγή**

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι εκείνες στις οποίες μετρείται μια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Κατά την ανάλυση, η ουσία υποβάλλεται συνήθως σε μια προγραμματισμένη θερμοκρασιακή μεταβολή. Οι θερμικές μέθοδοι διαφέρουν ως προς τις μετρούμενες ιδιότητες και τα χρησιμοποιούμενα θερμοκρασιακά προγράμματα.

#### **6.3.2 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

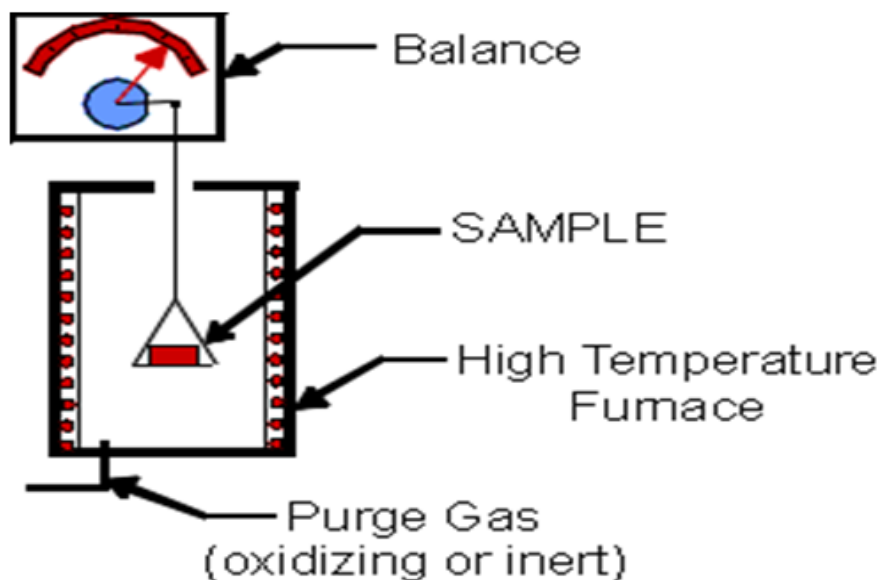
Σε μια θερμοσταθμική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια εεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης[187].

### 6.3.2.1 Οργανολογία

Τα εμπορικά όργανα για θερμοσταθμικές αναλύσεις αποτελούνται από : (1) θερμοζυγός, (2) φούρνος, (3) σύστημα καθορισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα και (4) υπολογιστής για τον έλεγχο του οργάνου και τη συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων. Επιπλέον, προσφέρεται ως επιλογή ένα σύστημα αλλαγής του αερίου καθαρισμού, το οποίο ενδείκνυται για εφαρμογές όπου η ατμόσφαιρα που περιβάλλεται το δείγμα , πρέπει να αλλάζει κατά τη διάρκεια της μέτρησης[187].

- 1) **Θερμοζυγός** : Η συνηθισμένη περιοχή για δείγματα βρίσκεται στην περιοχή 1 έως 100 mg. Παρόλο που ο υποδοχέας του δείγματος πρέπει να βρίσκεται στον φούρνο, το υπόλοιπο τμήμα του ζυγού πρέπει να είναι θερμικά απομονωμένο από αυτόν.
- 2) **Φούρνος** : Οι περισσότεροι φούρνοι των συστημάτων TGA καλύπτουν εύρος θερμοκρασιών από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 1000°C, αν και μερικοί φθάνουν στους 1600°C. Ο ρυθμός θέρμανσης του φούρνου συχνά μπορεί να επιλέγει από 0,1°C /min έως 100°C/min. Η καλή μόνωση και η σωστή ψύξη του εξωτερικού του φούρνου είναι απαραίτητες για να αποφευχθεί μεταφορά θερμότητας από και προς τον ζυγό. Συνήθως χρησιμοποιείται άζωτο ή αργό ως αέριο για καθαρισμό του φούρνου και προστασία του δείγματος από την οξείδωση. Ο άξονας της θερμοκρασίας βαθμονομείται με τη χρήση ενός υλικού με γνωστό σημείο Curie ή με ένα πρότυπο γνωστού σημείου τήξης. Το σημείο Curie είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα σιδηρομαγνητικό υλικό καθίσταται παραμαγνητικό. Το σιδηρομαγνητικό υλικό αναρτάται σε ένα μαγνητικό πεδίο, προσανατολισμένο κατά τρόπο που πάνω του δρα η κάθετη συνιστώσα της δύναμης από τη μαγνητική έλξη. Η μαγνητική έλξη δρα στο βραχίονα του θερμοζυγού σαν ένα είδος ισοδύναμης μαγνητικής μάζας. Όταν το δείγμα θερμανθεί μέχρι το σημείο Curie, η μαγνητική μάζα χάνεται και ζυγός δείχνει την απώλεια αυτή. Οι φούρνοι συνήθως ψύχονται με διαβίβαση αέρα.
- 3) **Υποδοχείς δειγμάτων** : Τα δείγματα τοποθετούνται σε μικρούς δίσκους-υποδοχείς από λευκόχρυσο, αργίλιο ή αλουμίνα. Ο όγκος δείγματος που δέχονται αυτοί οι δίσκοι κυμαίνεται από 40μL έως 500μL ή και μεγαλύτερο.

- 4) **Έλεγχος θερμοκρασίας- επεξεργασία δεδομένων** : Στην ιδανική περίπτωση η θερμοκρασία που καταγράφεται σε έναν θερμογράφημα είναι και η πραγματική θερμοκρασία του δείγματος. Οι θερμοκρασίες μετρούνται συνήθως με ένα μικρό θερμοζεύγος το οποίο τοποθετείται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στον υποδοχέα του δείγματος. Οι καταγραφόμενες θερμοκρασίες μπορεί να είναι λίγο μικρότερες ή μεγαλύτερες από την πραγματική θερμοκρασία του δείγματος και συνήθως χρησιμοποιείται υπολογιστής για τον ακριβή έλεγχο της. Ο υπολογιστής χρησιμοποιεί τη διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του θερμοζεύγους και της προκαθορισμένης θερμοκρασίας για ρύθμιση της τάσης του θερμαντικού στοιχείου.



Σχήμα 6.3.1 : Σχηματική διάταξη θερμοσταθμικής ανάλυσης[188].

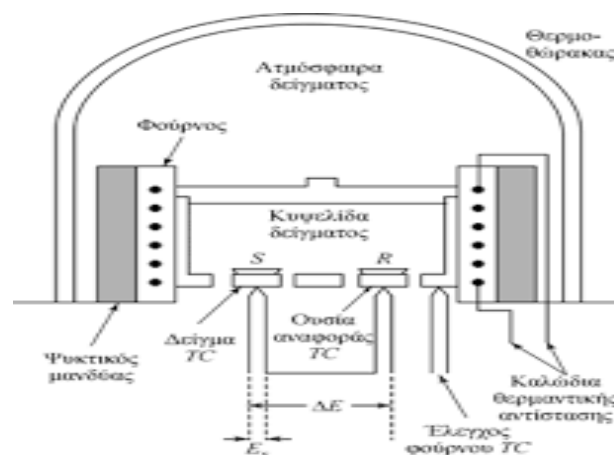
### 6.3.3 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)

Στη διαφορική θερμική ανάλυση μετρείται η διαφορά των θερμοκρασιών μίας ουσίας και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας όταν η ουσία και το υλικό αναφοράς υποβάλλονται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Συνήθως το πρόγραμμα αυτό περιλαμβάνει θέρμανση δείγματος και υλικού αναφοράς έτσι ώστε η θερμοκρασία του δείγματος  $T_s$  να αυξάνει γραμμικά με το χρόνο. Στην συνέχεια καταγράφεται η διαφορά  $\Delta T$  μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς  $T_r$  ( $\Delta T = T_s - T_r$ ) και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση ως προς

τη θερμοκρασία του δείγματος, ώστε να προκύψει ένα διαφορικό θερμογράφημα[187].

### 6.3.3.1 Οργανολογία

Μερικά mg δείγματος S και αδρανούς ουσίας αναφοράς R τοποθετούνται σε μικρούς δίσκους από αλουμίνιο πάνω από τα θερμοζεύγη του δείγματος και του υλικού αναφοράς σε ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο. Το υλικό αναφοράς είναι μια αδρανής ουσία όπως οξειδίου του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά υάλινα σφαιρίδια. Η ψηφιοποιημένη τάση εξόδου  $E_s$  από το θερμοζεύγος του δείγματος εισάγεται σε έναν υπολογιστή οποίος ελέγχει το ρεύμα προς τον φούρνο ώστε η θερμοκρασία του δείγματος να αυξάνει γραμμικά και με τον προκαθορισμένο ρυθμό. Επιπλέον το σήμα από το θερμοζεύγος του δείγματος μετατρέπεται σε ενδείξεις θερμοκρασίας  $T_s$  η οποία αποτελεί τον άξονα των τετμημένων του διαφορικού θερμογραφήματος. Το σήμα εξόδου από το θερμοζεύγος του δείγματος και της αναφοράς  $\Delta E$  ενισχύεται και μετατρέπεται σε διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$ , η οποία αποτελεί τον άξονα των τεταγμένων του θερμογραφήματος. Τέλος ο θάλαμος του δείγματος και του υλικού αναφοράς στα διαφορικά θερμικά όργανα είναι σχεδιασμένος με τρόπο που επιτρέπει την κυκλοφορία ενός αδρανούς αερίου ή δραστικού αερίου[187].



**Σχήμα 6.3.2 : Σχηματικό διάγραμμα τυπικού οργάνου για διαφορική θερμική ανάλυση[189].**

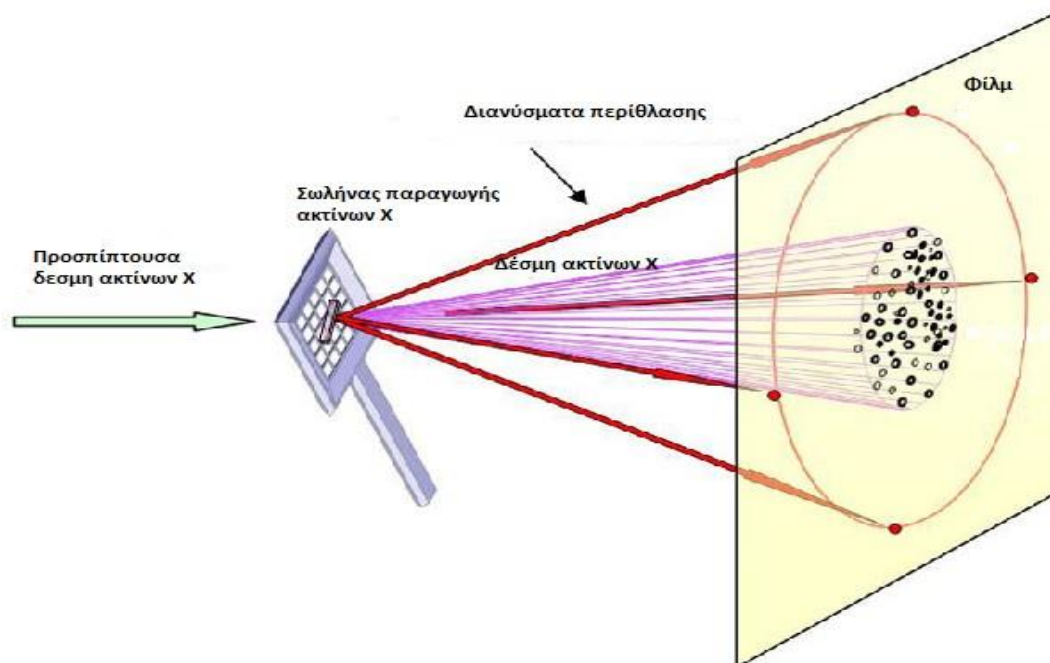
## 6.4 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

### 6.4.1 Θεμελιώδεις αρχές

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι  $10^{-5}$  έως  $100 \text{ \AA}$ , αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή  $0,1$  έως  $25 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0,1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$ )[187].

### 6.4.2 Περίθλαση των ακτίνων X

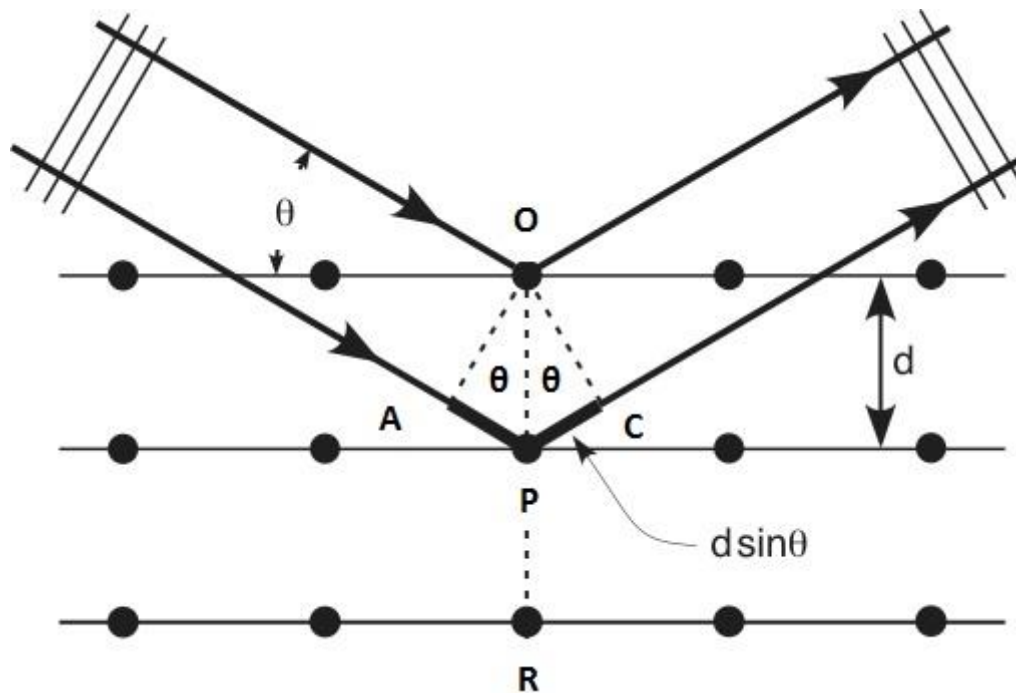
Όπως και στους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας X και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες X σκεδάζονται στον οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κεντρών σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας[187].



Σχήμα 6.4.1 : Περίθλαση ακτίνων X[190].

### 6.4.3 Νόμος του Bragg

Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία  $\theta$ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτίνων X είναι (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.



Σχήμα 6.4.2 : Νόμος Bragg[191].

Η στενή δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία  $\theta$ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι

$$AP + PC = n\lambda$$

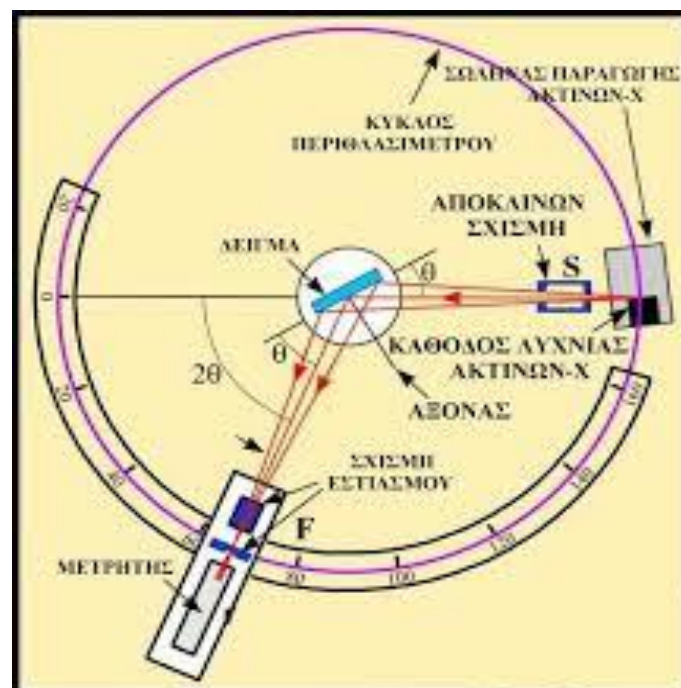
όπου  $n$  είναι ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OC και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X. Ισχύει η σχέση

$$AP = PC = d \sin \theta$$

όπου  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία  $\theta$  δίνεται από τη σχέση  $n\lambda=2d\sin\theta$  (εξίσωση Bragg)[187].

#### 6.4.4 Αρχή λειτουργίας διάταξης περίθλασης ακτίνων X

Η λυχνία ακτίνων X είναι διάταξη η οποία παράγει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ακτίνων X. Ένα νήμα (κάθοδος) θερμαίνεται εφαρμόζοντας τάση στα άκρα του. Το θερμαινόμενο νήμα προκαλεί εκπομπή ηλεκτρονίων. Η ροή των ηλεκτρονίων, η οποία κατευθύνεται από το νήμα στην άνοδο-στόχο, είναι σταθερή και καλά ελεγχόμενη. Το ηλεκτρικό αυτό ρεύμα (ροή ηλεκτρονίων) είναι της τάξης των mA. Μια διαφορά τάσης αρκετών kV εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος (κάθοδος) και του στόχου (άνοδος) η οποία χρησιμεύει ως δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια χτυπούν τον στόχο με μέγιστη κινητική ενέργεια, ίση με τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Όταν τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προσπίπτουν στην επιφάνεια της ανόδου παράγονται ακτίνες X. Το μέγιστο της ισχύος (~ 99%) καταναλώνεται ως θερμότητα καθιστώντας αναγκαία τη ψύξη της λυχνίας ακτίνων X.



Σχήμα 6.4.3 : Διάταξη μέτρησης περίθλασης ακτίνων X[192].

Το φάσμα εκπομπής φωτονίων ακτίνων X μετράται με τη χρήση κρυσταλλικού φασματοσκοπίου ακτίνων X, τα σημαντικότερα μέρη του οποίου είναι :

1. Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων X,
2. Λυχνία ακτίνων X, λεπτής γραμμικής εστίασης,
3. Γωνιόμετρο δύο κύκλων  $\theta, 2\theta$  με κοινό άξονα περιστροφής,
4. Κινητήρα κύκλων,
5. Μετρητική διάταξη,
6. Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (interface),
7. Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

## **6.5 Ανάλυση ειδικής επιφάνειας (BET) -**

### ***Ποροσιμετρία $N_2$***

#### **6.5.1 Εισαγωγή**

Υπάρχουν υλικά φυσικά ή συνθετικά που έχουν την ικανότητα να προσροφούν πάνω στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα κάποιου αερίου ή υγρού. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως προσροφητικά υλικά. Η δέσμευση αυτή όταν οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (20 – 50 kJ/mole), ονομάζεται φυσική προσρόφηση, ενώ όταν δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί (200 – 400 kJ/mole) μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, ονομάζεται χημική προσρόφηση.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι επιφανειακό κι επομένως εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του προσροφητικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο περισσότερη ποσότητα προσροφούμενου δεσμεύεται σε αυτή. Σαν επιφάνεια νοείται όχι τόσο η εξωτερική όσο η εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού. Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: μακροπόροι (με διάμετρο  $> 50\text{nm}$ ), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και  $50\text{nm}$ ) και μικροπόροι (με διάμετρο  $< 2\text{nm}$ ). Η διάμετρός τους καθορίζει το αν σε δεδομένα μόρια θα επιτραπεί ή όχι η προσρόφηση μέσα στους πόρους του υλικού.

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού, περιλαμβάνει μια διαδικασία που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Δηλαδή όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου,



αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, μιας και το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται.

Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης. Η μορφή που έχει ο βρόχος αυτός εκφράζει τη γεωμετρική μορφή των πόρων. Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές  $P/P_0$  από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησης του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.

### **6.5.2 Μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller BET**

Η φυσική προσρόφηση είναι φαινόμενο που εμφανίζεται σε οποιοσδήποτε περιβαλλοντικές συνθήκες (πίεσης και θερμοκρασίας) αλλά είναι μετρήσιμο μόνο σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Κατά συνέπεια τα πειράματα μετρήσεων επιφάνειας και μεγέθους πόρων εκτελούνται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K σε ατμοσφαιρική πίεση). Η αρχή της μεθόδου μέτρησης έχει να κάνει με τη διαδοχική εισαγωγή στο δείγμα γνωστών ποσών αερίου αζώτου, σε θερμοκρασία 77K. Το πορώδες στερεό προσροφά το αέριο και έτσι προκύπτει μεταβολή στο βάρος του υλικού και στη πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρόνο η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του υλικού δεν αυξάνει. Το προσροφούμενο ποσό αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή/και την αύξηση του βάρους του υλικού.

Η μέθοδος των Brunauer, Emmett και Teller (BET) είναι ένα επιτυχές μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό

περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού.

### **6.5.3 Οργανολογία**

Το όργανο μέτρησης ειδικής επιφάνειας είναι ένα πλήρως αυτοματοποιημένο όργανο και αποτελείται από τα εξής κύρια μέρη:

1. Θέσεις απαέρωσης (κενό 0.0001 mmHg) υπό θέρμανση (μέχρι 500°C) με δυνατότητα τοποθέτησης δύο δειγμάτων.
2. Δοχείο υγρού αζώτου στο οποίο βυθίζεται ο σωλήνας χαλαζία για τη παγίδευση αερίων που εκροφούνται από την απαέρωση του δείγματος.
3. Δοχείο υγρού αζώτου στο οποίο βυθίζεται ο σωλήνας χαλαζία με το δείγμα στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η ρόφηση/εκρόφηση.
4. Θέση μέτρησης.
5. Πίνακας ελέγχου με φωτεινές ενδείξεις όσον αφορά την εξέλιξη της διαδικασίας καθώς και οθόνη με πληροφορίες για την πίεση και την θερμοκρασία την συγκεκριμένη χρονική στιγμή.
6. Υπολογιστής ελέγχου του συστήματος και επεξεργασίας των ισόθερμων ρόφησης/εκρόφησης N<sub>2</sub>, καθώς και μια αντλία κενού.

## **6.6 Βολταμετρία**

### **6.6.1 Εισαγωγή**

Η βολταμετρία αποτελείται από μία ομάδα αναλυτικών ηλεκτρολυτικών τεχνικών, που βασίζονται στην παρατήρηση της σχέσεως που συνδέει την ένταση του ρεύματος και την εφαρμοζόμενη τάση κατά τη διάρκεια μιάς ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Έχει χρησιμοποιηθεί σε μελέτες οξειδοαναγωγικών διεργασιών σε διάφορα μέσα, φαινόμενα προσρόφησης σε επιφάνειες και για τον προσδιορισμό πλήθους ουσιών φαρμακευτικού, περιβαλλοντικού και βιολογικού ενδιαφέροντος, κυριώς όμως αποτελεί μια ευαίσθητη ηλεκτροχημική μέθοδο για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα.

### 6.6.2 Διάταξη

Η βολταμετρική τεχνική περιλαμβάνει τρία ηλεκτρόδια βυθισμένα σε διάλυμα, το οποίο περιέχει τον αναλύτη και μία περίσσεια ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη, ο οποίος αναφέρεται ως φέρων ηλεκτρολύτης (supporting electrolyte). Ένα από τα τρία ηλεκτρόδια είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας του οποίου το δυναμικό μεταβάλλεται με το χρόνο. Η μεταβολή αυτή του δυναμικού γίνεται μέσω ενός σήματος διέγερσης στο ηλεκτρόδιο και προκαλεί μία χαρακτηριστική απόκριση ηλεκτρικού ρεύματος, στην οποία βασίζεται η τεχνική. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο είναι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνήθως κορεσμένο ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχο αργύρου), του οποίου το δυναμικό παραμένει σταθερό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι ένα ενδεικτικό ηλεκτρόδιο, συνήθως ένα απλό σπείραμα σύρματος λευκοχρύσου, το οποίο απλώς εξυπηρετεί την αναγωγή του ηλεκτρισμού, από την πηγή του ρεύματος μέσω του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο εργασίας.

Πηγή του σήματος είναι μια γεννήτρια δυναμικού σάρρωσης, ενώ το σήμα εξόδου της εισέρχεται σε ένα κύκλωμα ποτενσιοστάτη. Η ηλεκτρική αντίσταση του κυκλώματος ελέγχου που περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι τόσο μεγάλη, ώστε ουσιαστικά το ηλεκτρόδιο αυτό δε διαρρέεται από ρεύμα. Επομένως όλο το ρεύμα από την πηγή μεταφέρεται από το ενδεικτικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Επιπλέον, το κύκλωμα ελέγχου ρυθμίζει το ρεύμα αυτό έτσι ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς να είναι ίση με το δυναμικό εξόδου της γεννήτριας.

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στη βολταμετρία ως εργασίας έχουν διάφορες μορφές. Συχνά, είναι μικροί επίπεδοι δίσκοι ενός αγωγίμου υλικού εφαρμοσμένοι με πίεση σε ένα κυλινδρικό αδρανούς υλικού, στον οποίο βρίσκεται ενσωματωμένο ένα σύρμα για ηλεκτρική επαφή. Το αγωγίμο υλικό μπορεί να είναι ένα αδρανές μέταλλο όπως λευκόχρυσος ή χρυσός, πυρολυτικός γραφίτης, υαλώδης άνθρακας, ένας ημιαγωγός, όπως οξείδια κασσιτέρου ή ινιδίου ή ένα μέταλλο με επικάλυψη ενός λεπτού στρώματος υδραργύρου. Η περιοχή των δυναμικών στην οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί το καθένα από τα ηλεκτρόδια αυτά σε υδατικά διαλύματα διαφέρει και εξαρτάται όχι μόνο από το υλικό του ηλεκτροδίου, αλλά και από τη σύσταση των διαλυμάτων. Τα ηλεκτρόδια του υδραργύρου χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βολταμετρία για αρκετούς λόγους. Ένας λόγος είναι το σχετικά μεγάλο εύρος δυναμικού στην περιοχή αρνητικών τιμών που μπορούν να ανεχτούν εξαιτίας του

μεγάλου υπερδυναμικού του υδραργύρου που υπάρχει στο μέταλλο αυτό, οπότε δεν επηρεάζεται από την αναγωγή του ύδατος σε υδρογόνο στα αρνητικά δυναμικά. Επίσης, η ιδιότητα του υδραργύρου να προσελκύει μεταλλικά ιόντα και να τα ανάγει σε αμαγάλματα πάνω στην επιφάνεια του απλουστεύει τις χημικές αναλύσεις και τέλος η ικανότητα ανανέωσης της μεταλλικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι ιδιαίτερα σημαντική, επειδή τα ρεύματα που μετριούνται εξαρτώνται από τη καθαρότητα και τη απουσία επιφανειακών ανωμαλιών. Γι' αυτό, εκτός από την κλασική μορφή ηλεκτροδίου δίσκου υδραργύρου του οποίου η επιφάνεια ανανεώνεται με γυάλισμα, κατασκευάστηκαν το τυπικό σταγονικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο κρεμασμένης σταγόνας υδραργύρου στα οποία η ανανέωση της επιφάνειας γίνεται με την παραγωγή νέας σταγόνας υδραργύρου.

Από όλες τις βολταμετρικές τεχνικές, αυτές της απογύμνωσης ή αναδιάλυσης είναι οι πιο ευαίσθητες στην ανάλυση ιχνοστοιχείων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα.

### **6.6.3 Αναδιαλυτική βολταμετρία**

Κατά τον προσδιορισμό μίας ηλεκτρενεργού ουσίας A με αναδιαλυτική βολταμετρία γίνεται απόθεση της ουσίας με ηλεκτροαναγωγή σε κρεμασμένη ακίνητη σταγόνα υδραργύρου ή άλλου μικροηλεκτροδίου ( Pt ή C), και στη συνέχεια αναστρέφεται η εφαρμοζόμενη τάση, οπότε γίνεται αναδιάλυση της αποθέσεως και προσδιορισμός της ουσίας A. Υπάρχουν δύο είδη αναδιαλυτικής βολταμετρίας, καθοδική και ανοδική. Τυπικό παράδειγμα εφαρμογής αποτελεί η αναάλυση διαλύματος που περιέχει ιχνοποσότητες διάφορων μεταλλοίωντων. Για το σκοπό αυτό το διάλυμα ηλεκτρολύεται επί 5-30 min σε κρεμασμένη σταγόνα υδραργύρου, σε επαρκώς καθοδική τάση, ώστε να αποθεθούν σ' αυτή όλα τα μεταλλοίοντα. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο υδραργύρου καθιστάται άνοδος και εφαρμόζεται συνεχώς αυξανόμενη τάση, οπότε γίνεται αναδιάλυση των μετάλλων που αποτέθηκαν στο πρώτο στάδιο. Το λαμβανόμενο πολαρογράφημα περιέχει κορυφές, οι οποίες στις αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις εμφανίζονται κατά σειρά αντίστροφη από τη σειρά αποθέσεως των μεταλλοίωντων. Το ύψος της κορυφής ενός μεταλλοίοντος είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του στο αρχικό διάλυμα. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης γίνεται συνήθως από καμπύλη αναφοράς-ύψος κορυφής σε συνάρτηση προς τη συγκέντρωση, η οποία λαμβάνεται με σειρά προτύπων διαλυμάτων, που υφίστανται την ίδια ακριβώς κατεργασία με τα άγνωστα διαλύματα.

---

Η αναδιαλυτική βολταμετρία είναι πολύ ευαίσθητη μέθοδος λόγω της προσυγκέντρωσης του ιόντος που πετυχαίνεται με τη απόθεση. Το όριο ανίχνευσης της τεχνικής είναι  $10^{-9}$  M[179].

# 7

## ΣΥΝΘΕΣΗ

## ΥΛΙΚΩΝ

### 7.1 Χημικά αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς ο χημικός τους τύπος και η εταιρία προέλευσής τους παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα,

**Πίνακας 7.1.1 :**

<b>ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</b>	
<b>G</b> <i>Graphite</i>	<b>Γραφίτης</b> , καθαρότητας 98+% από την Fluka (50870).
<b>KClO<sub>3</sub></b> <i>Potassium chlorate</i>	<b>Χλωρικό κάλιο</b> , καθαρότητας 98+% από την Fluka (13,190-3).
<b>H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b> <i>(3-aminopropyl)triethoxysilane</i> (APTEOS)	<b>(3-αμινο-προπυλο) τριαιθοξείδιο του πυριτίου</b> , καθαρότητας ≥98% από την Aldrich (440140).
<b>NaOH</b>	<b>Υδροξείδιο του νατρίου</b> , καθαρότητας

<i>Sodium hydroxide</i>	99% από την Reiden deHaen(30620).
<b>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH</b> <i>Cysteamine</i>	<b>Κυστεαμίνη</b> , καθαρότητας $\geq 98\%$ από την Aldrich (30070).
<b>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></b> <i>Ethylenediamine</i>	<b>Αιθυλενοδιαμίνη</b> , καθαρότητας $\geq 99,5\%$ από την Aldrich (035050).
<b>CS<sub>2</sub></b> <i>Carbon disulfide</i>	<b>Διθειάνθρακας</b> , καθαρότητας $\geq 99,5\%$ από την Merck (1.02211.1000).
<b>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH</b> <i>3-aminopropionic acid</i>	<b>3-αμινοπροπανικό οξύ</b> , καθαρότητας $\geq 99\%$ από την Aldrich (146064).
<b>MgCl<sub>2</sub></b> <i>Magnesium chlorate</i>	<b>Χλωριούχο μαγνήσιο</b> , καθαρότητας $\geq 98\%$ από την Aldrich (M8266).
<b>KBr</b> <i>Potassium bromide</i>	<b>Βρωμιούχο κάλλιο</b> , για φασματοσκοπία υπερύθρου, από την Merck (104907).

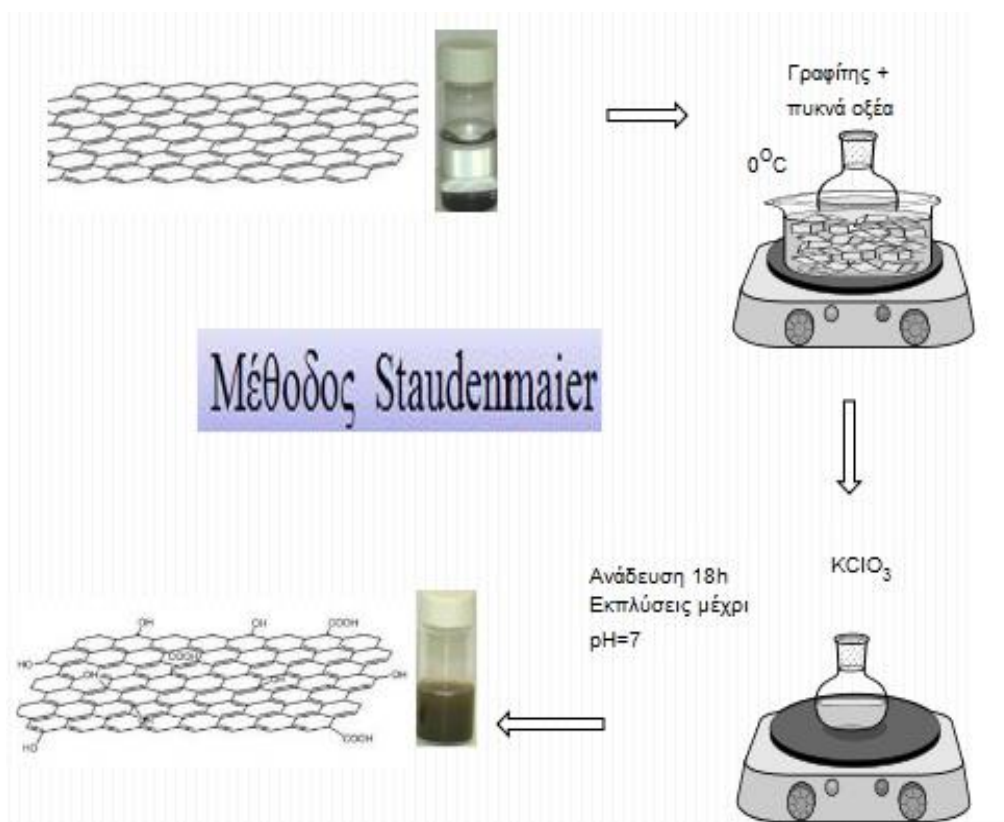
<b>ΔΙΑΛΥΤΕΣ</b>	
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Απεσταγμένο νερό</b>
<b>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O</b>  <i>Diethylether</i>	<b>Διαιθυλαιθέρας</b> , καθαρότητας 99,7% από την Lab scan (C2511E).
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>  <i>1-propanol</i>	<b>Προπανόλη</b> , καθαρότητας 99,5% από την Carlo Erba (415102).
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>  <i>Ethanol</i>	<b>Αιθανόλη</b> , καθαρότητας 99% από την Sigma Aldrich (24194).

<b>ΟΞΕΑ</b>	
<b>HNO<sub>3</sub></b>  <i>Nitric acid</i>	<b>Νιτρικό οξύ</b> , συγκέντρωσης 65% από την Reiden deHaen (30709).
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>  <i>Sulfuric acid</i>	<b>Θειικό οξύ</b> , συγκέντρωσης 95-97% από την Merck (1.00731).
<b>HCl</b>  <i>Hydrochloric acid</i>	<b>Υδροχλωρικό οξύ</b> , καθαρότητας 37% από την Sigma Aldrich (H1758).



## 7.2 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

Αναλυτικά, σε μία σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 5g γραφίτη, 100mL HNO<sub>3</sub> 65% κ.β. και 200mL πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97% κ.β., ακολούθησε ανάδευση για 20 λεπτά στους 0 °C σε παγόλουτρο με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα . Στη συνέχεια προστέθηκαν σε πολύ μικρές δόσεις 100g KClO<sub>3</sub> και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση για 18 ώρες. Έπειτα, το μίγμα αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό και το στερεό συλλέχθηκε με φυγοκέντρηση, εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές μέχρι το pH να φτάσει στη τιμή 6-7[96]. Τέλος, το στερεό (οξειδίο του γραφενίου, GO) απλώνεται σε γυαλί και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.



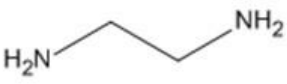
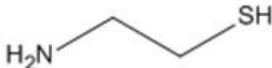

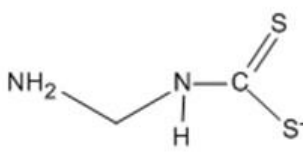
**Σχήμα 7.2.1 :** Αναπαράσταση πειραματικής πορείας για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου.

## 7.3 Σύνθεση οργανοτροποποιημένων γραφενίων

Για την παρασκευή των υβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες οργανικές ενώσεις οι οποίες διαθέτουν μια πρωτοταγή αμινομάδα και έχουν το ίδιο μήκος

υδρογονανθρακικής αλυσίδας αλλά διαφέρουν ως προς το είδος των τερματικών λειτουργικών υδρογονανθρακικής αλυσίδας αλλά διαφέρουν ως προς το είδος των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν. Το σύνολο σχεδόν των ενώσεων είναι εμπορικά διαθέσιμες εκτός από το αιθυλενοάμινο διθειοκαρβαμίδιο (DTC) το οποίο συντέθηκε (η πορεία σύνθεσης του περιγράφεται παρακάτω).

**Πίνακας 7.3.1 :** Συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των οργανοτροποποιημένων γραφενίων.

<p>Αιθυλενοδιαμίνη ETH</p> 	<p>Κυσταμίνη CYST</p> 
<p>β-Αλανίνη β-AL</p> 	<p>Αιθυλενοάμινο διθειοκαρβαμίδιο DTC</p> 

### 7.3.1 Σύνθεση αιθυλενοάμινο διθειοκαρβαμίδιο (DTC)

Αρχικά, 6g διθειάνθρακα CS<sub>2</sub> διαλύθηκαν σε 30mL προπανόλης και προστέθηκε πολύ αργά σε διάλυμα που περιείχε 12g αιθυλενοδιαμίνης σε 120 mL προπανόλης υπό συνεχή ανάδευση σε παγόλουτρο[193]. Το πορτοκαλί ‘τσιγλοειδές’ ίζημα που σχηματίστηκε συλλέχθηκε με έξυση από την φυάλη και εκπλύθηκε αρκετές φορές με διαιθυλαιθέρα και αιθανόλη και αφήθηκε να ξηραθεί στον αέρα. Μετά την ξήρανση το στερεό αραιώνεται σε αιθανόλη και γίνεται προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH για να μετατραπεί σε άλας. Για περίπου 6,5g DTC χρειάζεται 1g NaOH σε 50ml H<sub>2</sub>O.

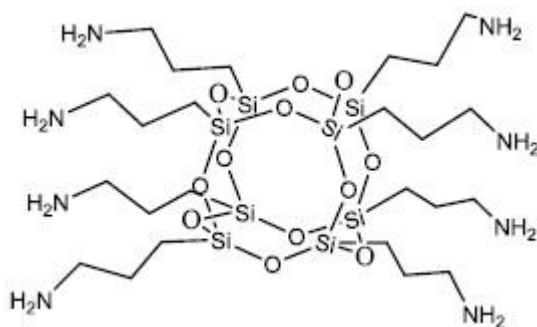
### 7.3.2 Ένθεση οργανικών ενώσεων στο οξείδιο του γραφενίου

Σε ποτήρι ζέσεως διασπάρθηκαν 800mg GO σε 400mL απεσταγμένο νερό και αφέθηκαν για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια προστέθηκε αργά το διάλυμα της οργανικής ένωσης. Η κατά βάρος αναλογία GO:Οργανική ένωση πρέπει να είναι 1:2, δηλαδή 1,6g οργανικής ένωσης διαλυμένα σε 95mL διαλύτη αναμίχθηκαν με το υδατικό αιώρημα του GO και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό και τα δείγματα αφέθηκαν για ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν συμβολίζονται ως GO/X όπου X: ETH (Αιθυλενοδιαμίνη), DTC (Αιθυλενοάμινο διθειοκαρβαμίδιο), β-AL (3-αμινοπροπανικό οξύ ή β-αλανίνη) και CYST (Κυστεαμίνη).

## 7.4 Σύνθεση υποστυλωμένου γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο

### 7.4.1 Σύνθεση οργανοπυριτικών κυβικών δομών

Η σύνθεση των οργανοπυριτικών κύβων λαμβάνει χώρα με ελεγχόμενη υδρολυτική πολυσυμπύκνωση ενός σιλανίου σε μικτό διαλύτη [177]. Το σιλάνιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 3-αμινοπροπυλ-τριαιθοξυσιλάνιο [ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ] (APTEOS). Για την παρασκευή 100 mL διαλύματος συγκέντρωσης 0.45 M διαλύθηκαν 10.5 mL APTEOS σε μικτό διαλύτη αιθανόλη/νερό με αναλογία όγκων 14/1.



### **Σχήμα 7.4.1: Δομή οργανοπυριτικού κύβου με APTEOS.**

#### **7.4.2 Ένθεση οργανοπυριτικών κύβων APTEOS στο οξείδιο του γραφενίου**

Σε ένα ποτήρι ζέσεως διασπαρθήκαν 200 mg GO σε 100 mL απεσταγμένο νερό και το μίγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια προστέθηκαν 0,5mmol του διαλύματος των πυριτικών κύβων Si-Cube-APTEOS (0,45 M) και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα. Πιο αναλυτικά, για την ποσότητα 0,5mmol πυριτικών κύβων Si-Cube- APTEOS (0,45 M) διαλύθηκαν 0,117ml APTEOS σε 0,993ml διαλύματος αιθανόλης με νερό. Άρα στο διασπαρμένο οξείδιο του γραφενίου διαλύθηκαν 1,11ml διαλύματος EtOH/H<sub>2</sub>O/Si-Cube-APTEOS. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του διαλύματος των οργανοπυριτικών κύβων και τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν συμβολίζονται ως PILG<sub>0,5</sub> όπου 0,5 ο αριθμός των mmol του Si-Cube-APTEOS που έχει προστεθεί.

#### **7.4.3 Χημική τροποποίηση όλων των λειτουργικών ομάδων του υποστρωμένου γραφενίου με τους οργανοπυριτικούς κύβους**

Στην επιφάνεια του το υποστρωμένο γραφένιο φέρει διάφορες λειτουργικές ομάδες όπως φέρει και το οξείδιο του γραφενίου. Για την συνολική τροποποίηση των λειτουργικών ομάδων του GO-Si-Cube-APTEOS σε καρβοξυλικές ομάδες σε ένα ποτήρι ζέσεως διασπαρθήκαν 200mg PILG<sub>0,5</sub> σε 50mL απεσταγμένο νερό και το μίγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες και ακολούθησε κατεργασία με υπερήχους για μία ώρα. Στη συνέχεια στο μείγμα υπό ανάδευση προστέθηκαν 50ml διαλύματος NaOH 3M και πάλι κατεργασία με υπερήχους για 3 ώρες. Τέλος προστέθηκαν στο δείγμα υπό ανάδευση ποσότητα διαλύματος HCl μέχρι το pH=7. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό και τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

#### **7.4.4 Δημιουργία συμπλόκων οργανοπυριτικών κύβων APTEOS στο οξείδιο του γραφενίου**

Αρχικά, σε 200mg του τροποποιημένου PILG<sub>0,5</sub> προστέθηκαν 100 mL διαλύματος MgCl<sub>2</sub> (9g MgCl<sub>2</sub> σε 200ml H<sub>2</sub>O) και το μίγμα αναδεύτηκε για 1 ώρα και ακολούθησε φυγοκέντρηση. Στην συνέχεια προστέθηκαν άλλα 100mL διαλύματος

MgCl<sub>2</sub>. Ακολούθησε ανάδευση για 1 ώρα και φυγοκέντριση. Για να απομακρυνθούν τα Cl<sup>-</sup> το δείγμα τοποθετήθηκε σε μεμβράνη ιονοανταλλαγής μέχρι την συνολική τους απομάκρυνση. Τέλος έγινε περισυλλογή του στερεού ιζήματος και ξήρανση του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν συμβολίζεται ως PILGAP-Mg.

## **7.5 Πειραματικές διατάξεις οργάνων**

### **χαρακτηρισμού & προετοιμασία**

#### **δειγμάτων**

Για τη σύνθεση των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εργαστηριακές συσκευές: θερμαινόμενοι αναδευτήρες, φυγόκεντροι, πυριαντήρια Venticell 55, αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1mg Kern-770, πεχάμετρο GLP 21 της εταιρείας Crison και σωληνωτός φούρνος της Carbolites (max 1000 °C).

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: περίθλαση ακτίνων-X, θερμικές μετρήσεις DTA/TGA, φασματοσκοπίες μέσου υπερύθρου, μ-Raman, φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X και μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub>.

- **Περίθλαση ακτίνων X (XRD)**

Η περίθλαση ακτίνων X σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλωμένης δέσμης και ακτινοβολία Cu με  $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$ . Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών ( $2\theta$ ) από 2° έως 80°, με βήμα 0.02° και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Τα δείγματα τα οποία βρίσκονται υπό την μορφή σκόνης αλέστηκαν σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη. Τα υπόλοιπα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή λεπτών υμενίων. Για την παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος σε γυάλινο πλακίδιο (2.5x2.5cm) και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

- **Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)**

Για τις μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin-Elmer Pyris-Diamond του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~5mg από τα δείγματα, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  σε ατμόσφαιρα αέρα.

- **Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου**

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή  $4000-400\text{cm}^{-1}$  με Fourier-transform (FT) φασματόμετρο Perkin-Elmer GX του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή  $400-4000\text{cm}^{-1}$  με διακριτική ικανότητα  $2\text{cm}^{-1}$ . Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ.β.) και σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκοκκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (10N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1cm και ύψους 1-1,5mm.

- **Φασματοσκοπία μ-Raman**

Για τα φάσματα Raman των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman Renishaw 1000 με δέσμη laser στα 532nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση (για τα φάσματα των μαγνητικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ένταση δέσμης <7mW μετρούμενης επί της επιφάνειας του δείγματος). Το συγκεκριμένο φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης.

Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1μm. Το φασματοόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520cm<sup>-1</sup>.

- **Ποροσιμετρία προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub>**

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N<sub>2</sub>) καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) με το ποροσίμετρο Thermo Finnigan Sorptomatic 1990 του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET (Brunauer – Emmett - Teller) χρησιμοποιώντας τα σημεία προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις P/P<sub>0</sub> από 0.01 έως 0.30. Από τα σημεία εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων με την μέθοδο BJH (Barret – Joyner - Halenda). Όλα τα δείγματα, πριν υποβληθούν στις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας, απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 120°C για 10 ώρες σε υψηλό κενό (10<sup>-4</sup>mbar).

# 8

## ΑΝΑΛΥΣΗ

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ

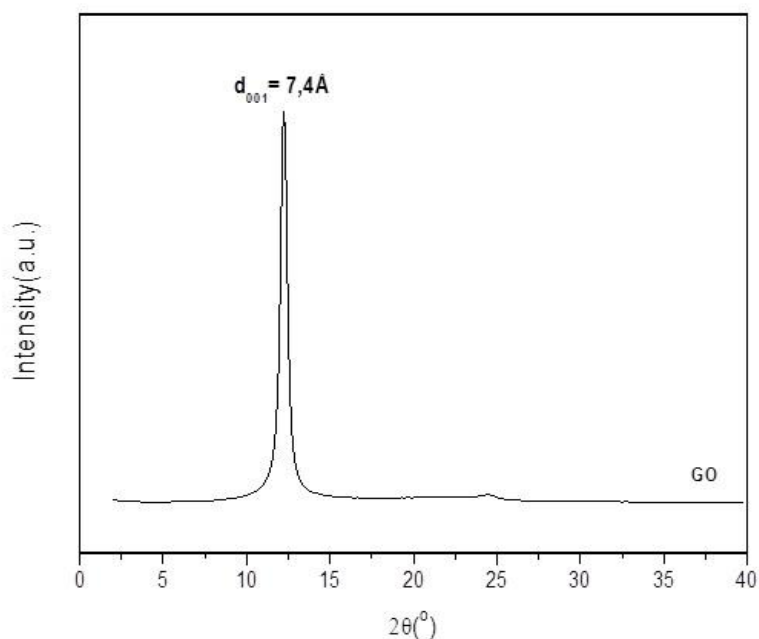
## ΤΩΝ

### 8.1 Χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου

Πριν από τη μελέτη των υβριδικών υλικών του γραφενίου που αναπτύχθηκαν θεωρείται σκόπιμος ο χαρακτηρισμός του αρχικού γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου που παράχθηκε, για την εύρεση των δομικών τους χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων τους. Ο χαρακτηρισμός έγινε με ένα συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού που περιλαμβάνει την περίθλαση ακτίνων-X σκόνης (XRD), φασματοσκοπίες υπερύθρου (FT-IR), Raman και μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/TG).

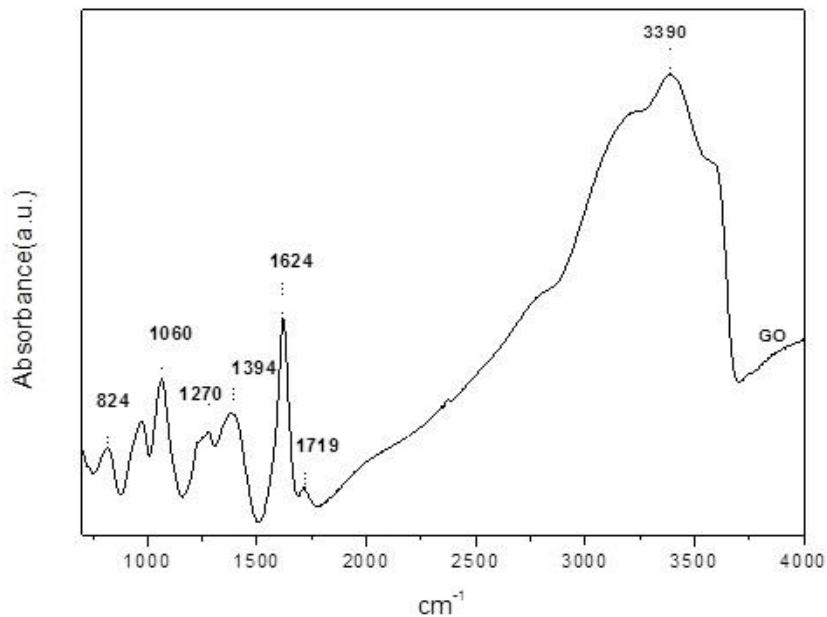
Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X του οξειδίου του γραφενίου (GO) σε γωνίες  $2\theta=2^{\circ}-40^{\circ}$ , προέκυψε το διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.1.1. Στο οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται η κύρια ανάκλαση 001, σε γωνία  $2\theta = 12,2^{\circ}$  με απόσταση  $d_{001} = 7.4 \text{ \AA}$ [194]. Γνωρίζοντας το πάχος ενός φύλλου από το οξείδιο του γραφίτη ( $6.1\text{\AA}$ )[178] μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου  $L= d_{001}-6.1 \text{ \AA}= 1.3 \text{ \AA}$ [178].





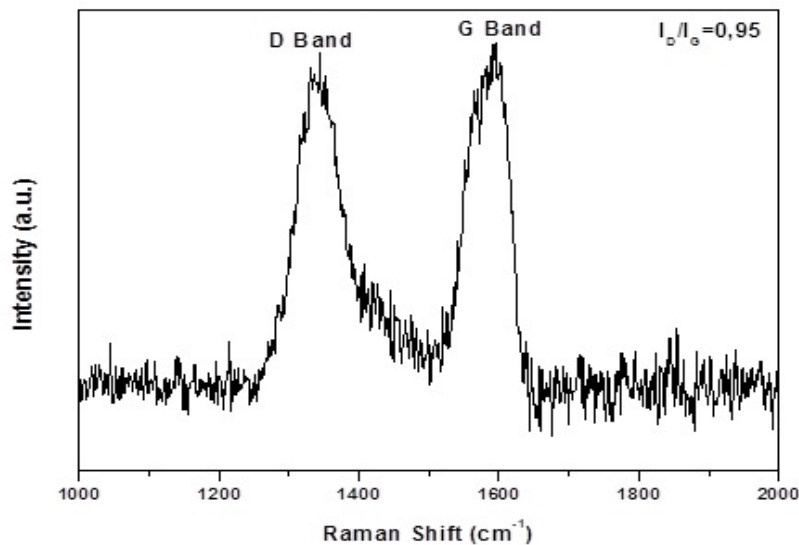
**Σχήμα 8.1.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του οξειδίου του γραφενίου (GO).**

Τα δομικά χαρακτηριστικά του οξειδίου του γραφενίου (GO) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. Στο οξύδιο του γραφενίου εμφανίζονται αρκετές κορυφές. Στα  $1624\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται οι δονήσεις του δεσμού C=C εξαιτίας του γραφιτικού πλέγματος. Οι άλλες κορυφές που εντοπίζονται, προέρχονται από τις δονήσεις των ομάδων οξυγόνου του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα  $3390\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις των υδροξυλίων των -C-OH αλλά και του νερού που υπάρχει στο δείγμα υπό μορφή υγρασίας[178]. Η κορυφή στα  $1719\text{ cm}^{-1}$  προέρχεται από τις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=O των καρβοξυλομάδων και στα  $1060\text{ cm}^{-1}$  από τις δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O των ίδιων. Οι δονήσεις των υδροξυλίων των ομάδων -C-OH εντοπίζονται στα  $1394\text{ cm}^{-1}$ [194]. Τέλος, οι κορυφές στα  $824\text{ cm}^{-1}$  και στα  $1270\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C-O και C-O-C των εποξυ-ομάδων[195].



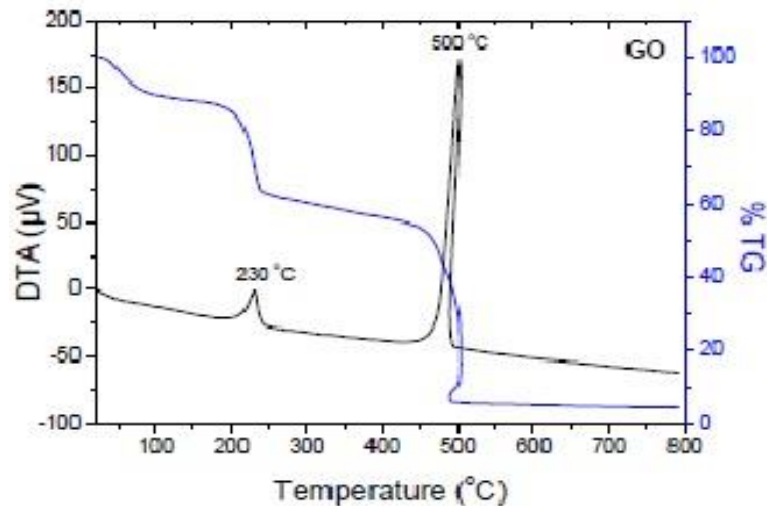
**Σχήμα 8.1.2 : Φάσμα υπερόθρου οξειδίου του γραφενίου (GO).**

Το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.1.3. Στο GO η χαρακτηριστική κορυφή που αντιστοιχεί στον  $sp^3$  υβριδισμό του άνθρακα (D-band) εντοπίζεται στα  $1340\text{cm}^{-1}$ . Μερικές φορές η κορυφή αυτή αποδίδεται και σε δομικές ατέλειες του δικτύου των  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Η G-band αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου  $E_{2g}$  των  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα και εντοπίζεται στο μήκος κύματος  $1594\text{cm}^{-1}$  [194]. Ο λόγος των εντάσεων της D προς την G κορυφή αποτελεί μέτρο της ποιότητας των γραφιτικών χαρακτηριστικών του και ισούται  $I_D/I_G = 0.95$ .



**Σχήμα 8.1.3: Φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου (GO).**

Η θερμική συμπεριφορά του οξειδίου του γραφενίου μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοβαρτομετρική ανάλυση (TG). Στο Σχήμα 8.1.4 για το οξύδιο του γραφενίου παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές στους 230°C και 500°C. Η πρώτη οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο αποδίδοντας διοξείδιο του άνθρακα και νερό και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~32% κ.β. Η δεύτερη αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~52% κ.β., ενώ για θερμοκρασίες μέχρι τους 120°C στην έχουμε μια απώλεια μάζας ~12% κ.β. που αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό[178, 195]. Επίσης, παρατηρήθηκε το φαινόμενο της εκρηκτικής αποσύνθεσης του οξυγόνου (explosive deoxygenation)[196, 197]. Αυτό καταγράφεται και στις δύο καμπύλες DTA και TG ως μια θερμική οπισθοδρόμηση στην θερμοκρασιακή περιοχή 475-479°C. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από το είδος και το ποσοστό των ομάδων οξυγόνου που περιέχονται στο GO, τις οξειδωτικές συνθήκες καθώς και τον χρόνο παρασκευής του δείγματος (φρέσκο ή όχι)[197].



**Σχήμα 8.1.4:** Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του οξειδίου του γραφενίου (GO).

## 8.2 Υβριδικά οργανοτροποποιημένα γραφένια

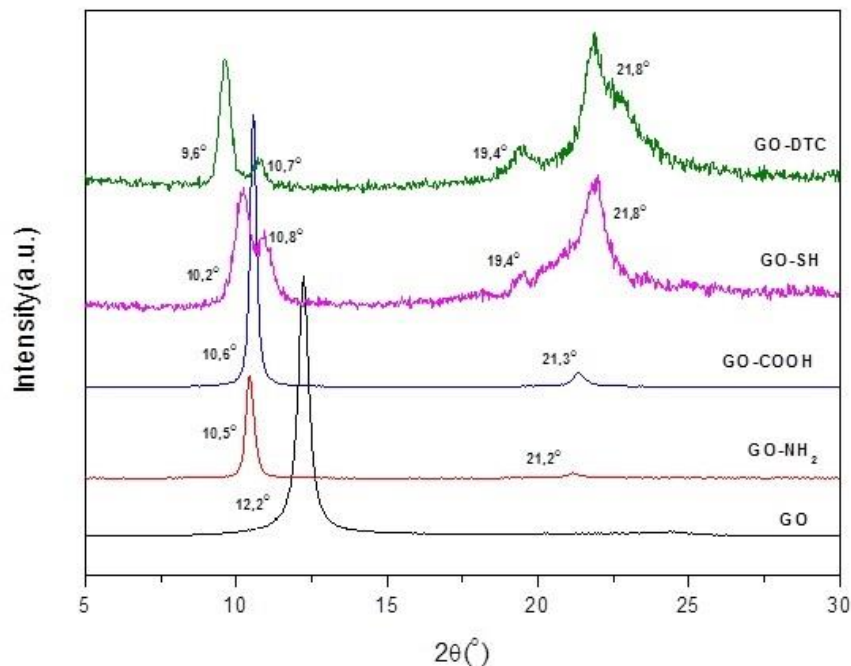
Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η ανάπτυξη υβριδικών υλικών του οξειδίου του γραφενίου με οργανικές λειτουργικές ενώσεις. Η ένθεση οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο φυλλόμορφων υλικών είναι μια απλά και κοινή τεχνική τροποποίησης. Η τροποποίηση αυτή γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έτσι ελέγχονται όλα τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών που αναπτύσσονται[198].

Όλες οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν έχουν μία τερματική πρωτοταγή αμινομάδα (-NH<sub>2</sub>) η οποία μέσω της πυρηνόφιλης υποκατάστασης αντιδρά με τις επόξυ ομάδες του GO και την περαιτέρω δημιουργία του δεσμού (GO)C-NH-R όπου το R διαφοροποιείται αναλόγως της οργανικής ένωσης. Το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας, το είδος και ο αριθμός των υπόλοιπων λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν οι οργανικές παίζουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο ένθεσης τους ανάμεσα στα φύλλα του γραφενίου καθώς και στις τελικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών.

Ο δομικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού όπως περίθλαση ακτινών-X, φασματοσκοπίες FT-IR και Raman και θερμική ανάλυση (DTA/TGA). Τα υλικά που παρήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν σαν φορείς για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων όπως ο χαλκός.

### 8.2.1 Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών

Στο σχήμα 8.2.1 παρατίθενται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του GO και των υβριδικών υλικών με τις οργανικές ενώσεις. Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: Αιθυλενοδιαμίνη (ETH), Αιθυλενοάμινο διθειοκαρβαμίδιο (DTC), 3-αμινοπροπανικό οξύ ή β-αλανίνη ( $\beta$ -AL) και Κυστεαμίνη (CYST).



**Σχήμα 8.2.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με το αρχικό GO.**

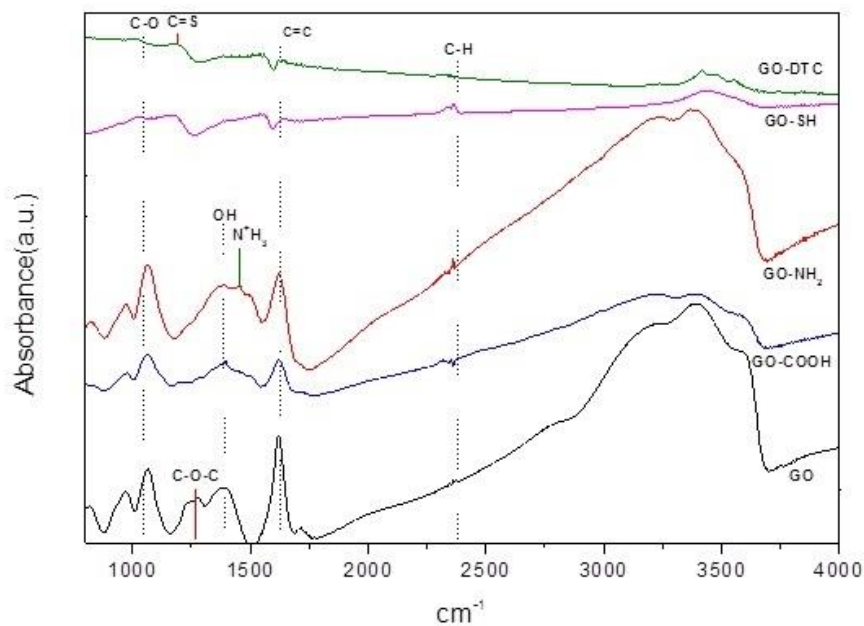
Στο διάγραμμα του οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται η κύρια ανάκλαση 001 σε γωνία  $2\theta=12^\circ$  και από την εξίσωση του Bragg υπολογίστηκε η  $d_{001} = 7.4 \text{ \AA}$  από την οποία προκύπτει απόσταση ενδοστρωματικού χώρου  $L = d_{001} - 6.1 \text{ \AA} = 1.3 \text{ \AA}$ . Η απόσταση αυτή οφείλεται στα φυσικώς προσρόφημένα μόρια νερού τα οποία βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο του GO. Μετά την ένθεση των οργανικών μορίων στο οξείδιο του γραφενίου η κύρια ανάκλαση 001 μετατοπίζεται για όλες τις περιπτώσεις σε μικρότερη γωνία  $2\theta \cong 9.6^\circ - 10.6^\circ$ . Επομένως πραγματοποιείται αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου από 2,3 έως 3  $\text{\AA}$  κατά περίπτωση. Στον πίνακα 8.2.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η γωνία ανάκλασης ( $2\theta$ ), η  $d_{001}$ -κρυσταλλική απόσταση, η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου ( $L$ ) καθώς και μερικά από τα

βασικά χαρακτηριστικά των οργανικών ενώσεων, όπως το είδος των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν.

**Πίνακας 8.2.1:** Γωνία ανάκλασης ( $2\theta$ ),  $d_{001}$ -κρυσταλλική απόσταση και απόσταση ενδοστρωματικού χώρου ( $L$ ) του GO και των υβριδικών υλικών.

	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ (Å)	$L$ (Å)	Ομάδα
GO	12	7,4	1,3	
GO-ETH	10,5	8,4	2,3	-NH <sub>2</sub>
GO-β-AL	10,6	8,4	2,3	-COOH
GO-CYST	10,2	8,6	2,5	-SH
GO-DTC	9,6	9,1	3	-CS <sub>2</sub>

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε στην συνέχεια για το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Τα φάσματα απορρόφησης των υβριδικών υλικών που προέκυψαν μετά τη ένθεση των οργανικών ενώσεων στο οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2.2. συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα του αρχικού GO.

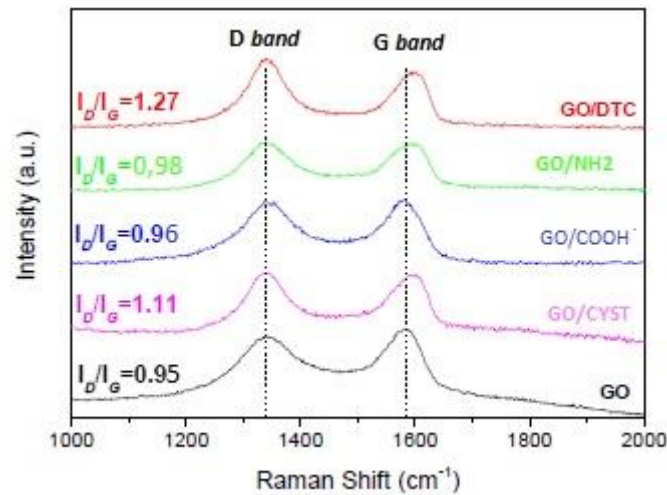


**Σχήμα 8.2.2: Φάσμα υπερόθρου των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με το αρχικό GO.**

Σε όλα τα φάσματα των υβριδικών υλικών διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα  $2340\text{cm}^{-1}$  που προέρχονται από τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών C-H της υδρογονανθρακικής αλυσίδας. Στην περίπτωση του GO/DTC η κορυφή στα  $1190\text{cm}^{-1}$  από τις δονήσεις του δεσμού C=S αποτελεί απόδειξη της παρουσίας του DTC στο τελικό υβριδικό υλικό. Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των ομάδων του οξυγόνου του GO σε αρκετές περιπτώσεις επικαλύπτονται από άλλες δονήσεις. Παρόλα αυτά, διακρίνονται οι δονήσεις του δεσμού O-H στα  $\sim 3410\text{cm}^{-1}$  κυρίως από την παρουσία των προσροφημένων μορίων του νερού και στα  $1384\text{cm}^{-1}$  εξαιτίας των υδροξυλομάδων. Ευδιάκριτες είναι σε όλα τα φάσματα οι κορυφές των C=C και C-O σε συχνότητες  $1623\text{cm}^{-1}$  και  $1066\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα[199]. Τέλος, η κορυφή στα  $1215\text{cm}^{-1}$  η οποία προέρχεται από τις δονήσεις των εποξυομάδων μειώνεται αρκετά σε ένταση εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού που δημιουργείται μεταξύ αυτών των ομάδων και των αμινομάδων των οργανικών ενώσεων.

Είναι γνωστό ότι η Φασματοσκοπία Raman είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των γραφιτικών δομών και για αυτό επιλέχθηκε για την μελέτη των γραφιτικών χαρακτηριστικών των υλικών που προέκυψαν από την ένθεση διαφόρων

οργανικών ομάδων στο οξείδιο του γραφενίου. Στο Σχήμα 8.2.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman στην περιοχή από  $1000-2000\text{cm}^{-1}$  των υβριδικών υλικών σε σύγκρισή με το αρχικό οξείδιο του γραφενίου.

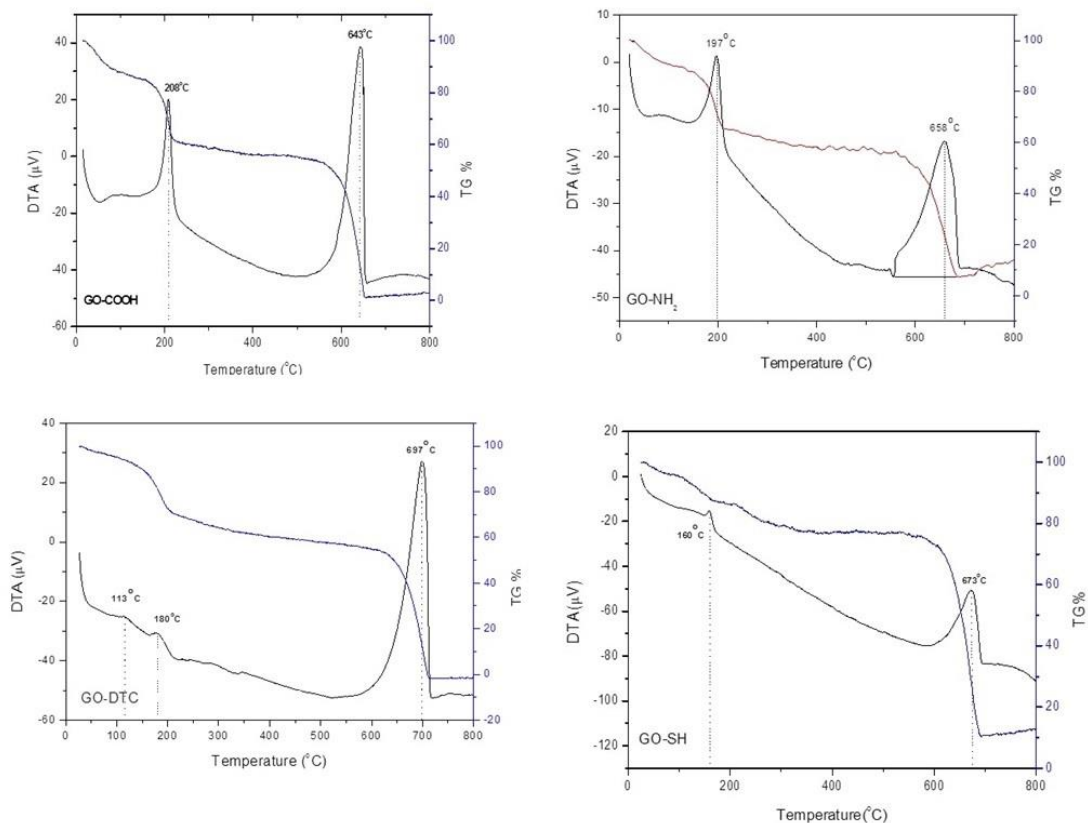


**Σχήμα 8.2.3: Διάγραμμα φασμάτων RAMAN των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με το αρχικό GO.**

Η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα  $1590\text{cm}^{-1}$  (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου  $E_{2g}$  των  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα  $1340\text{cm}^{-1}$  (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτύωματος των  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα[200-202]. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή ( $I_D/I_G$ ), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος και βρέθηκε για το αρχικό οξείδιο του γραφενίου 0.95 ενώ για τα υβριδικά υλικά ο λόγος διαφοροποιείται ελαφρώς και κυμαίνεται από 0.95-1.27. Η διαφοροποίηση αυτή είναι μικρή και δεν αποτελεί ένδειξη περαιτέρω αλλοίωσης του γραφιτικού πλέγματος και κυρίως οφείλεται σε μείωση του μεγέθους των γραφιτικών φύλλων[203].

Η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων αξιολογήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση, ενώ το ποσοστό της οργανικής ένωσης που έχει ακινητοποιηθεί σε σχέση με την συνολική μάζα του υλικού υπολογίστηκε μέσω θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης Στο Σχήμα 8.2.4 παρουσιάζονται οι καμπύλες DTA/TG% των υβριδικών υλικών.





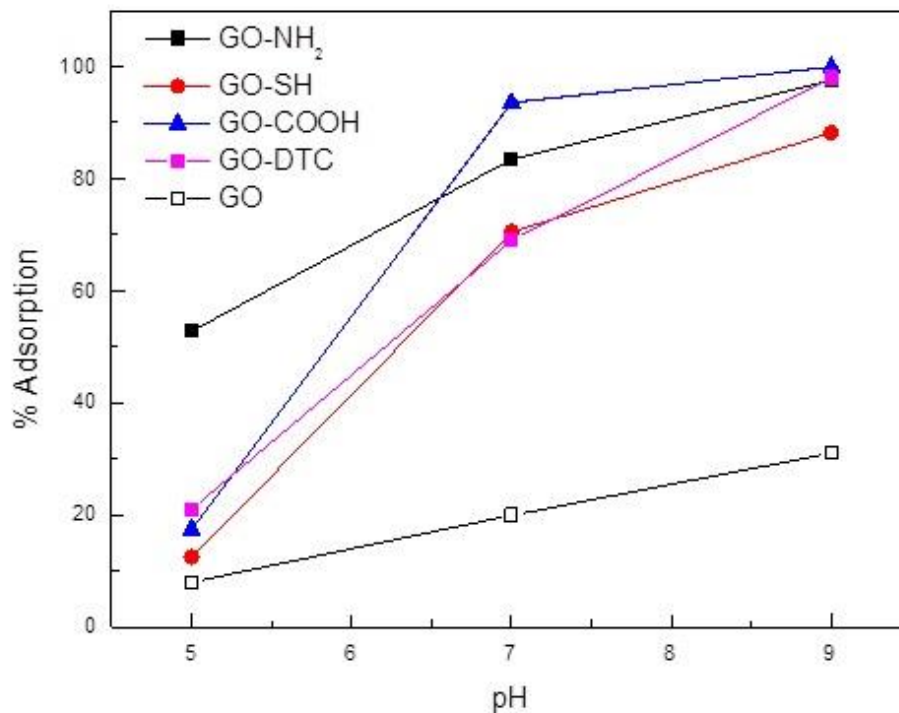
**Σχήμα 8.2.4: Διαγράμματα DTA (αριστερός άξονας)/%TG (δεξιός άξονας) συναρτήσεϊ της θερμοκρασίας (°C) των υβριδικών υλικών.**

Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη εντοπίζεται σε θερμοκρασίες ~137-245°C λόγω της θερμικής αποσύνθεσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου του GO και η δεύτερη σε θερμοκρασίες ~430-620°C εξαιτίας της καύσης του γραφιτικού πλέγματος. Από τις καμπύλες της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης υπολογίστηκε το %κ.β ποσοστό του προσροφημένου νερού από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και τους 120 °C, από εκεί και μέχρι τους ~230°C υπολογίστηκε το % κ.β. ποσοστό λόγω της απομάκρυνσης των λειτουργικών ομάδων του GO. Στο θερμοκρασιακό εύρος από 230°C έως την θερμοκρασία μέχρι πριν την έναρξη της καύσης του γραφιτικού πλέγματος (~ 450°C) παρατηρείται απώλεια μάζας που αποδίδεται κυρίως στην καύση των οργανικών ενώσεων[164, 204]. Τέλος, υπολογίστηκε η απώλεια βάρους που οφείλεται στο γραφιτικό πλέγμα και καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό.

**Πίνακας 8.2.2:** Αποτελέσματα από την διαφορική θερμική ανάλυση και από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τα υβριδικά υλικά.

	Θερμοκρασία (°C)		% κ.β			
	Αποσύνθεση Ομάδων Οξυγόνου	Καύση Γραφιτικού Πλέγματος	Προσροφημένο νερό	Ομάδες οξυγόνου	Οργανική ένωση	Γραφιτικό πλέγμα
<b>GO- CYST</b>	<b>160</b>	<b>673</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>49</b>
<b>GO- DTC</b>	<b>113</b> <b>180</b>	<b>697</b>	<b>6</b>	<b>25</b>	<b>10</b>	<b>58</b>
<b>GO-β- AL</b>	<b>208</b>	<b>643</b>	<b>14</b>	<b>25</b>	<b>5</b>	<b>55</b>
<b>GO- ETH</b>	<b>197</b>	<b>658</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>8</b>	<b>51</b>

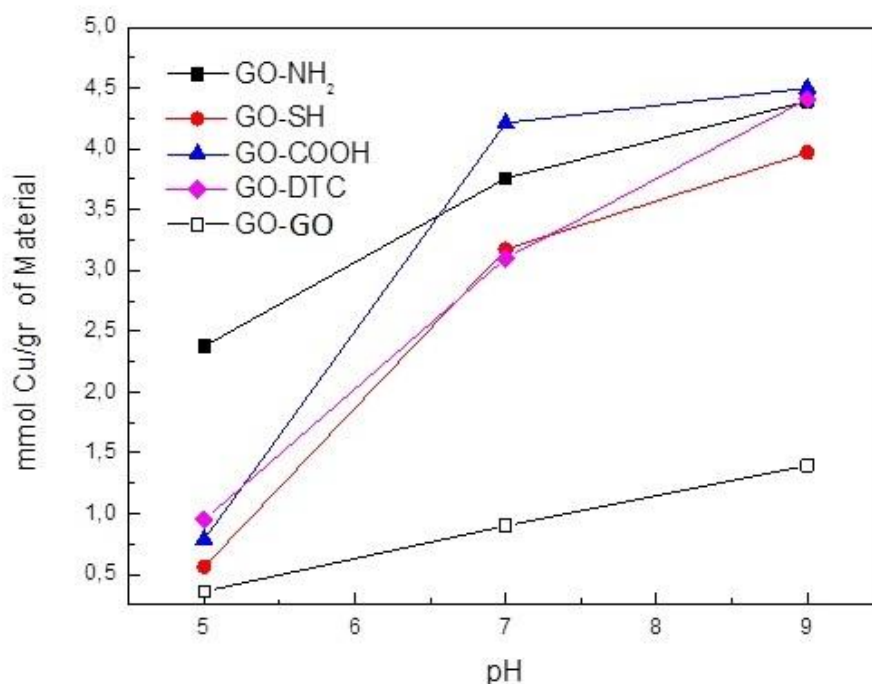
Τέλος, τα τέσσερα οργανοτροποποιημένα γραφένια αξιολογήθηκαν ως προς τη ροφητική τους ικανότητα για την απομάκρυνση του χαλκού, από υδατικά διαλύματα ως συνάρτηση του pH.



**Σχήμα 8.2.5 : Απορρόφηση χαλκού στα οργανοτροποποιημένα γραφένια σε σύγκριση με το αρχικό GO συναρτήση του pH.**

Από τις ισόθερμες φαίνεται ότι όσο μεγαλώνει το pH οι ενεργές ομάδες των τροποποιημένων γραφενίων αποπρωτονιούνται με συνέπεια την αύξηση του αρνητικού φορτίου των προσροφητών και την έλξη των ιόντων του χαλκού. Έτσι η μέγιστη προσρόφηση και στα τέσσερα υβριδικά υλικά γίνεται σε  $\text{pH} = 9$  γιατί συμβαίνει η μέγιστη αποπρωτονίωση και μπορούν τα υλικά να προσροφήσουν καλύτερα.

Οι συγκεντρώσεις του Cu στα οργανοτροποποιημένα γραφένια στην υδατική φάση προσδιορίστηκαν από Ανοδική Βολταμετρία απογύμνωσης.



**Σχήμα 8.2.6 :** Συγκέντρωση χαλκού στα υβριδικά υλικά σε σύγκριση με το αρχικό GO συναρτήσει του pH.

**Πίνακας 8.2.3 :** Συγκεντρώσεις  $\mu\text{mol Cu}$  ανά γραμμάριο υλικού.

	$\mu\text{molCu/gr}$
<b>GO-COOH</b>	<b>4,50</b>
<b>GO-NH<sub>2</sub></b>	<b>4,39</b>
<b>GO-SH</b>	<b>3,97</b>
<b>GO-DTC</b>	<b>4,41</b>

Πιο αναλυτικά, πάλι όσο αυξάνεται το pH, αυξάνεται και το ποσοστό συγκέντρωσης του προσροφημένου χαλκού ανά το γραμμάριο υλικού. Έτσι σε pH=9 έχουμε τις μέγιστες συγκεντρώσεις προσρόφησης.

**Πίνακας 8.2.4:** pKa των οργανικών ενώσεων των υβριδικών υλικών.

	<b>PKa</b>
<b>Cysteamine</b>	<b>8,35</b>
<b>Ethylendiamine</b>	<b>10,71</b>
<b>B-Alanine</b>	<b>3,55</b>
<b>DTC</b>	<b>11</b>

Τα οργανοτροποποιημένα γραφένια παρουσίασαν άκρως ικανοποιητική απόδοση προσρόφηση σε σύγκριση και με άλλα υβριδικά υλικά άνθρακα που έχουν μελετηθεί στην προσρόφηση χαλκού από υδατικά διαλύματα συναρτήση του pH, όπως οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα με χιτοζάνη (MSCNTs/CS)[205], ο ενεργός άνθρακας (AC), νανοσωλήνες άνθρακα (MCNTs) και ο ενθυλακωμένος άνθρακας σε μαγνητικά νανοσωματίδια (CEMNPs)[206]. Σε όλα τα υλικά τα παραπάνω η προσρόφηση του χαλκού αυξήθηκε όσο αυξάνεται και το pH. Η χαμηλή ρόφηση στην όξινη περιοχή αποδίδεται στον ανταγωνισμό μεταξύ του υδρογόνου και των ιόντων του χαλκού για τις ίδιες θέσεις. Η αύξηση του pH φορτίζει την επιφάνεια του άνθρακα πιο αρνητικά και ενισχύει έτσι τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ιόντος του χαλκού και του ροφητικού με αποτέλεσμα την υψηλότερη κατακράτηση του μετάλλου. Τα οργανοτροποποιημένα γραφένια έδειξαν υψηλότερη προσρόφηση από τους ενεργούς άνθρακες και από τους σκέτους νανοσωλήνες, ενώ παρουσίασαν τις ίδιες αποδόσεις με τους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες με χιτοζάνη και με τα μαγνητικά νανοσωματίδια σε ίδιες τιμές pH.

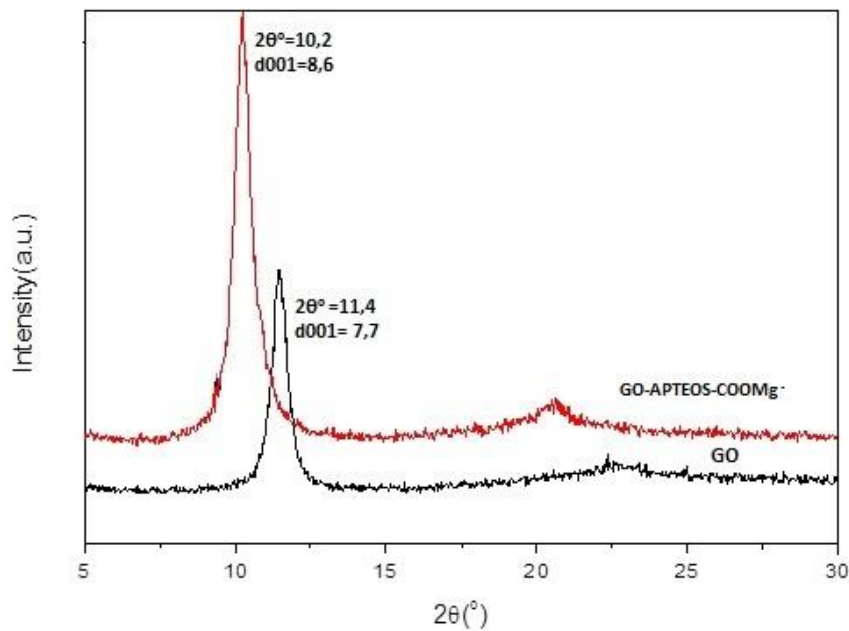
### **8.3 Υποστυλωμένο γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο**

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η σύνθεση και η μελέτη υποστυλωμένου γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους με βάση το μαγνήσιο. Η σύνθεση των οργανοπυριτικών κύβων λαμβάνει χώρα με ελεγχόμενη υδρολυτική πολυσυμπύκνωση ενός σιλανίου σε μικτό διαλύτη[178]. Το σιλάνιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 3-αμινοπροπυλ-τριαθοξυσιλάνιο (APTEOS),  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Η ανάπτυξη υποστυλωμένων δομών βασίζεται στην χημεία ένθεσης (intercalation chemistry). Η ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους: (i) μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αμινομάδων που διαθέτουν στις άκρες τους οι οργανοπυριτικοί κύβοι και των υδροξυλομάδων του GO ( $\text{C}-\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{N}-\text{R}$ ) (ii) μέσω των πρωτονιομένων αμινομάδων και των καρβοξυλομάδων στα άκρα του GO ( $-\text{COO}- +\text{H}_3\text{N}-\text{R}$ ) και (iii) μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης των αμινομάδων με τις επόξυ-ομάδες του GO ( $\text{SN}_2$  πυρινόφιλη υποκατάσταση)[179]. Μετά την ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων στο γραφενιο μετασχηματίσαμε όλες τις δραστικές ομάδες της επιφάνειας του σε καρβοξύλια και τις τροποποιήσαμε με χλωριούχο μαγνήσιο και τέλος με μεμβράνη ιονανταλλαγής βγάλαμε τα  $\text{Cl}^-$ .

Ο δομικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού όπως περίθλαση ακτίνων-X, φασματοσκοπίες FT-IR και Raman και θερμική ανάλυση (DTA/TGA). Τα νανοπορώδη υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη ειδική επιφάνεια και μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους για την αποθήκευση υδρογόνου.

#### **8.3.1 Χαρακτηρισμός υβριδικού υλικού**

Στο Σχήμα 8.3.1 παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του υποστυλωμένου γραφενίου με βάση το μαγνήσιο που προέκυψε από την προσθήκη των οργανοπυριτικών κύβων (Si-Cube-APTEOS).



**Σχήμα 8.3.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ υποστρωματικού γραφενίου σε σύγκριση με το αρχικό GO.**

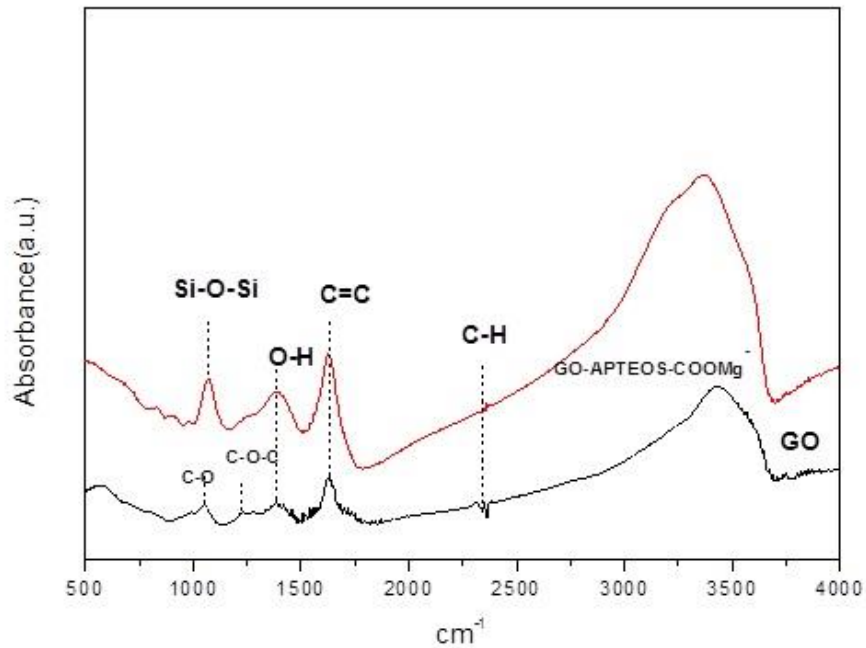
Το οξείδιο του γραφενίου (GO) καθώς επίσης και το υβριδικό υλικό εμφανίζουν τη κύρια 001 ανάκλαση σε μικρές γωνίες ( $<12^\circ$ ) και εφαρμόζοντας τον νόμο του Bragg υπολογίζετε η κρυσταλλική απόσταση  $d_{001}$ . Γνωρίζοντας ότι το πάχος του φύλλου του GO είναι  $6.1 \text{ \AA}$  μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου  $L = d_{001} - 6.1 \text{ \AA}$ . Παρατηρήθηκε η μετατόπιση της κύριας ανάκλασης 001 σε μικρότερες γωνίες με αποτέλεσμα την αύξηση της  $d_{001}$ -απόσταση και κατ' επέκταση και του ενδοστρωματικού χώρου του υλικού. Από την περίθλαση ακτίνων-Χ επιβεβαιώνεται η επιτυχής ένθεσης των οργανοπυριτικών εντός των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου προκαλώντας μετατόπιση της 001 ανάκλασης σε μικρότερες γωνίες, οδηγώντας σε αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου.

**Πίνακας 8.3.1:** Γωνία ανάκλασης ( $2\theta$ ), κρυσταλλική απόσταση ( $d_{001}$ ) και απόσταση ενδοστρωματικού χώρου ( $L$ ) του GO και του υβριδικού υλικού.

	<b><math>2\theta</math> (<math>^\circ</math>)</b>	<b><math>d_{001}</math> (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b><math>L</math> (<math>\text{\AA}</math>)</b>
<b>GO</b>	<b>11,4</b>	<b>7,7</b>	<b>1,6</b>
<b>PILG<sub>0.5</sub></b>	<b>10,2</b>	<b>8,6</b>	<b>2,5</b>

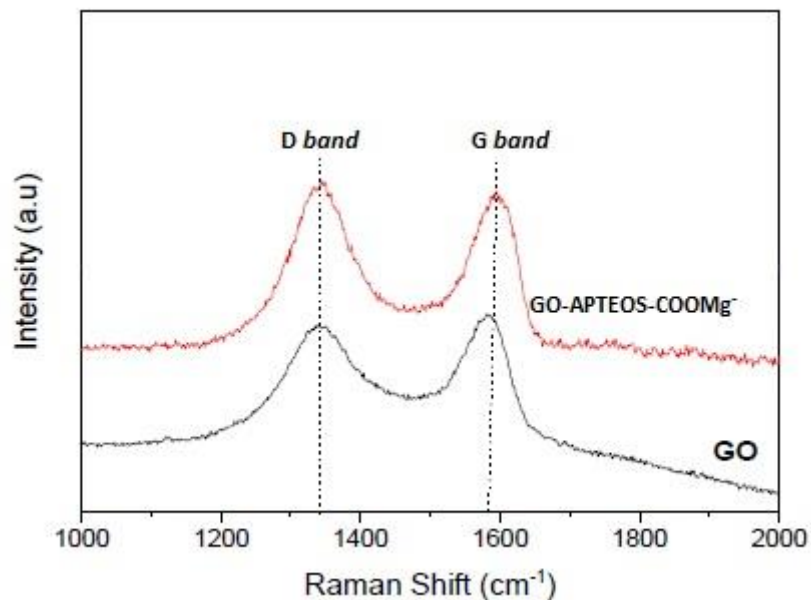
Τα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού αμέσως μετά μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου. Αναλυτικότερα, στο σχήμα 8.3.2 παρουσιάζονται τα φάσματα του υποστρωμένου γραφενίου σε σύγκριση με το φάσμα του αρχικού GO. Στο υβριδικό υλικό διακρίνεται η χαρακτηριστική κορυφή στα  $1072\text{cm}^{-1}$  που προέρχεται από τις δονήσεις των ομάδων Si-O-Si των οργανοπυριτικών κύβων. Αξιοσημείωτο είναι ότι η κορυφή στα  $1215\text{cm}^{-1}$  του GO η οποία προέρχεται από τις δονήσεις των εποξυ-ομάδων μειώνεται αρκετά σε ένταση στο φάσμα του υβριδικού υλικού εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού που δημιουργείται μεταξύ αυτών των ομάδων και των αμινομάδων των οργανοπυριτικών κύβων. Η κορυφή στα  $1672\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στους δεσμούς C=C του γραφιτικού πλέγματος και στα δυο φάσματα.





**Σχήμα 8.3.2:** Φάσματα υπέρυθρου του υβριδικού υλικού σε σύγκριση με το GO.

Στο σχήμα 8.3.3 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του υβριδικού υλικού.

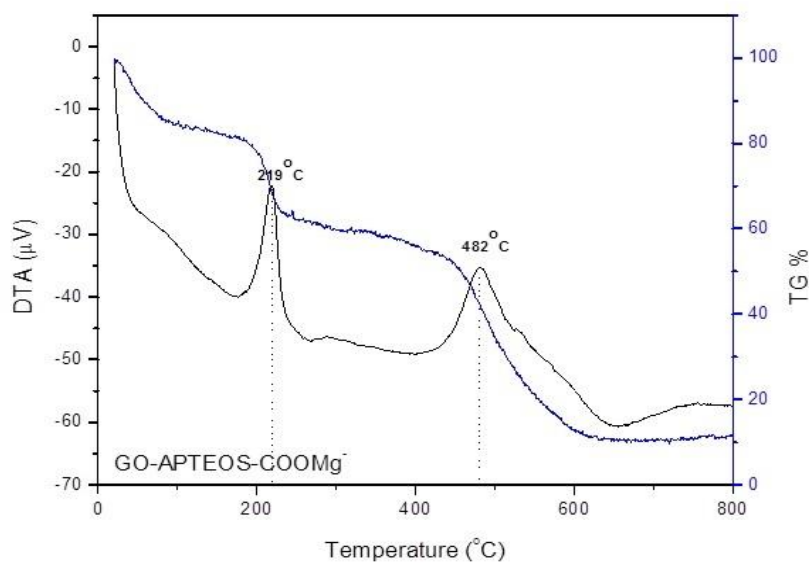


**Σχήμα 8.3.3:** Φάσματα Raman του δείγματος.

Το φάσμα παρουσιάζει τις δύο χαρακτηριστικές γραφίτικές κορυφές στην περιοχή συχνοτήτων  $1300\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα  $1343\text{cm}^{-1}$  (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες

του δικτυώματος και στα άκρα του γραφιτικού πλέγματος, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα  $1585\text{cm}^{-1}$  (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου  $E_{2g}$  των  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα η οποία μετατοπίζεται εξαιτίας των μικροαλλαγών στο γραφιτικό πλέγμα[200-202]. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος[207], και ο λόγος  $I_D/I_G$  υπολογίστηκε ίσος με 1,01.

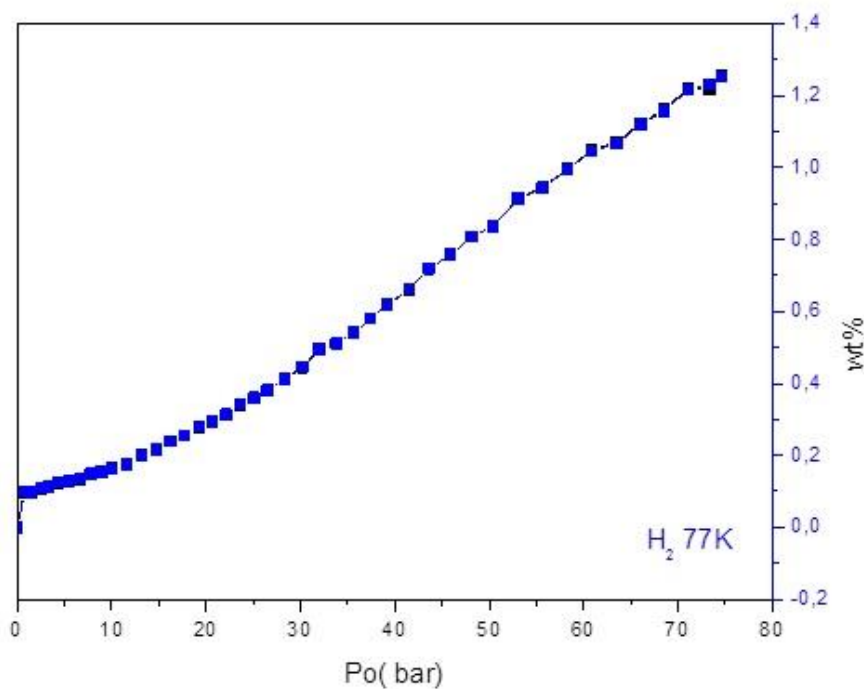
Επιπλέον, στα παραγώμενα υλικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) και παρουσιάζονται στο σχήμα 8.3.4.



**Σχήμα 8.3.4: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του υβριδικού υλικού.**

Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη εντοπίζεται σε θερμοκρασίες  $\sim 183\text{-}244^\circ\text{C}$  λόγω της θερμικής αποσύνθεσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου του GO και η δεύτερη σε θερμοκρασίες  $\sim 427\text{-}644^\circ\text{C}$  εξαιτίας της καύσης του γραφιτικού πλέγματος. Από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους  $120^\circ\text{C}$  βρέθηκε απώλεια  $\sim 10\%$  κ.β εξαιτίας του προσροφημένου νερού. Στο θερμοκρασιακό εύρος  $120\text{-}220^\circ\text{C}$  υπολογίστηκε απώλεια ίση με  $17\%$  κ. β λόγω της αποσύνθεσης των ομάδων οξυγόνου, από  $220\text{-}450^\circ\text{C}$  λαμβάνει χώρα κυρίως η καύση των οργανικών τμημάτων με απώλεια μάζας  $\sim 18\%$ , ενώ το ποσοστό εξαιτίας της καύσης του γραφιτικού πλέγματος βρέθηκε ίσο με  $37\%$ . Τέλος, υπάρχει ένα ποσοστό  $\sim 20\%$  που αποδίδεται στο ανόργανο τμήμα των οργανοπυριτικών κύβων το οποίο αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες ( $>800^\circ\text{C}$ ).

Για την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας του υβριδικού υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες (77K) πραγματοποιήθηκε μέτρηση προσρόφησης υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις (80bar)



**Σχήμα 8.3.5: Ισόθερμη (77K) προσρόφησης υδρογόνου του GO-APTEOS-COOMg.**

Από την καμπύλη ισόθερμης φαίνεται ότι το υλικό μπορεί να δεσμεύει ποσότητα μέχρι 1,2% κ.β. υδρογόνο σε πίεση 70 bar και σε θερμοκρασία 77K. Έτσι το υλικό μας φαίνεται να είναι ένα πολύ υποσχόμενο υλικό για την περαιτέρω μελετη για την προσρόφηση υδρογόνου και την παραγωγή εναλλακτικής πράσινης ενέργειας.

# 9

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ**

### **ΤΑ-**

## **ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ**

Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δύο κατηγορίες υβριδικών υλικών του γραφενίου που προέκυψαν από την ένθεση οργανικών και ανόργανων μόριων σε οξείδιο του γραφενίου το οποίο αποτελεί το βασικό υλικό της παρούσας διατριβής.

Σε αρχικό στάδιο συντέθηκε το οξείδιο του γραφενίου από γραφίτη με χημική κατεργασία με ισχυρά οξέα. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο πλήρης χαρακτηρισμός του και διαπιστώθηκε ότι το γραφιτικό πλέγμα παρουσιάζει  $sp^3$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα εξαιτίας των ομάδων οξυγόνου που δημιουργούνται και το κάνουν υδρόφιλο με αποτέλεσμα να διασπείρεται στο νερό και να λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις για την περαιτέρω τροποποίηση του.

Η πρώτη κατηγορία υλικών προέρχεται από την τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου με οργανικές ενώσεις οι οποίες διαθέτουν μια ελεύθερη πρωτοταγή αμινομάδα. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X έδειξαν ότι όλες οι ενώσεις ενθέτονται επιτυχώς στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Από την φασματοσκοπία FT-IR διαπιστώνεται η παρουσία των οργανικών ενώσεων στα τελικά υλικά ενώ μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για το είδος του δεσμού που δημιουργείται, μιας και η χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στις έποξυ-ομάδες του οξειδίου του γραφενίου απουσιάζει από τα οργανατροποποιημένα γραφένια. Η

απουσία των έποξυ-ομάδων αποδίδεται στην δημιουργία του δεσμου (GO)-C-N(H)-CH<sub>2</sub>- μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης SN<sub>2</sub>. Τα οργανοτροποποιημένα γραφένια που συντέθηκαν μελετήθηκαν για περιβαλλοντικές εφαρμογές κυρίως για την ικανότητα δέσμευσης βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού από υδατικά διαλύματα. Από τις ισόθερμες προσρόφησης φαίνεται ότι όσο αυξάνει το pH τόσο αυξάνεται και το ποσοστό προσρόφησης του χαλκού γιατί αποπρωτονιούνται τα οργανικά μόρια των τροποποιημένων γραφενίων και έχουμε αύξηση του αρνητικού τους φορτίου και ελκύουν καλύτερα ιόντα χαλκού. Έτσι το μέγιστο ποσοστό συγκέντρωσης προσροφημένου χαλκού και στα τέσσερα υβριδικά υλικά γίνεται σε pH = 9 γιατί συμβαίνει η μέγιστη αποπρωτονίωση των οργανικών.

Τα οργανοτροποποιημένα γραφένια στο μέλλον θα μελετηθούν περαιτέρω για προσρόφηση και άλλων βαρέων μετάλλων όπως του Pb, Cd και Zn.

Η δεύτερη κατηγορία γραφενίων που αναπτύχθηκε προέκυψε από την ένθεση οργανοπυριτικών κύβων στο οξειδίο του γραφενίου και την περαιτέρω τροποποίησή τους με χλωριούχο μαγνήσιο. Οι οργανοπυριτικοί κύβοι σχηματίστηκαν με ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση ενός οργανοσιλανίου, του APTEOS σε συγκεκριμένο ποσοστό φόρτωσης σε αιθυλικό διάλυμα. Το υβριδικό υλικό που προέρχεται από την ένθεση των πυριτικών κύβων του APTEOS σε ένα τελικό στάδιο υπέστη τροποποίηση με καυστικό νάτριο σε υπερήχους για να μετατραπούν όλες οι λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του σε καρβοξυλομάδες. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη χλωριούχο μαγνησίου και το υβριδικό υλικό τοποθετήθηκε σε μεμβράνη ιονοανταλλαγής για την απομάκρυνση των ανιόντων του χλωρίου. Η επιτυχής ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων διαπιστώθηκε από την περίθλαση ακτίνων-X, αφού η 001 κύρια ανάκλαση που βρίσκεται σε γωνία  $2\theta=12^\circ$  για το GO μετατοπίζεται σε μικρότερη γωνία και από την φασματοσκοπία IR που διακρίνονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες του πυριτικού πλέγματος των οργανοπυριτικών κύβων. Τέλος, από τη μελέτη της ροφητικής ικανότητας του υλικού σε υδρογόνο, τα αποτελέσματα της μέτρησης έδειξαν ότι σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και σε υψηλές πιέσεις (70 bar) προσροφούν έως και 1.2% κ.β.



# 10

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://slideplayer.gr/slide/1898481/>.
2. <http://www.monopetro.com/el/mineralogical-description-of-diamonds>.
3. Ioannis. Available from: <https://ioannislampos.wordpress.com/category/%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1-%CE%B2-%CE%B3%CF%85%CE%BC%CE%BD/>.
4. Kroto, H., *Space, stars, C60, and soot*. Science, 1988. **242**: p. 1139-1145.
5. Kroto, H.W., et al., *C-60 - BUCKMINSTERFULLERENE*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
6. Dietz, T.G., et al., *LASER PRODUCTION OF SUPERSONIC METAL CLUSTER BEAMS*. Journal of Chemical Physics, 1981. **74**: p. 6511-6512.
7. Tagmatarchis, N.P., M., *Organdullerene materials. In Fullerene-Based Materials. Structures and Properties*, 2004. **109**: p. 1-39.
8. <http://www2.iap.fr/saf/actualite/actu160300.htm>.
9. Sariciftci, N.S., et al., *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. Science, 1992. **258**: p. 1474-1476.
10. Bosi, S., et al., *Fullerene derivatives: An attractive tool for biological applications*. European Journal of Medicinal Chemistry 2003. **36**: p. 913-923.
11. <http://wikipedia.qwika.com/en2el/Graphite>.
12. <http://www.openscience.gr/node/1210>.
13. <http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGL111/482/3167>.
14. [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CF%83%CF%89%CE%BB%CE%AE%CE%BD%CE%B1%CF%82\\_%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B1%CE%BD%CE%BF%CF%83%CF%89%CE%BB%CE%AE%CE%BD%CE%B1%CF%82_%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1).
15. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**: p. 56-58.
16. <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>.
17. Baughman, R.H., et al., *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. Science, 2002. **297**: p. 787-792. .
18. Chen, X., et al., *The intercalation of C60-containing PEO into layered MnPS3*. Polymer, 2007. **48**: p. 3256-3261.
19. Hirscher, M.B., M., *Hydrogen storage in carbon nanotubes*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2003. **3**: p. 3-17.

20. Liang, Y., et al., *Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells*. Carbon, 2005. **43**: p. 3144-3152.
21. Bourlon, B., et al., *A nanoscale probe for fluidic and ionic transport*. Nat Nano 2007. **2**: p. 104-107.
22. Tang, X., et al., *Carbon Nanotube DNA Sensor and Sensing Mechanism*. Nano Letters 2006. **6**: p. 1632-1636.
23. Bianco, A., et al., *Applications of carbon nanotubes in drug delivery*. Current Opinion in Chemical Biology, 2005. **9**: p. 674-679
24. Li, Y., et al., *Controlling the diameters in large-scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub>*. Chemical Physics Letters, 2004. **398**: p. 276-282.
25. Zhao, N., et al., *Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition*. Materials Letters 2006. **60**: p. 159-163
26. Lee, C.J.P., J., *Growth Model for Bamboolike Structured Carbon Nanotubes Synthesized Using Thermal Chemical Vapor Deposition*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**: p. 2365-2368.
27. <http://www.intechopen.com/books/syntheses-and-applications-of-carbon-nanotubes-and-their-composites/fabrication-purification-and-characterization-of-carbon-nanotubes-arc-discharge-in-liquid-media-adlm>.
28. Singh V, J.D., Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S., *Graphene based materials: past, present and future*. Prog Mater Sci 2011. **56**: p. 1178–271.
29. Geim AK, N.A., *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. **6**: p. 183–91.
30. PR., W., *The band theory of graphite*. Phys Rev 1947. **71**: p. 622–34.
31. Landau LD, L.E., *Statistical physics. Part I. Oxford*. Pergamon Press. 1980.
32. ND., M., *Crystalline order in two dimensions*. Phys Rev 1968. **176**: p. 250-4.
33. Novoselov KS, G.A., Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science 2004. **306**: p. 666–9.
34. Wang G, Y.J., Park J, Gou X, Wang B, Liu H, et al. , *Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets*. J Phys Chem C, 2008. **112**: p. 8192–5.
35. Dreyer RD, P.S., Bielawski CW, Ruoff RS. , *The chemistry of graphene oxide*. Chem Rev Soc, 2010. **39**: p. 228–40.
36. Wang G, S.X., Wang B, Yao J, Park J. , *Synthesis and characterization of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets*. Carbon, 2009. **47**: p. 1359–64.
37. Li D, M.M., Gijle S, Kaner RB, Wallace GG. , *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. Nat Nanotechnol 2008. **3**: p. 101–5.
38. Shan C, Y.H., Han D, Zhang Q, Ivaska A, Niu L., *Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine*. Langmuir 2009. **25**: p. 12030–3.
39. Si Y, S.E., *Synthesis of water soluble graphene*. Nano Lett 2008. **8**: p. 1679–82.
40. Yanwu Zhu , S.M., Weiwei Cai , Xuesong Li , Ji Won Suk , Jeffrey R. Potts ,and Rodney S. Ruoff. , *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications*. Adv. Mater, 2010. **22**: p. 3906–3924.
41. A. Hashimoto , K.S., A. Gloter , K. Urita , S. Iijima, Nature, 2004. **430**: p. 870.
42. G. Van Lier, C.V.A., V. Van Doren , P. Geerlings Chem.Phys. Lett., 2000. **326**: p. 181.
43. C. D. Reddy , S.R., K. M. Liew Nanotechnology 2006. **17**: p. 864.
44. K. N. Kudin , G.E.S., B. I. Yakobson Phys. Rev. B 2001. **64**: p. 235406.
45. I. W. Frank , D.M.T., A. M. Van Der Zande , P. L. McEuen , J. Vac. , Sci. Technol. B, 2007. **25**: p. 2558
46. Yu T, N.Z., Du C, You Y, Wang Y, Shen Z. , *Raman mapping investigation of graphene on transparent flexible substrate: the strain effect*. J Phys Chem C, 2008. **1121**: p. 2602.
47. Ni ZH, C.W., Fan XF, Kuo JL, Yu T, Wee ATS, et al. , *Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate*. Phys Rev B, 2008. **77**: p. 6.



48. Ni ZH, W.H., Ma Y, Kasim J, Wu YH, Shen ZX. , *Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing*. ACS Nano, 2008. **2**: p. 1033.
49. Nemes-Incze P, O.Z., Kamarasb K, Biro LP. , *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*. Carbon, 2008. **46**: p. 1435 – 42.
50. Gupta A, C.G., Joshi P, Tadigadapa S, Eklund PC. , *Raman scattering from high-frequency phonons in supported ngraphene layer films*. Nano Lett 2006. **6**: p. 2667–73.
51. Chae, H.K., et al., *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. Nature, 2004. **427**: p. 523-527.
52. Loh KP, B.Q., Ang PK, Yang J. , *The chemistry of graphene*. J MaterChem, 2010. **20**: p. 2277–89.
53. C. H. Yu , L.S., Z. Yao , D. Y. Li , A. Majumdar Nano Lett, 2005. **5**: p. 1842.
54. A. A. Balandin , S.G., W. Z. Bao , I. Calizo , D. Teweldebrhan , F. Miao, C. N. Lau, Nano Lett. , 2008. **8**: p. 902.
55. S. Ghosh, I.C., D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov , D. L. Nika , A. A. Balandin , W. Bao , F. Miao , C. N. Lau Appl. Phys. Lett., 2008. **92**.
56. Bae S, K.H., Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nat Nanotechnol 2010. **5**: p. 574.
57. Nair RR, B.P., Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et al., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. . Science 2008. **320**(1308).
58. N. M. R. Peres , F.G., A. H. C. Neto, Physical Review B, 2006. **73**: p. 125411.
59. V. P. Gusynin, S.G.S., J. P. Carbotte, Phys. Rev. Lett, 2006. **06**: p. 256802.
60. Bolotin, K.I., et al., *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 2008. **146**: p. 351-355.
61. Morozov, S.V., et al., *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*. Physical Review Letters, 2008. **100**: p. 1.
62. Hwang EH, A.S., Das Sarma S. , *Carrier transport in two-dimensional graphene layers*. Phys Rev Lett 2007. **98**: p. 186806.
63. Nomura K, M.A., *Quantum Hall ferromagnetism in graphene*. Phys Rev Lett, 2006. **96**: p. 256602.
64. Chen J-H, J.C., Xiao S, Ishigami M, Fuhrer MS., *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2*. Nat Nanotechnol 2008. **3**: p. 206.
65. Meyer JC, G.A., Katsnelson MI, Novoselov KS, Booth TJ, Roth S. , *The structure of suspended graphene sheets*. Nature 2007. **446**: p. 60.
66. F. Schedin, A.K.G., S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Nat. Mater, 2007(6): p. 652.
67. Y. P. Dan , Y.L., N. J. Kybert, Z. T. Luo, A. T. C. Johnson Nano Lett, 2009(9): p. 1472.
68. L. H. Tang , Y.W., Y. M. Li , H. B. Feng , J. Lu , J. H. Li Adv. Funct. Materials Letters, 2004. **19**: p. 2782.
69. Stoller, M.D., et al., *Graphene-Based ultracapacitors* Nano Letters, 2008. **8**: p. 3498-3502.
70. Li, Y., et al., *Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery*. Chemical Communications 2011. **47**: p. 9438-9440.
71. Wang, X., et al., *Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites*. Composites Science and Technology 2011. **72**: p. 1-6.
72. Terrones, M., et al., *Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: Achievements and challenges*. . Advanced Materials, 2011. **23**: p. 5302-5310.
73. Li, X.S., et al., *Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes*. Nano Letters 2009. **9**: p. 4359-4363.
74. Cai, W.W., et al., *Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes*. Applied Physics Letters, 2009. **95**: p. 12.

75. Boehm HP, S.R., Stumpp E. , Carbon 1986. **24**: p. 241.
76. Nemes-Incze P, O.Z., Kamaras K, Biro LP., Carbon, 2008. **46**: p. 1435.
77. Somani PR, S.S., Umeno M. , Chem Phys Lett 2006. **430**: p. 56.
78. Aristov VY, U.G., Kummer K, Vyalikh DV, Molodtsova OV, Preobrajenski AB, et al. , Nano Lett, 2010. **10**: p. 992.
79. Malesevic A, V.R., Schouteden K, Volodin A, Zhang L, Tendeloo GV, et al. , Nanotechnology, 2008. **19**: p. 305604.
80. Compton OC, N.S., Small, 2010. **6**: p. 711.
81. Zhou M, W.Y., Zhai Y, Zhai J, Ren W, Wang F, et al. , Chem Eur J, 2009. **15**: p. 6116.
82. Virendra Singh, D.J., Lei Zhai, Soumen Das et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science 2011. **56**: p. 1178–1271.
83. Chae SJ, G.F., Kim KK, Kim ES, Han GH, Kim SM, et al., *Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation*. Adv Mater, 2009. **21**: p. 2328.
84. Reina A, J.X., Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, et al., *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*. Nano Lett 2008. **9**: p. 30.
85. <http://www.comsol.com/blogs/synthesizing-graphene-chemical-vapor-deposition/>.
86. Wang JJ, Z.M., Outlaw RA, Zhao X, Manos DM, Holoway BC. , *Free-standing subnanometer graphite sheets*. Appl Phys Lett 2004. **85**: p. 1265.
87. Wang JJ, Z.M., Outlaw RA, Zhao X, Manos DM, Holoway BC. , *Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*. Carbon, 2004. **42**: p. 2867.
88. Zhu M, W.J., Holoway BC, Outlaw RA, Zhao X, Hou K, et al., *A mechanism for carbon nanosheet formation*. Carbon, 2007. **45**: p. 2229.
89. <http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/CVDReactors/CVDReactors.html>.
90. Forbeaux I, T.J., Debever JM. , *Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): interface formation through conductionband electronic structure*. Phys Rev B, 1998. **58**: p. 16396.
91. Hass J, H.W., Conrad EH. , *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene*. J Phys: Condens Matter 2008. **20**: p. 323202.
92. Varchon F, F.R., Hass J, Li X, Nguyen BN, Naud C, et al. , *Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate*. Phys Rev Lett 2007. **99**: p. 126805.
93. Penuelas J, O.A., Lucot D, David C, Gierak J, Estrade-Szwarczkopt H, et al. , *Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate*. Phys Rev B 2009. **79**: p. 033408.
94. Hou Wang, X.Y., Yan Wu, et al. , *Graphene-based materials: Fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and waste gas and hydrogen storage/generation*. Advances in Colloid and Interface Science 2013. **195-196**: p. 19–40.
95. Brodie, B.C., *On the Atomic Weight of Graphite*. Proceedings of the Royal Society of London, 1859. **10**: p. 249.
96. Staudenmaier, L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure*. Ber. Deut. Chem. Ges., 1898. **31**: p. 1481.
97. Hummers Jr, W.S.O., R. E., *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society 1958. **80**: p. 1339.
98. Liang, Y.Y., et al., *Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions*. Advanced Materials, 2009. **21**: p. 1679.
99. Paredes, J.I., et al., *Graphene oxide dispersions in organic solvents*. Langmuir 2008. **24**: p. 10560-10564.

100. Szabo T, B.O., Forgo P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D, et al. , *Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides*. Chem Mater, 2006. **18**: p. 2740–9.
101. Lerf A, H.H., Forster M, Klinowski J. , *Structure of graphite oxide revisited*. J Phys Chem B 1998. **102**: p. 4477–82.
102. He H, K.J., Forster M, Lerf A. , *A new structural model for graphite oxide*. Chem Phys Lett, 1998. **287**: p. 53–6.
103. Cai W, P.R., Stadermann FJ, Park S, Shaibat MA, Ishii Y, et al. , *Synthesis and solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide*. Science 2008. **321**: p. 1815–7.
104. Gao W, A.L., Ci L, Ajayan PM. , *New insights into the structure and reduction of graphite oxide*. Nat Chem, 2009. **1**: p. 403–8.
105. Lui CH, L.L., Mak KF, Flynn GW, Heinz TF. , *Ultraflat graphen*. Nature 2009. **462**: p. 339–41.
106. Stolyarova E, R.K., Ryu S, Maultzsch J, Kim P, Brus LE, et al., *High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface*. Proc Natl Acad Sci USA, 2007. **104**: p. 9209–12.
107. Schniepp HC, L.J.-L., McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, et al., *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. J Phys Chem B, 2006. **110**: p. 8535–9.
108. Paredes JI, V.-R.S., Soli´s-Ferna´ndez P, Marti´nez-Alonso A, Tasco´n JMD. , *Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide*. Langmuir 2009. **25**: p. 5957–68.
109. Mkhoyan KA, C.A., Silcox J, Stewart DA, Eda G, Mattevi C, et al. , *Atomic and electronic structure of graphene-oxide*. Nano Lett 2009. **9**: p. 1058–63.
110. Kudin KN, O.B., Schniepp HC, Prud’homme RK, Aksay IA, Car R. , *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets*. . Nano Lett, 2007. **8**: p. 36–41.
111. Gomez-Navarro C, M.J., Sundaram RS, Chuvilin A, Kurasch S, Burghard M, et al. , *Atomic structure of reduced graphene oxide*. Nano Lett 2010. **10**: p. 1144–8.
112. Gomez-Navarro C, W.R., Bittner AM, Scolari M, Mews A, Burghard M, et al. , *Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets*. Nano Lett 2007. **7**: p. 3499–503.
113. Pandey D, R.R., Piner R., *Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets*. Surf Sci, 2008. **602**: p. 1607–13.
114. Songfeng Pei, H.-M.C., *The reduction of graphene oxide*. Carbon 2012. **50**: p. 3210–3228.
115. Stankovich S, D.D., Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. , *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. **442**: p. 282.
116. Verdejo R, B.-B.F., Rodriguez-Perez MA, de Saja JA, Lopez-Manchado MA. , *Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites*. J Mater Chem, 2008. **18**: p. 2221.
117. Gilje S, H.S., Wang M, Wang KL, Kaner RB. , *A chemical route to graphene for device applications*. Nano Lett 2007. **7**: p. 3394.
118. Titelman GI, G.V., Bron S, Khalfin RL, Cohen Y, Bianco-Peled H. , *Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide*. Carbon 2005. **43**: p. 641–9.
119. Szabo T, T.E., Illes E, Dekany I. , *Enhanced acidity and pH dependent. Surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides*. Carbon, 2006. **44**: p. 537–45.
120. Stankovich S, P.R., Chen X, Wu N, Nguyen ST, Ruoff RS., *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium4-styrenesulfonate)*. J Mater Chem, 2006. **16**: p. 155–8.
121. Stankovich S, P.R., Nguyen ST, Ruoff RS. , *Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets*. Carbon, 2006. **44**: p. 3342–7.

122. AB., K., *Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes*. Rep Prog Phys, 2001. **64**: p. 1–49.
123. Kopelevich Y, E.P., *Graphene physics in graphite*. Adv Mater, 2007. **19**: p. 4559–63.
124. Zhao J, P.S., Ren W, Gao L, Cheng H-M., *Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films*. ACS Nano 2010. **4**: p. 5245–52.
125. Becerril HA, M.J., Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y., *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors*. ACS Nano, 2008. **2**: p. 463–70.
126. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society reviews, 2010. **39**: p. 228-240.
127. Tapas Kuila, S.B., Ananta Kumar Mishra, Partha Khanra, et al., *Chemical functionalization of graphene and its applications*. Progress in Materials Science, 2012. **57**: p. 1061–1105.
128. Eda G, F.G., Chhowalla M., *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nature Nanotechnol 2008. **3**: p. 270.
129. Lee C-G, P.S., Ruoff RS, Dodabalapur A., *Integration of reduced graphene oxide into organic field-effect transistors as conducting electrodes and as a metal modification layer*. Appl Phys Lett 2009. **95**: p. 023304.
130. Athanasios B, B.D., Dimitrios Petridis, Tamas Szabo, Anna Szeri, Imre Dekany. , *Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with aliphatic amines and amino acids*. Langmuir, 2003. **19**: p. 6050.
131. Shin H-J, K.K., Benayad A, Yoon S-M, Park HK, Jung I-S, et al. , *Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance*. Adv Funct Mater 2009. **19**: p. 1987.
132. Stankovich S, D.D., Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. , *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**: p. 1558.
133. McAllister MJ, L.J.-L., Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, et al. , *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chem Mater, 2007. **19**: p. 4396.
134. Park MJ, L.J., Lee BS, Lee YW, Choi IS, Lee S. , *Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with imidazoliumbased ionic liquids: effect of anions on solubility*. Chem Mater 2006. **18**: p. 1546–51.
135. Park S, R.R., *Chemical methods for the production of graphenes*. Nat Nanotechnol, 2009. **4**: p. 217–24.
136. Dikin AK, S.S., Zimney EJ, Piner RD, Dommett GHB, Evmenenko G, et al. , *Preparation and characterization of graphene oxide paper*. Nature, 2007. **448**: p. 457–60.
137. Nethravathi C, R.J., Ravishankar N, Shivakumara C, Rajamathi M. , *Graphite oxide-intercalated anionic clay and its decomposition to graphene–inorganic material nanocomposites*. Langmuir, 2008. **24**: p. 8240–4.
138. Szabo T, S.A., Dekany I. , *Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer*. Carbon, 2005. **43**: p. 87–94.
139. Shen J, S.M., Ma H, Yan B, Li N, Hu Y, et al. , *Synthesis of hydrophilic and organophilic chemically modified graphene oxide sheets*. J Colloid Interf Sci, 2010. **351**: p. 366–70.
140. Hsiao MC, L.S., Yen MY, Liu P, Pu NW, Wang CA, et al. , *Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups*. ACS Appl Mater Interfaces, 2010. **2**: p. 3092–9.
141. Wang G, W.B., Park J, Yang J, Shen X, Yao J. , *Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method*. Carbon, 2009. **47**: p. 68–72.

142. Yang H, L.F., Shan C, Han D, Zhang Q, Niu L, et al. , *Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement*. J Mater Chem, 2009. **19**: p. 4632–8.
143. Yang H, S.C., Li F, Han D, Zhang Q, Niu L. , *Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted grapheme sheets with amine-terminated ionic liquid*. Chem Commun, 2009. **25**: p. 3880–2.
144. Xu LQ, Y.W., Neoh KG, Kang ET, Fu GD. , *Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets*. Macromolecules, 2010. **43**: p. 8336–9.
145. Pham TA, K.N., Jeong YT. , *Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles*. Syn Met 2010. **160**: p. 2028–36.
146. Kang SM, P.S., Kim D, Park SY, Ruoff RS, Lee H. , *Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide by mussel-inspired chemistry*. Adv Funct Mater 2011. **21**: p. 108–12.
147. Kuila T, K.P., Bose S, Kim NH, Ku BC, Moon B, et al. , *Preparation of water-dispersible graphene by facile surface modification of graphite oxide*. Nanotechnology, 2011. **22**: p. 305710.
148. Sun Z, K.S., Zhang Z, Lomeda JR, Tour JM. , *Soluble graphene through edge-selective functionalization*. Nano Res, 2010. **3**: p. 117–25.
149. Pham VH, C.T., Hur SH, Oh E, Kim EJ, Shin EW, et al. , *Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone*. J Mater Chem 2011. **21**: p. 3371–7.
150. Zhang DD, Z.S., Hana BH., *Inorganic–organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets*. Carbon, 2009. **47**: p. 2993–3000.
151. Niyogi S, B.E., Itkis ME, McWilliams JL, Hamon MA, Haddon RC. , *Solution properties of graphite and graphene*. J Am Chem Soc, 2006. **128**: p. 7720–1.
152. Worsley KA, R.P., Mandal SK, Niyogi S, Itkis ME, Haddon RC., *Soluble graphene derived from graphite fluoride*. ChemPhys Lett, 2007. **445**: p. 51–6.
153. Liu Z, R.J., Sun X, Dai H. , *PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs*. J Am Chem Soc, 2008. **130**: p. 10876–7.
154. Hu H, W.X., Wang J, Liu F, Zhang M, Xu C., *Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics*. Appl Surf Sci, 2011. **257**: p. 2637–42.
155. Zhuang XD, C.Y., Liu G, Li PP, Zhu CX, Kang ET, et al. , *Conjugated-polymer-functionalized graphene oxide: synthesis and nonvolatile rewritable memory effect*. Adv Mater, 2010. **22**: p. 1731–5.
156. Xu C, W.X., Wang J, Hu H, Wan L. , *Synthesis and photoelectrical properties of  $\beta$ -cyclodextrin functionalized grapheme materials with high bio-recognition capability*. Chem Phys Lett, 2010. **498**: p. 162–7.
157. Guo Y, G.S., Ren J, Zhai Y, Dong S, Wang E. , *Cyclodextrin functionalized graphene nanosheets with high supramolecular recognition capability: synthesis and host-guest inclusion for enhanced electrochemical performance*. ACS Nano 2010. **4**: p. 4001–10.
158. Salavagione HJ, G.M., Martinez G. , *Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol)*. Macromolecules, 2009. **42**: p. 6331–4.
159. Xu Y, L.Z., Zhang X, Wang Y, Tian J, Huang Y, et al. , *A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property*. Adv Mater, 2009. **21**: p. 1275–9.
160. Shen J, Y.B., Shi M, Ma H, Li N, Ye M. , *Synthesis of graphene oxide-based biocomposites through diimide-activated amidation*. J Colloid Interf Sci, 2011. **356**.
161. Hsiao MC, L.S., Yen MY, Liu P, Pu NW, Wang CA, et al. , *Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups*. ACS Appl Mater Interfaces 2010. **2**: p. 3092–9.

162. Xu X, L.Q., Lv W, Dong Y, Lin Y, Yang Q, et al., *Functionalization of graphene sheets by polyacetylene: convenient synthesis and enhanced emission*. *Macromol Chem Phys* 2011. **212**: p. 768–73.
163. Zhong X, J.J., Li S, Niu Z, Hu W, Li R. , *Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene*. *ChemCommun*, 2010. **46**: p. 7340–2.
164. Economopoulos SP, R.G., Miyata Y, Shinohara H, Tagmatarchis N. , *Exfoliation and chemical modification using microwave irradiation affording highly functionalized graphene*. *ACS Nano*, 2010. **12**: p. 7499–507.
165. Lagaly, G., *Introduction: From clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites*. *Applied Clay Science*, 1999. **15**: p. 1-9.
166. Foo KY, H.B., *Adv Colloid Interface Sci*, 2011. **162**: p. 22.
167. Foo KY, H.B., *Chem Eng J*. **156**: p. 2.
168. Chen Y, Z.Y., Wang Z, Li Y, Wang L, Ding L, et al., *Adv Colloid Interface Sci* 2011(163): p. 39.
169. Ren XM, C.C., Nagatsu M, Wang XK. , *Chem Eng J* 2011. **170**: p. 395.
170. Ang PK, C.W., Wee ATS, Loh KP. , *J Am Chem Soc* 2008. **130**: p. 14392.
171. Xu J, W.L., Zhu Y. , *Langmuir*, 2012. **28**: p. 8418.
172. A.M.L. Kraepiel, K.K., F.M.M. Morel., *J. Colloid Interface Sci*, 1999. **210**: p. 43.
173. M.H. Bradbury, B.B., *Geochim. Cosmochim. Acta* 1999. **63**: p. 325.
174. B. Bayens, M.H.B., *J. Contam. Hydrol*, 1997. **27**: p. 199.
175. J. Ikhsan, J.D.W., B.B. Johnson, M.J. Angove., *Colloids Surf. A*, 2005. **252**: p. 33.
176. S. Yariv, H.C.E., , Marcel Dekker., *Organo-Clay Complexes and Interactions*. 2002.
177. Szabo, A., et al., *Clay-aminopropylsiloxane compositions*. *Chemistry of Materials*, 1998. **10**: p. 639-645.
178. Bourlinos, A.B., et al., *Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids*. *Langmuir*, 2003. **19**: p. 6050-6055.
179. Θ.Π. Χατζηιωάννου, Μ.Α.Κ., *Ενόργανη Ανάλυση*. Εκδόσεις 2003.
180. [http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki\\_1/fasm\\_org/Chapter\\_3\\_4.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4.pdf).
181. <http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/tips/letter4/validation.html>.
182. [https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier\\_transform\\_infrared\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy).
183. Reidel D, D.-H., Konigstein JA. , *Introduction to the theory of Raman effect*. 1972.
184. Smith E. . John Wiley, S., *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 2005.
185. <http://users.teilam.gr/~etzoutzis/Raman%20spectroscopy%20and%20applications.pdf>.
186. Lewis IR, E.H.e., Marcel and Dekker., *Handbook of Raman Spectroscopy*. 2001.
187. D.A.Skoog, F.J., S.R.Crouch, , *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*. 6η Έκδοση ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ.
188. <http://www.pharmatutor.org/articles/thermogravimetry>.
189. [http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT\\_THERMAL.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_THERMAL.pdf).
190. <http://www.pemptousia.gr/2011/09/archeologiki-chimia/xrd2b-copy/>.
191. <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2011/03/xrd.html>.
192. [https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture\\_5.pdf](https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture_5.pdf).
193. Stathi, P., et al., *Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation*. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007. **316**: p. 298-309.
194. Krishnamoorthy, K., et al., *Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets*. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. **106**: p. 501-506.
195. Herrera-Alonso, M., et al. , *Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes*. . *Langmuir* 2007. **23**: p. 10644-10649.
196. Kim, F., et al. , *Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite*. *Advanced Functional Materials*, 2010. **20**: p. 2867-2873.

197. Krishnan, D., et al., *Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities*. . Nano Today 2012. **7**: p. 137-152.
198. Lagaly, G., *Introduction: From clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites*. . Applied Clay Science, 1999. **15**: p. 1-9.
199. Park, S., et al. , *Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine*. . Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**: p. 15801-15804.
200. Chen, S.Y., et al., *Fabrication and field emission property studies of multiwall carbon nanotubes*. J. Phys. D: Appl. Phys, 2004. **37**: p. 273-279.
201. Gogotsi, Y., et al., *Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes*. J. Mater. Res, 2000. **15**(2591-2594).
202. Tsoufis, T., et al., *Evaluation of first-row transition metal oxides supported on clay minerals for catalytic growth of carbon nanostructures*, in *Materials Science and Engineering B* 2008.
203. Kaniyoor, A.R., S., . , *A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene*, in *AIP Advances*. 2012.
204. Enotiadis, A., et al., *Graphene-based nafion nanocomposite membranes: Enhanced proton transport and water retention by novel organo-functionalized graphene oxide nanosheets*. Small 2013. **8**: p. 3338-3349.
205. Mohamed Abdel Salam, M.S.I.M., Magdy Y.A. Abdelaal, *Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**: p. 2582–2587.
206. Krystyna Pyrzyn´ ska, M.B., *Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2010. **362**: p. 102–109.
207. Gournis, D., et al., *Clay–Fulleropyrrolidine Nanocomposites*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(18): p. 6154-6163.