



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

# Ανάπτυξη και Μελέτη Καινοτόμων Δισδιάστατων Νανοδομών για Τεχνολογικές Εφαρμογές

Νικόλαος Α. Χαλμπές

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα, 2021

*Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ).*



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα  
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,  
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης







ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

# Ανάπτυξη και Μελέτη Καινοτόμων Δισδιάστατων Νανοδομών για Τεχνολογικές Εφαρμογές

Νικόλαος Α. Χαλμπές

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα, 2021

*Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ).*



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα  
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,  
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».*

**Ημερομηνία αίτησης του κ. Χαλμπέ Νικόλαου:** 14/12/2017

**Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:** 20/12/2017

**Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:**

Επιβλέπων

**Δημήτριος Γουρνής**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και επιβλέπων Καθηγητής.

Μέλη

**Αθανάσιος Β. Μπουρλίνος**, Αναπληρωτής Καθηγητής, του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Συνεπιβλέπων).

**Μιχαήλ Α. Καρακασίδης**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Ημερομηνία ορισμού θέματος:** 20/12/2017

*«Ανάπτυξη και Μελέτη Καινοτόμων Δισδιάστατων Νανοδομών για Τεχνολογικές Εφαρμογές».*

**ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:** 21/04/2021

- **Απόστολος Αυγερόπουλος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- **Χαράλαμπος Σταμάτης**, Καθηγητής του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών, της Σχολής Επιστημών Υγείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- **Ιωάννης Γεντεκάκης**, Καθηγητής, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης.
- **Βασίλειος Γεωργακίλας**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 16/09/2021

**Ο Πρόεδρος του Τμήματος**

**Η Γραμματέας του Τμήματος**

**Απόστολος Αυγερόπουλος**  
**Καθηγητής**

**Μαρία Κοντού**



*Στους γονείς μου, Αντώνη και Παρασκευή,  
στην αδερφή μου, Μαρία και στον γαμπρό μου, Σάββα.*

## Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	19
<b>A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>22</b>
<b>B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>27</b>
B.1 Τεχνική Langmuir – Blodgett .....	27
B.1.1 Langmuir-Blodgett/Schaefer – Σχηματισμός Μονοστρώματος .....	28
B.1.2 Επιφανειακή τάση .....	31
B.1.3 Επιφανειακή πίεση .....	32
B.1.4 Περιοχή ισοθέμων – Ελεγχόμενη εναπόθεση .....	34
B.1.5 Αυτό-οργάνωση .....	39
B.2 Δισδιάστατα (2D) Υλικά- Σημασία.....	41
B.2.1 Αλλοτροπικές δομές του άνθρακα .....	45
B.2.2 Γραφένιο–Οξείδιο του γραφενίου.....	47
B.2.3 Φυλλόμορφοι Άργιλοι.....	54
B.3 Υπεργολικές Αντιδράσεις .....	57
B.4 Ένζυμα .....	59
B.4.1 Δομή ενζύμων .....	60
B.4.2 Κατηγορίες ενζύμων .....	62
B.4.3 Πλεονεκτήματα ενζύμων .....	62
B.4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την ενζυμική δράση .....	63
B.4.4.1 Η θερμοκρασία .....	63
B.4.4.2 Το pH.....	63
B.4.4.3 Η συγκέντρωση του υποστρώματος.....	64



B.4.4.4 Η συγκέντρωση του ενζύμου.....	64
B.4.5 Κυτόχρωμα c .....	64
B.4.5.1 Πλεονεκτηματα .....	65
B.5 Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	66
B.5.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) .....	66
B.5.2. Ανακλαστικότητα ακτίνων –X (XRR) .....	67
B.5.3 Αποσβεννύμενη ολική ανάκλαση (ATR).....	67
B.5.4 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FTIR).....	68
B.5.5 Φασματοσκοπία Raman .....	70
B.5.6 Ποροσιμετρία προσρόφησης – εκρόφησης N <sub>2</sub> .....	72
B.5.7 Φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (UV–vis).....	75
B.5.8 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS) .....	76
B.5.9. Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA – TGA).....	77
B.5.10 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) .....	80
B.5.11 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	82
B.5.12 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	84
<b>Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>87</b>
Γ.1 Χημικά αντιδραστήρια .....	87
Γ.2 Σχηματισμός υβριδικών μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών .....	90
Γ.2.1 Άργιλοι .....	90
Γ.2.2 Τασιενεργή Ένωση .....	91
Γ.2.3 Στερεά Υποστρώματα.....	91

Γ.2.4 Χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος μέσω της 1,3 αντίδρασης διπολικής κυκλοπροσθήκης.....	91
Γ.2.5 Σύνθεση υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου αργίλου: Ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–DODA .....	92
Γ.2.6 Σύνθεση υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου αργίλου με τροποποιημένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με υδροξυλομάδες: Ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH. ....	93
Γ.3 Σύνθεση οργανικών-ανόργανων υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών .....	95
Γ.3.1 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου .....	95
Γ.3.2 Τασιενεργή Ένωση .....	96
Γ.3.3 Σύνθεση υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου οξειδίου του γραφενίου: Ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής ODA–GO–Cytochrome c .....	96
Γ.3.4 Ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου GO–Cytochrome c .....	97
Γ.3.5 Ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου GO–Cytochrome c–EDC/NHS .....	98
Γ.3.6 Ανάπτυξη πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου αργίλου DODA–Clay–Cytochrome c .....	99
Γ.4 Σύνθεση γραφίτη και λήψη γραφενίου και αγώγιμων μελανιών .....	100
Γ.4.1 Σύνθεση γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας .....	101
Γ.4.2 Χρησιμοποίηση του υψηλής κρυσταλλικότητας γραφίτη για λήψη γραφενίου και αγώγιμων μελανιών .....	102
Γ.5 Υπεργολικές Αντιδράσεις.....	103
Γ.5.1 Υπεργολικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το ατμίζον νιτρικό οξύ (100% fuming nitric acid).....	104

Γ.5.1.1 Υπεργολικό ζεύγος γαντιών νιτριλίου/ατμίζον $\text{HNO}_3$ .....	104
Γ.5.1.2 Υπεργολικό ζεύγος αντιδραστηρίου T Girard/ατμίζον $\text{HNO}_3$ .....	104
Γ.5.1.3 Υπεργολικό ζεύγος ανιλίνης/ατμίζον $\text{HNO}_3$ .....	105
Γ.5.1.4 Υπεργολικό ζεύγος κυκλοπενταδιενύλιο του λιθίου /ατμίζον $\text{HNO}_3$ .....	106
Γ.5.1.5 Υπεργολικό ζεύγος φουρφουριλικής αλκοόλης /ατμίζον $\text{HNO}_3$ .....	107
Γ.5.1.6 Υπεργολικές αντιδράσεις ως μέθοδος σύνθεσης δισδιάστατων φυλλιδίων άνθρακα από αγώγιμα πολυμερή .....	108
Γ.5.2 Υπεργολικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του νατρίου, $\text{Na}_2\text{O}_2$ (πηγή συμπυκνωμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου, $\text{H}_2\text{O}_2$ )....	110
Γ.5.2.1 Υπεργολικό ζεύγος κόκκων καφέ/ υπεροξείδιο του νατρίου .....	110
Γ.5.2.2 Υπεργολικό ζεύγος φουλερενίων/ υπεροξείδιο του νατρίου .....	110
Γ.5.3 Υπεργολικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το υγρό βρώμιο ( $\text{Br}_2$ ).....	112
Γ.5.3.1 Υπεργολικό ζεύγος φερροκενίου/υγρό βρώμιο .....	112
Γ.6 Πειραματικές διατάξεις των οργάνων χαρακτηρισμού και προετοιμασία δειγμάτων.....	113
Γ.6.1 Συσκευή Langmuir – Blodgett .....	114
Γ.6.2 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) .....	117
Γ.6.3 Ανακλαστικότητα ακτίνων –X (XRR) .....	117
Γ.6.4 Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR).....	117
Γ.6.5 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FTIR) .....	117
Γ.6.6 Φασματοσκοπία Raman .....	118
Γ.6.7 Φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (UV–vis) .....	118
Γ.6.8 Ποροσιμετρία προσρόφησης-εκρόφησης $\text{N}_2$ .....	119

Γ.6.9 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS).....	119
Γ.6.10 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA–TGA) .....	119
Γ.6.11 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	120
Γ.6.12 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	121
Γ.6.13 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	121
<b>Δ. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>122</b>
Δ.1 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των SWCNTs- <i>f</i> -OH.....	122
Δ.1.1 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου .....	122
Δ.1.2 Φασματοσκοπία Raman .....	123
Δ.1.3 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA–TGA) .....	125
Δ.2 π–A ισόθερμες των φυλλόμορφων υμενίων Langmuir .....	126
Δ.2.1 Μελέτη π–A ισόθερμων φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων αργίλου .....	126
Δ.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων.....	128
Δ.3.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών υμενίων αργίλου, DODA–clay .....	128
Δ.3.2 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων DODA–clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH .....	130
Δ.3.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών υμενίων, DODA–clay–DODA .....	132
Δ.4 Μελέτη υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών.....	133
Δ.4.1 Ανακλαστικότητα ακτίνων –X (XRR) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής οργανόφιλου αργίλου, DODA–clay–DODA .....	134
Δ.4.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων –X (XRR) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής, DODA–clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH .....	135

Δ.4.3 Φασματοσκοπία Raman της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής, DODA-clay-SWCNTs-f-OH.....	136
Δ.4.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής, DODA-clay-SWCNTs-f-OH .....	137
Δ.5 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων.....	139
Δ.5.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών υμενίων οξειδίου του γραφενίου, ODA-GO.....	139
Δ.5.2 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων ODA-GO-Cytochrome c.....	142
Δ.5.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων GO-Cytochrome c.....	144
Δ.6 π-A ισόθερμες των φυλλόμορφων υμενίων Langmuir .....	146
Δ.6.1 Μελέτη π-A ισόθερμων φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων οξειδίου του γραφενίου.....	146
Δ.7 Μελέτη δομικών χαρακτηριστικών υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών .....	147
Δ.7.1 Ανακλαστικότητα ακτίνων -X (XRR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών, ODA-GO-Cytochrome c και GO-Cytochrome c.....	148
Δ.7.4 Φασματοσκοπία Raman των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών.....	149
Δ.7.5 Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών.....	151
Δ.7.6 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X (XPS) .....	152
Δ.8 Εφαρμογές της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO-Cytochrome c ....	154
Δ.8.1 Πρωτόκολλα βιοκαταλυτικών μετρήσεων .....	155
Δ.8.1.1 Ενζυμική σταθερότητα.....	155

Δ.8.1.2 Αποχρωματισμός βαφών μέσω της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c .....	155
Δ.8.2 Επίδραση του αριθμού των υμενίων στη δραστηριότητα της υπερδομής .....	156
Δ.8.3 Σταθερότητα της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c .....	157
Δ.8.4 Επαναχρησιμοποίηση της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c .....	159
Δ.8.5 Αποχρωματισμός (%) του χλωριδίου της πινακυανόλης μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών GO–Cytochrome c .....	160
Δ.9 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων.....	161
Δ.9.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων της νανοδομής, DODA–Clay–Cytochrome c .....	161
Δ.10 Μελέτη υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών.....	163
Δ.10.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών DODA–clay–DODA και DODA–Clay–Cytochrome c .....	163
Δ.10.2 Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών, DODA–clay–DODA και DODA–Clay–Cytochrome c .....	164
Δ.10.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–Cytochrome c .....	165
Δ.11 Μελέτη δομικών χαρακτηριστικών του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας ..	167
Δ.11.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) και φασματοσκοπία μ–Raman.....	167
Δ.11.2 Θερμική ανάλυση (DTA–TGA).....	169
Δ.11.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X .....	170
Δ.11.4 Μορφολογικά χαρακτηριστικά του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας.....	171

Δ.11.4.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	171
Δ.11.4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	173
Δ.12 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των υπερβολικών ζευγών στα οποία χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το ατμίζον νιτρικό οξύ, 100% HNO <sub>3</sub> .....	174
Δ.12.1 Υπερβολικό ζεύγος γαντιών νιτριλίου / 100% HNO <sub>3</sub> .....	174
Δ.12.1.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) και φασματοσκοπία Raman .....	174
Δ.12.1.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS).....	175
Δ.12.1.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	176
Δ.12.2. Υπερβολικό ζεύγος αντιδραστήριο Girard T / 100% HNO <sub>3</sub> .....	177
Δ.12.2.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	177
Δ.12.2.2 Φάσματα φωταύγειας .....	178
Δ.12.3 Υπερβολικού ζεύγος κυκλοπενταδιενύλιο του λιθίου/ 100% HNO <sub>3</sub> .....	179
Δ.12.3.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και φασματοσκοπία Raman.....	179
Δ.12.3.2 Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης .....	180
Δ.12.3.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X.....	181
Δ.12.3.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	182
Δ.12.3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	183
Δ.12.4 Υπερβολικό ζεύγος φερροκενίου και κοβαλτοκενίου / 100% HNO <sub>3</sub> .....	184
Δ.12.4.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) και φασματοσκοπία Raman.....	184
Δ.12.4.2 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	186
Δ.12.4.3 Μαγνητικές μετρήσεις – Καμπύλες μαγνητισμού .....	187

Δ.12.5 Υπεργολικό ζεύγος φουρφουριλικής αλκοόλης / 100% HNO <sub>3</sub> .....	189
Δ.12.5.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman.....	189
Δ.12.5.2 Φασματοσκοπία UV-vis και υπερύθρου.....	190
Δ.12.5.3 Φασματοσκοπία XPS .....	191
Δ.12.5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	192
Δ.12.5.5 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM) .....	194
Δ.12.6 Υπεργολικό ζεύγος πολυανιλίνης / 100% HNO <sub>3</sub> .....	195
Δ.12.6.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman.....	195
Δ.12.6.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X .....	197
Δ.12.6.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης.....	198
Δ.12.6.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	199
Δ.13 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των υπερβολικών ζευγών στα οποία χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του νατρίου, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (πηγή συμπυκνωμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	205
Δ.13.1 Υπεργολικό ζεύγος κόκκων καφέ/υπεροξείδιο του νατρίου, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	205
Δ.13.1.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman.....	205
Δ.13.1.2 Ισόθερμες άζωτου (N <sub>2</sub> ) προσρόφησης – εκρόφησης .....	206
Δ.13.1.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	207
Δ.13.2 Υπεργολικό ζεύγος C <sub>60</sub> /Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	208
Δ.13.2.1 Φάσματα αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης και θερμικής ανάλυσης	208
Δ.13.2.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X .....	210



Δ.13.2.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	211
Δ.14 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των υπερβολικών ζευγών στα οποία χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το υγρό βρώμιο (Br <sub>2</sub> ). .....	212
Δ.14.1 Υπερβολικό ζεύγος φερροκενίου/ υγρό βρώμιο.....	212
Δ.14.1.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman.....	212
Δ.14.1.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X (XPS) .....	213
Δ.14.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	214
Δ.14.1.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	217
Δ.14.1.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X της χημικά τροποποιημένης νανοδομής άνθρακα .....	218
Δ.14.1.6 Φάσματα φωταύγειας χημικά τροποποιημένης νανοδομής άνθρακα.....	219
Δ.15 Εφαρμογές νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν μέσω των υπερβολικών αντιδράσεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο το ατμίζον νιτρικό οξύ (100 % HNO <sub>3</sub> ).....	221
Δ.15.1 Υπερβολικό ζεύγος των γαντιών νιτριλίου / 100% HNO <sub>3</sub> : Προσρόφιση εξασθενών ιόντων χρωμίου από υδατικά διαλύματα.....	221
Δ.15.2 Υπερβολικό ζεύγος των γαντιών νιτριλίου / 100% HNO <sub>3</sub> : Θερμαντική διάταξη (Heating Stove) προς σχηματισμό γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα .....	222
Δ.15.2.1 Περίθλαση ακτίνων -X .....	224
Δ.15.2.2 Φάσματα αποσβεγνύμενης ολικής ανάκλασης (ATR-IR), Raman και UV-vis .....	224
Δ.15.2.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	225
Δ.15.3 Υπερβολικό ζεύγος ανιλίνης / 100% HNO <sub>3</sub> :Αποχρωματισμός υδατικών διαλυμάτων από οργανικές βαφές .....	227
Δ.15.4 Υπερβολικό ζεύγος φουρφουριλικής αλκοόλης / 100% HNO <sub>3</sub> : Μετατροπή θερμότητας σε ωφέλιμο έργο.....	228

Δ.15.5 Υπεργολικό ζεύγος πολυανιλίνης / 100% HNO <sub>3</sub> : Λήψη μονοστρωματικών φυλλιδίων.....	231
Δ.15.6 Υπεργολικό ζεύγος πολυθεοφαινίου / 100% HNO <sub>3</sub> : Φωταυγές πολυμερικό νανοσύνθετο υλικό.....	232
Δ.16 Εφαρμογές νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν μέσω των υπερβολικών αντιδράσεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο το υπεροξειδίο του νατρίου, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (πηγή συμπυκνωμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). .....	233
Δ.16.1 Υπεργολικό ζεύγος κόκκων καφέ/ Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Προσροφητικό υλικό ηλιακής ενέργειας .....	233
Δ.16.2 Υπεργολικό ζεύγος κόκκων καφέ/ Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Χρήση σε θερμοφωτοβολταϊκά πάνελ - Παραγωγή ωφέλιμου έργου .....	235
<b>Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....</b>	<b>237</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>243</b>
<b>Περίληψη .....</b>	<b>267</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>269</b>
<b>ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ .....</b>	<b>271</b>
<b>ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ .....</b>	<b>278</b>
<b>ΤΙΜΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ .....</b>	<b>281</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>282</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....</b>	<b>299</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....</b>	<b>300</b>

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα από το Δεκέμβριο του 2017 ως τον Ιούνιο του 2021, έχοντας λάβει πλήρη υποτροφία από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα τον επιβλέπων μου, Καθηγητή του ΤΜΕΥ κ. *Δημήτριο Γουρνή*, του οποίου ο ενθουσιασμός και η επιμονή για την έρευνα αποτελεί για μένα πηγή έμπνευσης. Οι σχέσεις που αναπτύχθηκαν κατά την διάρκεια των ετών, ξεφεύγουν από την τυπική σχέση καθηγητή-φοιτητή. Είμαι πραγματικά πολύ περήφανος και ευγνώμων που είχα την τύχη να γνωρίσω και να συνεργαστώ με έναν τέτοιο άνθρωπο. Όταν δεν έβγαινε τίποτα και σας είχα κουράσει με τις ερωτήσεις μου, εσείς ήσασταν αυτός που πάντα μου λέγατε «συνέχισε θα τα καταφέρεις». Ε λοιπόν κύριε, τα κατάφερα!!! Επίσης, είμαι πολύ χαρούμενος και ταυτόχρονα περήφανος που μπόρεσα να τηρήσω την υπόσχεση που σας έδωσα τον Φεβρουάριο του 2018 (ευτυχώς δεν είπατε μεγαλύτερο αριθμό, εσείς θα καταλάβατε τι εννοώ)!! Δεν θα το κατάφερα όμως χωρίς την αμέριστη στήριξη σας. Ήσασταν πάντα δίπλα μου σε ότι δυσκολίες αντιμετώπισα και σας ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου. Όσα χρόνια και αν περάσουν δεν θα ξεχάσω ΠΟΤΕ, ποιος μου έδωσε την ευκαρία να ασχοληθώ με την επιστήμη και από πού ξεκίνησα!! Οι επιστημονικοί μας δρόμοι μπορεί να χωρίσουν στο μέλλον για κάποιο χρονικό διάστημα, αλλά η κοινή μας αφετηρία δεν πρόκειται να αλλάξει. Επίσης, η επίβλεψη σας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, η σχεδίαση των πειραμάτων, η επιστημονική καθοδήγηση καθώς και οι συμβουλές που μου παρείχατε ήταν καθοριστικής σημασίας για την επιτυχή υλοποίηση της παρούσας διατριβής. Έμαθα πολλά πράγματα μέσα από εσάς και πλέον μπορώ να πω ότι σας θεωρώ *οικογένειά* μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω από καρδιάς, στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Αθανάσιο Β. Μπουρλίνο. Συνεργάστηκα μαζί του για πάνω από 4 έτη και αυτή η εμπειρία ήταν μοναδική. Θανάση, «αφεντικό μου» σε ευχαριστώ για τις πολύτιμες συμβουλές σου, για τα πειράματα μας, για τον χρόνο σου, τις πολύωρες συζητήσεις μας και για όσα πράγματα, μου έμαθες. Ήταν πραγματικά τιμή για μένα, που δούλεψα μαζί σου, με έναν τόσο υπέροχο άνθρωπο και επιστήμονα!! Είσαι από τους πιο απίστευτους και

πιο καλούς ανθρώπους που έχω γνωρίσει. Ευχαριστώ για την αμέριστη στήριξη σου!!! Ελπίζω και εύχομαι να φανώ αντάξιος των προσδοκιών σου.

Θέλω να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή του ΤΜΕΥ κ. Μιχαήλ Καρακασίδη για τις πολύτιμες συμβουλές του, την άψογη συνεργασία μας, τις θεωρητικές του και εμπειρικές του γνώσεις, τις μετρήσεις Raman, καθώς και για όλη την υποστήριξη του για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Μέσα από την συνεργασία μας, μού μεταφέρατε πολλές γνώσεις σχετικά με τα μεσοπορώδη υλικά και όχι μόνο, ειλικρινά σας ευχαριστώ για όλα.

Θέλω να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή και πρόεδρο του ΤΜΕΥ κ. Απόστολο Αυγερόπουλο για την άψογη συνεργασία μας, τις μετρήσεις TEM καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές του. Μέσα από τις συζητήσεις μας, έμαθα πολλά ενδιαφέροντα πράγματα που άπτονται σε ποικίλα ερευνητικά πεδία. Σας ευχαριστώ θερμά, γιατί ήσασταν πάντα πρόθυμος και διαθέσιμος οποιαδήποτε στιγμή χρειάστηκα την βοήθεια σας.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στον Καθηγητή κ. Χαράλαμπο Σταμάτη του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την πολύ εποικοδομητική συνεργασία μας, την αμέριστη στήριξη του καθώς και για όλες τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριό του.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών κ. Βασίλειο Γεωργακίλα και τον καθηγητή του Τμήματος κ. Ιωάννη Γεντεκάκη, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης για την άψογη συνεργασία μας καθώς και για τη συμμετοχή τους στην επταμελή εξεταστική επιστροπή της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Επίσης, οφείλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους: Δρ. Κων/νο Σπύρου για τις μετρήσεις XPS, Δρ. Δημήτρη Μοσχόβα για τις μετρήσεις SEM, Δρ. Κων/νο Βασιλόπουλο για τις μετρήσεις ATR και τις Δρ. Παναγιώτα Ζυγούρη και Μαρία Μπαϊκούση για τις μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου. Ευχαριστώ θερμά, τον Δρ. Αντώνιο Κουλουμπή και την Δρ. Γεωργία Πότση για την άψογη συνεργασία μας για όλες τις συζητήσεις μας, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε συμβουλευτικό επίπεδο, καθ' όλη τη διάρκεια της υλοποίησης της παρούσας διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ την Δρ. Βάσω-Μιχαέλα Πατήλα, την υποψήφια διδάκτωρ Ρένια Φωτιάδου και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Χριστίνα Αλατζόγλου για όλες τις μετρήσεις που διεξήγαγαν στο εργαστήριο του κ. Σταμάτη. Ευχαριστώ, επίσης τον Δρ. Αριστείδη

Μπακανδρίτσο και τον Δρ. Ιωσήφ Ταντή για τις μετρήσεις TEM που πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Palacky στην Τσεχία.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά το μέλος ΕΕΔΙΠ, του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, την κ. Σουζάννα Παππά για την τεχνική και εργαστηριακή υποστήριξη, τους συναδέλφους και συγχρόνως πολύ καλούς μου φίλους από το εργαστήριο, μερικούς από τους οποίους έχουν αναφερθεί ήδη για την επιστημονική τους συμβολή: Γιώργο, Χριστίνα, Αναστασία, Κώστα, Γεωργία, Μαρία, Γιούλη, Θεοδόση, Λένα, Κώστα, Βικτώρια, Σέβη και Νίκη.

Το διδακτορικό δε θα ήταν τόσο ευχάριστο ταξίδι, αν δεν είχα τους πολύ καλούς φίλους και συμπαραστάτες Ανδρέα Καρύδη, Δημήτρη Μοσχόβα, Γιώργο Ασημακόπουλο, Κώστα Κόκκα, Χριστίνα Γιώτη, Αντώνη Κουλουμπή, Γεωργία Πότση, Αναστασία, Πέπυ. Επίσης, τον Λάζαρο, την Κατερίνα, το Νίκο και το Χρήστο.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου, Αντώνη και Παρασκευή, στην αδερφή μου Μαρία και στον γαμπρό μου Σάββα για την ηθική και υλική υποστήριξη, την αγάπη και την εμπιστοσύνη που επέδειξαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου δείχνετε, για την υπομονή σας και για την στήριξη σας. Η δύναμη που αντλώ από εσάς, αν και βρίσκομαι χιλιόμετρα αρκετά μακριά είναι απεριόριστη!!!!

*Ιωάννινα 2021*

*Νικόλαος Α. Χαλμπές*

## A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολλοί τομείς της σύγχρονης επιστημονικής έρευνας, που ασχολούνται με τη χημεία, την ενέργεια, την ιατρική κ.α. βασίζονται στη νανοτεχνολογία για τη σύνθεση και την ανάπτυξη νανοϋλικών (υλικά με πολύ μικρές διαστάσεις σε σχέση με τα συμβατικά υλικά του μακρόκοσμου) και νανοδιατάξεων για τις πιο εξειδικευμένες ιδιότητες. Οι επιστημονικές και οι τεχνολογικές ανακαλύψεις σε διάφορους τομείς απαιτούν το σχεδιασμό και την ανάπτυξη καινοτόμων υλικών, καθώς πολλά από τα υπάρχοντα υλικά μπορεί να μην ικανοποιούν όλες τις θεμελιώδεις απαιτήσεις της ανθρωπότητας. Το γεγονός αυτό ενθάρρυνε τους ερευνητές να αναπτύξουν υβριδικά υλικά, τα οποία μπορούν να παρουσιάζουν ιδιότητες ανώτερες από αυτές των επιμέρους συστατικών τους. Όπως και σε άλλους ερευνητικούς τομείς, οι εξελίξεις στον τομέα των υβριδικών υλικών έχουν εμπνευστεί από ποικίλες φυσικές δομές που παρατηρούνται στο βιολογικό κόσμο, όπως το οστό (συνδυασμός οργανικού και ανόργανων συστατικών). Τα υβριδικά υλικά σχηματίζονται συνήθως συνδυάζοντας οργανικές και ανόργανες ουσίες όπως στην περίπτωση των παραπάνω φυσικών υλικών. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, συνδυασμοί διαφορετικών τύπων πολυμερών, νανοϋλικών καθώς και και αλλοτρόπων μορφών του άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες και το γραφένιο έχουν επίσης συμπεριληφθεί στον ευρύ τομέα των σύνθετων υβριδικών υλικών. Η δυνατότητα διατήρησης της τάξης των δομικών στοιχείων των υβριδικών υλικών στη νανοκλίμακα και στη μεσοκλίμακα σε συνδυασμό με τα προκύπτοντα μορφολογικά χαρακτηριστικά καθορίζουν τις λειτουργικές τους ιδιότητες, οι οποίες δύναται να τροποποιηθούν αξιοποιώντας την αναστρέψιμη και προσαρμοστική φύση των ομοιοπολικών (ή μη) αλληλεπιδράσεων.

Η δυνατότητα σύνθεσης οργανικών, ανόργανων ή οργανικών-ανόργανων μορίων, σχεδόν χωρίς περιορισμούς, με την επιθυμητή δομή και λειτουργικότητα, σε συνδυασμό με την τεχνολογία εναπόθεσης λεπτών υμενίων και την τεχνική της αυτο-οργάνωσης ή αυτοδιάταξης (self-assembly), επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρικών, οπτικών και βιολογικά ενεργών υλικών και διατάξεων στην κλίμακα των νανομέτρων. Η επιφανειακή φύση των δισδιάστατων υλικών δίνει τη δυνατότητα να προσαρμοστούν οι ιδιότητες τους από κάποιες επιφανειακές επεξεργασίες, όπως είναι η χημική τροποποίηση (chemical functionalization). Επιπρόσθετα, τα 2D υλικά δύναται να αποφυλλοποιούνται σε διάφορους διαλύτες (αιωρήματα μικρών

νανοφυλλιδίων). Άλλωστε, το γραφένιο με τη χημεία του, άνοιξε δρόμους διερεύνησης και προσπάθειες αναζήτησης νέων νανοδομημένων υλικών.

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η σύνθεση καινοτόμων δισδιάστατων νανοδομών μέσω bottom-up τεχνικών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η Langmuir – Schaefer (LS) τεχνική σε συνδυασμό με την αυτό-οργάνωση αλλά και οι υπερβολικές αντιδράσεις για πρώτη φορά για τη σύνθεση νανοϋλικών του άνθρακα. Όλες οι παραγόμενες νανοδομές μελετήθηκαν πλήρως, τόσο δομικά όσο και μορφολογικά, με ένα συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού (XRD, XRR, FTIR, ATR, Raman, XPS, DTA/TG, SEM, AFM, TEM κ.ά.)

Η παρούσα διατριβή διαρθρώνεται σε τέσσερις βασικές ενότητες: το θεωρητικό μέρος, το πειραματικό, το οποίο περιλαμβάνει τα υλικά και τις μεθόδους σύνθεσης των νανοϋλικών, μια εκτενής συζήτηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων και τέλος τα συμπεράσματα και τις προοπτικές της διδακτορικής διατριβής.

Στην πρώτη ενότητα (θεωρητικό μέρος) επιχειρείται η θεωρητική προσέγγιση του θέματος μέσα από μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση. Αρχικά, αναπτύσσεται η θεωρία που διέπει την τεχνική Langmuir – Blodgett ταυτόχρονα με τις πιθανές παραλλαγές της (Langmuir – Schaefer). Στη συνέχεια στο κεφάλαιο B2, αναπτύσσεται η σημασία που κατέχουν στον νανο-κόσμο τα δισδιάστατα υλικά παράλληλα με την κατηγοριοποίηση τους. Ακολούθως, παρουσιάζονται θεωρητικά πεπραγμένα των κύριων δισδιάστατων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή (οξειδίο του γραφενίου, φυλλόμορφοι άργιλοι) καθώς και οι αντιδράσεις που δύναται να πραγματοποιηθούν στην επιφάνεια των φυλλιδίων. Στο κεφάλαιο B3 επιχειρείται μία θεωρητική προσέγγιση των υπερβολικών αντιδράσεων που περιλαμβάνει τις βασικές έννοιες καθώς και τον τρόπο που αυτές δύναται να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση νανοδομημένων ανθρακικών υλικών. Τέλος, το θεωρητικό μέρος κλείνει με την εισαγωγή στις βασικές αρχές όλων των τεχνικών χαρακτηρισμού (Κεφάλαιο B5) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Στο πειραματικό μέρος (Κεφάλαιο Γ) αναφέρεται το σύνολο των υλικών καθώς και οι μέθοδοι σύνθεσης όλων των νανοδομών που αναπτύχθηκαν. Αρχικά, παρουσιάζονται οι πολυστρωματικές και μονοστρωματικές υπερδομές που αναπτύχθηκαν μέσω της Langmuir – Schaefer τεχνικής. Στο κεφάλαιο Γ2, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μίας καινοτόμου υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής αποτελούμενη από φυλλόμορφο άργιλο και χημικά τροποποιημένων

νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. Οι νανοσωλήνες άνθρακα περιείχαν στα άκρα τους, δραστικές ομάδες υδροξυλίων, οι οποίες αναπτύχθηκαν με την 1,3 αντίδραση διπολικής κυκλοπροσθήκης. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα υβριδικά μονοστρωματικά και πολυστρωματικά υμένια χρησιμοποιώντας φυλλόμορφα υλικά ως μήτρα, όπως το οξειδίο του γραφενίου και η φυλλόμορφος άργιλος σε συνδυασμό με απλές τασιενεργές ενώσεις. Τα εντεθειμένα μόρια στον ενδοστρωματικό χώρο των νανοδομών ήταν τα πρωτεϊνικά μόρια του κυτοχρώματος c (κυτόχρωμα c). Η παρουσία των τασιενεργών ενώσεων αποδείχθηκε ότι παίζει καταλυτικό ρόλο στις βιοκαταλυτικές εφαρμογές των παραγόμενων νανοδομών. Επιπρόσθετα, στα κεφάλαια Γ.4 και Γ.5 περιγράφονται το σύνολο των νανοϋλικών που αναπτύχθηκαν μέσω των υπεργολικών αντιδράσεων. Οι πειραματικές διατάξεις των οργάνων χαρακτηρισμού καθώς και η προετοιμασία των δειγμάτων, περιγράφονται στο τελευταίο μέρος της ενότητας (Κεφάλαιο Γ.6).

Στην επόμενη ενότητα (Αποτελέσματα – Συζήτηση), παρατίθενται τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού των νανοϋλικών που αναπτύχθηκαν. Αρχικά, παρουσιάζονται οι δομικοί χαρακτηρισμοί των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (Κεφάλαιο Δ.1.) Στη συνέχεια παρουσιάζεται το σύνολο των αποτελεσμάτων των υβριδικών μονοστρωματικών και πολυστρωματικών νανοδομών που αναπτύχθηκαν, οι οποίες προκύπτουν από την αλληλεπίδραση δισδιάστατων ανόργανων νανοδομών με αλλοτροπικές δομές του άνθρακα (Κεφάλαια Δ2 ως Δ4), καθώς και με βιολογικά μόρια που μπορούν να δράσουν ως ομάδες υποστύλωσης διατηρώντας έτσι σταθερό τον ενδοστρωματικό χώρο ανάμεσα στα φύλλα και προσδίδοντας ενδιαφέρουσες ιδιότητες στην τελικώς σχηματιζόμενη νανοδομή (Κεφάλαια Δ5 ως Δ.10). Ειδικότερα, στο κεφάλαιο Δ.8 παρατίθεται η μελέτη των βιοκαταλυτικών χαρακτηριστικών των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών. Η τεχνική Langmuir – Blodgett δεν αποτελεί απλά ένα μέσο παραγωγής μονοστρωματικών (ή πολυστρωματικών) χαμηλοδιάστατων υμενίων αλλά θα μπορούσε να θεωρηθεί το μεταίχμιο για τη δημιουργία πολύπλοκων 3D συστημάτων πολύ-λειτουργικών υλικών.

Στα επόμενα κεφάλαια (Δ11 ως Δ.14) παρατίθενται τα αποτελέσματα των νανοδομών άνθρακα, οι οποίες ελήφθησαν μέσω των υπεργολικών αντιδράσεων (κατηγοριοποίηση ως προς το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε). Ο άνθρακας αποτελεί ίσως το πιο ενδιαφέρον στοιχείο του περιοδικού πίνακα λόγω της ποικιλίας των μορφών και των μαγνητικών ιδιοτήτων του καθώς και εξαιτίας της δυνατότητας



να συμμετέχει σε πολυάριθμες αντιδράσεις. Ωστόσο, ο άνθρακας λαμβάνεται από διαδικασίες, οι οποίες καταναλώνουν ενέργεια και συνήθως απαιτούν τη θέρμανση μίας οργανικής πρόδρομης ένωσης σε υψηλή θερμοκρασία για ποικίλες χρονικές περιόδους. Από αυτή την άποψη, η ανάπτυξη συνθετικών μεθόδων γρήγορων και αυθόρμητων με έκλυση ενέργειας (π.χ. εξώθερμες) σε συνθήκες περιβάλλοντος θα είχε μεγάλη αξία στη σύνθεση νανοϋλικών άνθρακα. Η αυθόρμητη και γρήγορη σύνθεση μιας ποικιλίας νανοδομημένων υλικών άνθρακα παρουσιάζει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον. Οι υπεργολικές αντιδράσεις αποτελούν ένα νέο εργαλείο σύνθεσης για την ταχεία και αυθόρμητη παρασκευή μιας μεγάλης ποικιλίας νανοϋλικών άνθρακα σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Στις επόμενες ενότητες Δ.15 και Δ.16 παρατίθενται οι εφαρμογές του συνόλου των παραγόμενων λειτουργικών νανοϋλικών άνθρακα (κατηγοριοποίηση ως προς το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε), τα οποία αναπτύχθηκαν μέσω των υπεργολικών αντιδράσεων για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία όπως στην αφαίρεση αποβλήτων, στην προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου και στον αποχρωματισμό οργανικών βαφών.

Στην τελευταία ενότητα (Συμπεράσματα – Προοπτικές) αναπτύσσονται τα κύρια συμπεράσματα του συνόλου των αποτελεσμάτων της διδακτορικής διατριβής, ενώ παράλληλα αναφέρονται οι προοπτικές της παρούσας εργασίας.

---

\* Η συγγραφή της παρούσας διδακτορικής διατριβής βασίστηκε στις κάτωθι δημοσιεύσεις:

**1. Chalmpes, N.;** Kouloumpis, A.; Zygouri, P.; Karouta, N.; Spyrou, K.; Stathi, P.; Tsoufis, T.; Georgakilas, V.; Gournis, D.; Rudolf, P., Layer-by-Layer Assembly of Clay–Carbon Nanotube Hybrid Superstructures. *ACS Omega* **2019**, 4, (19), 18100-18107.

**2. Chalmpes, N.;** Patila, M.; Spyrou, K.; Alatzoglou Ch.; Kouloumpis, A.; Karakassides, M. A.; Bourlinos, A.B.; Stamatis, H.; Gournis D. Decrypting the Surfactant Role in the Development of Hybrid Multilayered Nanoarchitectures of Graphene/Cytochrome c via Langmuir–Schaefer Method: Application in Bio-Catalytic Processes (under submission in *ACS Applied Materials and Interfaces*)

**3. Chalmpes, N.;** Asimakopoulos, G.; Spyrou, K.; Vasilopoulos, K. C.; Bourlinos, A. B.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Functional Carbon Materials Derived through Hypergolic Reactions at Ambient Conditions. *Nanomaterials* **2020**, 10, (3), 566.

- 4. Chalmpes, N.;** Bourlinos, A. B.; Šedajová, V.; Kupka, V.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Hypergolic Materials Synthesis through Reaction of Fuming Nitric Acid with Certain Cyclopentadienyl Compounds. *C* **2020**, 6, (4), 61.
- 5. Chalmpes, N.;** Spyrou, K.; Bourlinos, A. B.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Synthesis of Highly Crystalline Graphite from Spontaneous Ignition of In Situ Derived Acetylene and Chlorine at Ambient Conditions. *Molecules* **2020**, 25, (2), 297.
- 6. Chalmpes, N.;** Spyrou, K.; Vasilopoulos, K. C.; Bourlinos, A. B.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Gioti, C.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Hypergolics in Carbon Nanomaterials Synthesis: New Paradigms and Perspectives. *Molecules* **2020**, 25, (9), 2207.
- 7. Chalmpes, N.;** Tantis, I.; Bakandritsos, A.; Bourlinos, A. B.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Rapid Carbon Formation from Spontaneous Reaction of Ferrocene and Liquid Bromine at Ambient Conditions. *Nanomaterials* **2020**, 10, (8), 1564.
- 8. Chalmpes, N.;** Bourlinos, A. B.; Talande, S.; Bakandritsos, A.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Nanocarbon from Rocket Fuel Waste: The Case of Furfuryl Alcohol-Fuming Nitric Acid Hypergolic Pair. *Nanomaterials* **2021**, 11, (1), 1.
- 9. Chalmpes, N.;** Moschovas, D.; Tantis, I.; Bourlinos, A. B.; Bakandritsos, A.; Fotiadou, R.; Patila, M.; Stamatis, H.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Carbon Nanostructures Derived through Hypergolic Reaction of Conductive Polymers with Fuming Nitric Acid at Ambient Conditions. *Molecules* **2021**, 26, (6), 1595.

## **B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **B.1 Τεχνική Langmuir – Blodgett**

Τα λεπτά οργανικά υμένα (πάχους μερικών νανομέτρων) παρουσιάζουν αυξανόμενο ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον σε ποικίλες πρακτικές και εμπορικές εφαρμογές όπως ανιχνευτές, αισθητήρες, οθόνες και ηλεκτρονικά κυκλώματα [1-3]. Η δυνατότητα σύνθεσης οργανικών, ανόργανων ή οργανικών-ανόργανων μορίων, σχεδόν χωρίς περιορισμούς, με την επιθυμητή δομή και λειτουργικότητα, σε συνδυασμό με την τεχνολογία εναπόθεσης λεπτών υμενίων, επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρικών, οπτικών και βιολογικά ενεργών υλικών και διατάξεων στην κλίμακα των νανομέτρων. Ένα λεπτό υμένιο μπορεί να εναποτεθεί σε ένα στερεό υπόστρωμα με διάφορες τεχνικές όπως, με *θερμική εξάχνωση* (thermal evaporation), με *ιοντοβολή* (sputtering), με *ηλεκτροεναπόθεση* (electrodeposition), με *επιταξία μοριακής δέσμης* (molecular beam epitaxy), με *προσρόφηση από διάλυμα* (adsorption from solution), με την *τεχνική Langmuir Blodgett (LB)* και με την *τεχνική της αυτό-οργάνωσης* (self-assembly) [4].

Η τεχνική Langmuir-Blodgett είναι μια από τις σημαντικότερες και πιο ελπιδοφόρες τεχνικές για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων καθώς δίνει τη δυνατότητα για:

- Τον ακριβή έλεγχο του πάχους του μονοστρώματος ή της μονοστοιβάδας (monolayer).
- Την ομοιογενή εναπόθεση του μονοστρώματος σε μεγάλες περιοχές και επιφάνειες.
- Τη δημιουργία πολυστρωματικών δομών με ποικίλες συστάσεις στρωμάτων.
- Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι, ότι αυτά τα μονοστρώματα μπορούν να εναποτεθούν σε οποιοδήποτε στερεό υπόστρωμα (υδρόφιλο ή υδρόφοβο).

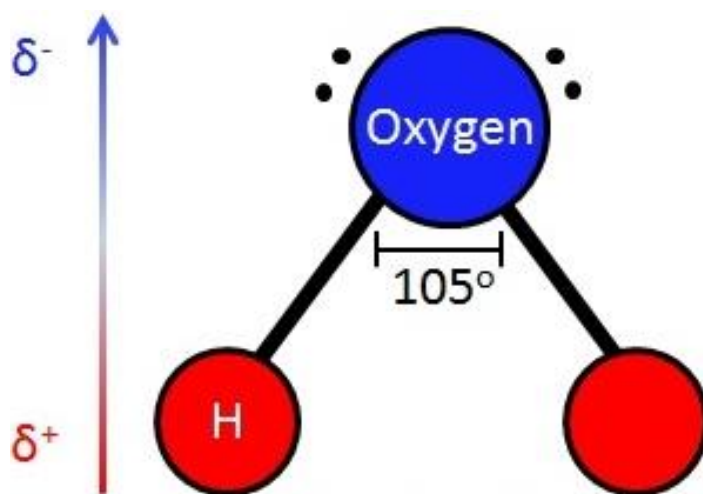
Αν και η Langmuir – Blodgett εναπόθεση έχει μελετηθεί για περίπου έναν αιώνα και έχει προοδεύσει αρκετά (οδηγώντας σε ένα βραβείο Nobel), το μέλλον της τεχνικής Langmuir – Blodgett προδιαγράφεται λαμπρό, καθώς δεν αποτελεί μόνο ένα εργαλείο για την παραγωγή μονομοριακών λεπτών υμενίων με εξαιρετικό έλεγχο της δομής, αλλά επίσης και ένα εργαλείο ικανό να βοηθήσει στην κατασκευή πολλών και

πολύπλοκων τρισδιάστατων (3D) συστημάτων συμβάλλοντας σίγουρα στην δημιουργία και ανάπτυξη νέων λειτουργικών υλικών.

### B.1.1 Langmuir-Blodgett/Schaefer – Σχηματισμός Μονοστρώματος

Η έρευνα γύρω από τον σχηματισμό του μονοστρώματος στην διεπιφάνεια νερού-αέρα αρχίζει ουσιαστικά από τον Langmuir το 1917, ενώ η εναπόθεση αυτών των υμενίων μελετήθηκε από τους Blodgett (κάθετη εμβάπτιση) και Schaefer (οριζόντια εμβάπτιση).

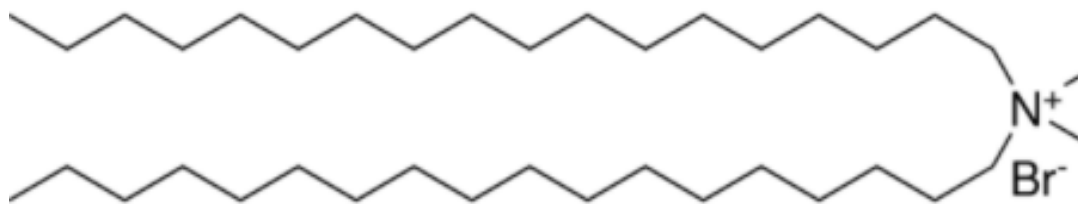
Σε μια απλουστευμένη θεώρηση, όλες οι ενώσεις μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: στις ουσίες που είναι διαλυτές στο νερό και σε αυτές που δεν είναι (αδιάλυτες). Οι πρώτες ονομάζονται γενικά πολικές ενώσεις, δηλαδή χαρακτηρίζονται από μια μη-ομοιόμορφη κατανομή φορτίου που μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με ένα στιγμιαίο δίπολο  $\mu$ , το οποίο ορίζεται σαν  $\mu = q \times r$ , όπου  $q$  το φορτίο των συνιστωσών που σχηματίζουν το δίπολο και  $r$  η απόσταση μεταξύ αυτών. Η μοριακή πολικότητα εξαρτάται από τη διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων στην ένωση καθώς και από τη συμμετρία της δομής της ένωσης. Ως τέλειο παράδειγμα για να κατανοηθεί η έννοια αυτή, αποτελεί το μόριο του νερού (Σχήμα B.1), στο οποίο καθένα από τα δύο (2) άτομα υδρογόνου μοιράζεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων με το άτομο του οξυγόνου, ενώ η γεωμετρία των κοινών ζευγών ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα του οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα το μόριο να αποκτά σχήμα τύπου V.



Σχήμα B.1. Στιγμιαίο δίπολο στο μόριο του νερού.

Η ισχυρή τάση των ατόμων του οξυγόνου να έλκουν ηλεκτρόνια, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία τοπικά αρνητικού φορτίου στην κορυφή του σχήματος V του μορίου, ενώ τα δύο άτομα υδρογόνου αποκτούν θετικό φορτίο. Αν και τα μόρια του νερού είναι συνολικά ουδέτερα, αυτή η διαμόρφωση προκαλεί τη δημιουργία ενός μόνιμου διπόλου. Οι διαλυτικές ιδιότητες (solvent properties) του νερού σχετίζονται με την έλξη του ηλεκτρικού διπόλου και του φορτίου της διαλυμένης ουσίας. Συμμετρικά μόρια, στα οποία τα ηλεκτρόνια μοιράζονται εξίσου μεταξύ δύο δεσμικών ατόμων, όπως στο βενζόλιο στο οποίο οι δεσμοί C=C ή C-C, δεν έχουν στιγμιαία δίπολα, ονομάζονται μη-πολικά μόρια. Η πλειοψηφία των μη-πολικών μορίων είναι αδιάλυτα στο νερό (υδροφοβικά ή υδρόφοβα) σε θερμοκρασία δωματίου.

Στα περισσότερα μονοστρώματα, που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα, οι ενώσεις διευθετούνται κατάλληλα ώστε να σχηματιστούν στοιβάδες, οι οποίες αποτελούνται από δυο μέρη: το ένα που διαλύεται στο νερό (*υδρόφιλο μέρος*) και το δεύτερο μέρος που έχει τις αντίθετες ιδιότητες (*υδρόφοβο μέρος*). Αυτά τα μόρια ονομάζονται **αμφίφιλα μόρια ή τασιενεργές ενώσεις** (ή ουσίες). Αυτή η αμφίφιλη φύση των τασιενεργών ουσιών είναι υπεύθυνη για τη συμπεριφορά τους στο διάλυμα (μικκύλια, διπλοστοιβάδες, φυσαλίδες κ.λπ.) και τη συσσώρευσή τους στις διεπιφάνειες (αέρα-νερού). Οι τασιενεργές ουσίες είναι μια μεγάλη οικογένεια μορίων που έχουν σημαντική τεχνολογική και βιολογική σημασία [5]. Το υδρόφοβο μέρος αποτελείται συνήθως από υδρογονάνθρακες ή αλυσίδες φλορανθράκων, ενώ το υδρόφιλο μέρος αποτελείται από μια πολική ομάδα ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{PO}_4^-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$  κ.λπ.). Η συμπεριφορά των τασιενεργών ενώσεων στο διάλυμα και στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, καθορίζεται από τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες των υδρόφοβων και υδρόφιλων ομάδων, αντίστοιχα. Το μέγεθος και το σχήμα της υδρόφοβης υδρογονανθρακικής αλυσίδας καθώς και το μέγεθος, το φορτίο, και η ενυδάτωση της υδρόφιλης κεφαλής έχουν μεγάλη σημασία για το θέμα αυτό. Τα πιο διαδεδομένα τασιενεργά μόρια είναι τα λιπαρά οξέα μακριάς αλυσίδας. Ένα τέτοιο παράδειγμα μορίου είναι αυτό του βρωμιούχου διμεθυλο-διοκταδεκυλαμμωνίου, το οποίο και χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην παρούσα διδακτορική διατριβή με χημικό τύπο  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$ . Η δομή του μορίου απεικονίζεται στο Σχήμα Β.2 .



**Σχήμα Β.2.** Μόριο του βρωμιούχου διμεθυλο-διοκταδεκυλαμμωνίου.

Η μακριά υδρογονανθρακική αλυσίδα αποτελεί το μη-πολικό (υδρόφοβο) μέρος, ενώ το τεταρτοποιημένο άζωτο την πολική (υδρόφιλη) κεφαλή της τασιενεργής ένωσης. Όπως έδειξε και ο Langmuir αυτά τα μόρια απέχουν πολύ από το να είναι σφαίρες, και εμφανίζουν υψηλή αναλογία (λόγο) διαστάσεων (aspect ratio), δηλαδή μεγάλο μήκος σε σχέση με τη διατομή. Η ισορροπία ανάμεσα στο μήκος της αλυσίδας και/ή την ισχύ της πολικής ομάδας επιτρέπει σε αυτά τα μόρια να επιπλέουν σε ένα διαλύτη (π.χ. νερό), προσδίδοντάς τους τη δυνατότητα να σχηματίσουν ένα μονόστρωμα. Η αλυσίδα των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη για το σχηματισμό του αδιάλυτου μονοστρώματος [6, 7]. Ένας γενικός κανόνας είναι ότι πρέπει να έχουμε αλυσίδες υδρογονανθράκων με πάνω από 12 άτομα άνθρακα. Αν η αλυσίδα είναι μικρότερη και αδιάλυτη στο νερό, το αμφίφιλο μέρος στην επιφάνεια του νερού, έχει την τάση να σχηματίζει μικκύλια. Αυτά τα μικκύλια είναι διαλυτά στο νερό, και αποτρέπουν το σχηματισμό του μονοστρώματος στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Από την άλλη πλευρά εφόσον το μήκος της αλυσίδας είναι πολύ μεγάλο, το αμφίφιλο μέρος τείνει να κρυσταλλωθεί στην επιφάνεια του νερού και κατά συνέπεια να μην σχηματίσει μονόστρωμα. Είναι δύσκολο να καθοριστεί το βέλτιστο μήκος της αλυσίδας λόγω του ότι η ικανότητα σχηματισμού του μονοστρώματος εξαρτάται από το πολικό μέρος.

Οι περισσότερες τασιενεργές ενώσεις εισάγονται σε μία **υποφάση**, διαλύοντάς τες πρώτα σε κάποιον κατάλληλο διαλύτη (π.χ. χλωροφόρμιο). Η υποφάση ορίζεται ως η χημική ουσία πάνω στην οποία πρόκειται να σχηματιστεί το μονόστρωμα. Στα πιο κλασσικά LB πειράματα η υποφάση είναι υπερκάθαρο απεσταγμένο-απιονισμένο νερό, ειδικής αντίστασης 18.5 ΜΩ. Αυτή η χαμηλή περιεκτικότητα ιόντων διασφαλίζει ότι η πολική κεφαλή της τασιενεργής ένωσης δεν θα υβριδιστεί με τα

ίοντα που περιέχονται στο φυσικό νερό, αφήνοντας έτσι τις ιδιότητες του μονοστρώματος ανεπηρέαστες. Μικρή ποσότητα της τασιενεργής ουσίας διασπείρεται πάνω στην υποφάση, στην πράξη η λειτουργία αυτή επιτυγχάνεται με ψεκασμό (spraying) της τασιενεργής ουσίας πάνω στην επιφάνεια της υποφάσης και περιμένοντας να εξατμιστεί ο διαλύτης (π.χ. χλωροφόρμιο) από την τασιενεργή ουσία. Μόνο τότε τα οργανικά μόρια μπορούν να συμπιεστούν και να σχηματίσουν ένα δισδιάστατο «στερεό». Στην πράξη η κινητήρια δύναμη για τη συμπεριφορά αυτή είναι η μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Έτσι όταν η τασιενεργή ουσία έρχεται σε επαφή με το νερό συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, προκαλώντας μια μείωση στην επιφανειακή τάση του νερού [5].

### **B.1.2 Επιφανειακή τάση**

Τα μόρια του νερού, στην υγρή κατάσταση έλκονται μεταξύ τους με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Van der Waals). Ακόμα και αν το μόριο του νερού ως σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, η κατανομή φορτίου στο μόριο δεν είναι συμμετρική και οδηγεί σε μια διπολική ροπή. Αυτό οδηγεί σε μια έλξη μεταξύ των πολικών μορίων του νερού, συμβάλλοντας στη συνοχή των μορίων και επηρεάζοντας το ιξώδες και την επιφανειακή τάση [6]. Οι δυνάμεις Van der Waals είναι αυτές που κρατάνε το νερό σε υγρή κατάσταση μέχρι η θερμική διέγερση να γίνει αρκετά βίαιη, ώστε να σπάσει αυτούς τους δεσμούς στους 100 °C . Τα μόρια στο νερό έχουν έναν ορισμένο βαθμό έλξης μεταξύ τους. Αυτός ο βαθμός της έλξης ονομάζεται επίσης και συνοχή και εξαρτάται από τις ιδιότητες της ουσίας. Η κάθε δύναμη, που ενεργεί σε κάθε ένα μόριο είναι μηδέν. Στα μόρια στην επιφάνεια του υγρού ασκείται μια ανισοροπία δυνάμεων, δηλαδή ένα μόριο στη διεπιφάνεια νερού-αέρα έχει μεγαλύτερη έλξη προς την υγρή φάση παρά προς την αέρια. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει μια καθαρά ελκτική δύναμη προς της διεπιφάνεια νερού-αέρα, που ελαχιστοποιεί την επιφάνεια και την επαφή [7, 8].

Το αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης είναι η παρουσία ελεύθερης ενέργειας στην επιφάνεια. Η περίσσεια ενέργειας ονομάζεται *ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια* (surface free energy) και μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέτρηση της ενέργειας ανά περιοχή. Είναι επίσης δυνατό να περιγραφεί η κατάσταση σαν *γραμμική τάσης ή επιφανειακής τάσης* (*line tension or surface tension*), που εκφράζεται ως μέτρηση της δύναμης ανά

μονάδα μήκους. Η επιφανειακή τάση μπορεί να θεωρηθεί και ως μέτρο της συνεκτικής ενέργειας (cohesive energy) σε μια διεπιφάνεια. Οι κοινές μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή τάση είναι mN/m ή dynes/cm, οι οποίες είναι ισοδύναμες. Τα στερεά μπορούν επίσης να έχουν ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, αλλά δεν είναι δυνατή η άμεση μέτρησή της με τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τα υγρά [7, 8].

Τα πολικά υγρά, όπως το νερό, χαρακτηρίζονται από ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και συνεπώς υψηλές επιφανειακές τάσεις. Κάθε παράγοντας που μειώνει τη δύναμη αυτής της αλληλεπίδρασης, μειώνει και την επιφανειακή τάση. Έτσι, η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος θα μειώσει την επιφανειακή τάση. Κάθε μόλυνση, ιδίως από τις τασιενεργές ουσίες καθώς και από το περιβάλλον, θα μειώσει την επιφανειακή τάση.

### **B.1.3 Επιφανειακή πίεση**

Η διεπιφάνεια νερού-αέρα διαθέτει επιπλέον μια ελεύθερη ενέργεια που προέρχεται από τη διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των επιφανειακών μορίων και των μορίων στη μάζα. Αυτή η διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια είναι υπολογίσιμη από τις μετρήσεις της επιφανειακής τάσης [9, 10]. Η επιφανειακή τάση του νερού είναι περίπου 73 mN/m στους 20 °C, η οποία είναι μια εξαιρετικά υψηλή τιμή σε σχέση με άλλα υγρά και κατά συνέπεια καθιστά το νερό μία πολύ καλή υποφάση για μονοστρωματικές μελέτες.

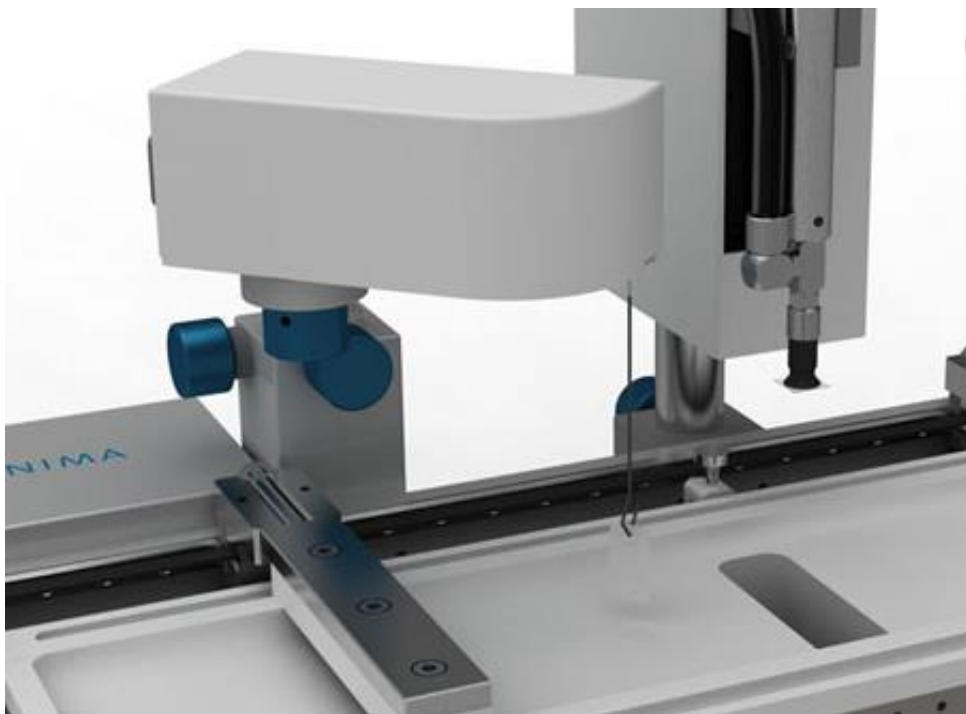
Όταν ένα διάλυμα αμφίφιλης ένωσης σε ένα διαλύτη αδιάλυτου (μη αναμίξιμου) στο νερό, τοποθετείται σε μια επιφάνεια νερού, το διάλυμα διασπείρεται γρήγορα προκειμένου να καλύψει το διαθέσιμο χώρο. Καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται, ένα μονόστρωμα σχηματίζεται (Σχήμα B.3).





**Σχήμα Β.3.** Διαμόρφωση τασιενεργής ένωσης στη διεπιφάνεια νερού-αέρα [11].

Όταν η διαθέσιμη περιοχή για το σχηματισμό του μονοστρώματος είναι μεγάλη, η απόσταση μεταξύ των γειτονικών μορίων είναι μεγάλη και οι αλληλεπιδράσεις τους αδύναμες. Το μονόστρωμα τότε μπορεί να θεωρηθεί σαν δισδιάστατο αέριο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το μονόστρωμα έχει μικρή αλληλεπίδραση στην επιφανειακή τάση του νερού. Εάν η διαθέσιμη επιφανειακή περιοχή του μονοστρώματος μειώνεται με το σύστημα των κινούμενων μπαρών (Σχήμα Β.4), όπως συμβαίνει στη συσκευή Langmuir – Blodgett, τα μόρια αρχίζουν να ασκούν μια απωστική δύναμη το ένα με το άλλο [12].



**Σχήμα Β.4.** Σύστημα διάταξης της LB δεξαμενής (κινούμενες μπάρες και πλάκα wilhelmy) [13].

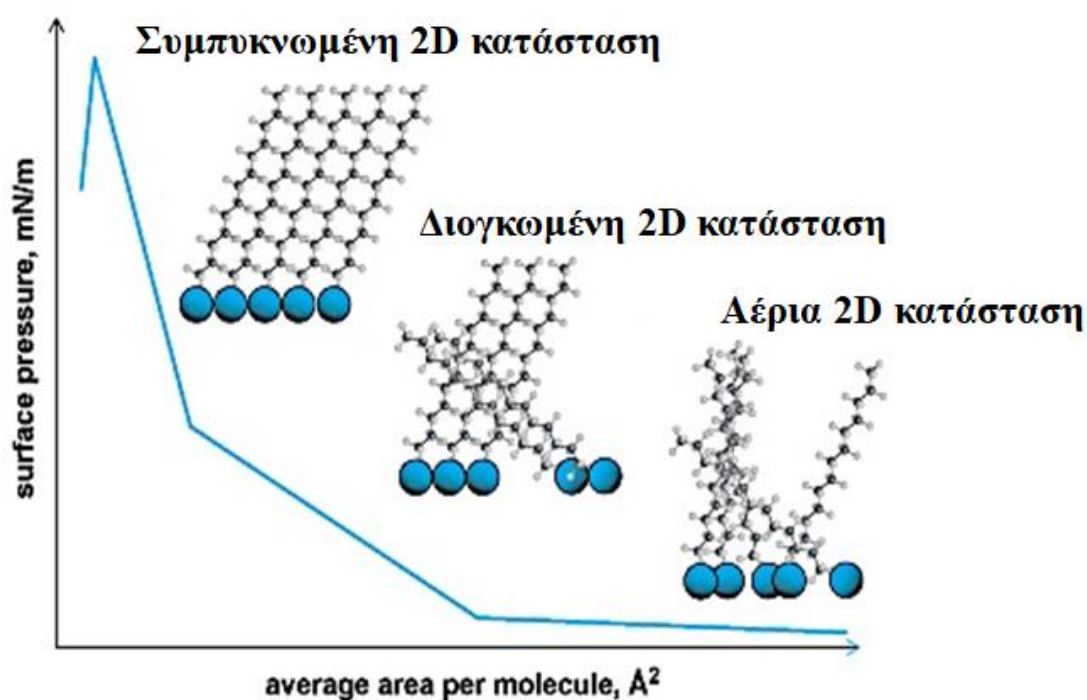
Αυτή η δύναμη ενεργεί σε κάθε επιφάνεια και ονομάζεται *επιφανειακή τάση*  $\gamma$  (surface tension). Η επιφανειακή τάση είναι ανάλογη της τάσης ατμών, σταθερή κατά την ισορροπία ενός στερεού-αερίου και μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Αλλά σε αντίθεση με την τάση ατμών που αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, η επιφανειακή τάση μειώνεται όταν αυξάνει η θερμοκρασία. Η αλληλεπίδραση ή η συνοχή μεταξύ των μορίων του νερού είναι ένα βασικό στοιχείο για την κατανόηση της διεπιφάνειας αερίου-υγρού. Έτσι μπορεί να γίνει αντιληπτό το γεγονός ότι η μόλυνση του νερού μπορεί να αλλάξει την επιφανειακή τάση, αλλά το πιο ενδιαφέρον είναι η παρουσία ενός μονομοριακού υμενίου στην υγρή επιφάνεια και το πως αυτό θα επηρεάσει την επιφανειακή τάση. Η *επιφανειακή πίεση*  $\Pi$ , ορίζεται ως η διαφορά της επιφανειακής τάσης της καθαρής υποφάσης (καθαρό νερό) και της ίδιας υποφάσης που καλύπτεται από μόρια ( $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ ). Για μια συνηθισμένη μέτρηση επιφανειακής πίεσης χρησιμοποιείται μια πλάκα που ονομάζεται πλάκα *Wilhelmy*. Η αρχή είναι αρκετά απλή: μια πλάκα, συχνά φτιαγμένη από χαρτί, είναι βυθισμένη στο νερό, η δύναμη που ασκείται στην πλάκα είναι το άθροισμα τριών δυνάμεων: της βαρύτητας και της επιφανειακής τάσης, οι οποίες δρουν προς τα κάτω, και της άνωσης της πλάκας, η οποία δρα προς τα πάνω.

Η ευαισθησία των μετρήσεων μπορεί να αυξηθεί χρησιμοποιώντας μια πιο λεπτή πλάκα. Η δύναμη υπολογίζεται μετρώντας τις αλλαγές στη μάζα της πλάκας, με τη χρήση ενός αρκετά ευαίσθητου ηλεκτροζυγού. Το μονόστρωμα μπορεί επίσης να σχηματισθεί σε μια σταθερή επιφανειακή πίεση, η οποία είναι ενεργοποιημένη μέσω του ελέγχου του υπολογιστή και του κινητήρα που είναι υπεύθυνος για τις κινήσεις των μπαρών. Αυτό είναι χρήσιμο όταν η εναπόθεση των υμενίων γίνεται σε κάποιο στερεό υπόστρωμα.

#### **B.1.4 Περιοχή ισοθέμων – Ελεγχόμενη εναπόθεση**

Εκτός από το να χρησιμοποιείται σαν εργαλείο για τη μελέτη μονοστρωμάτων, το υμένιο Langmuir μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία εξαιρετικά οργανωμένων πολυστρωματικών υμενίων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διαδοχική εμβάπτιση ενός στερεού υποστρώματος, διατηρώντας την επιφανειακή πίεση σταθερή, μέσω ενός υπολογιστικού προγράμματος. Κατά συνέπεια το επιπλέον μονόστρωμα (floating monolayer) απορροφάται από το στερεό υπόστρωμα. Με αυτό

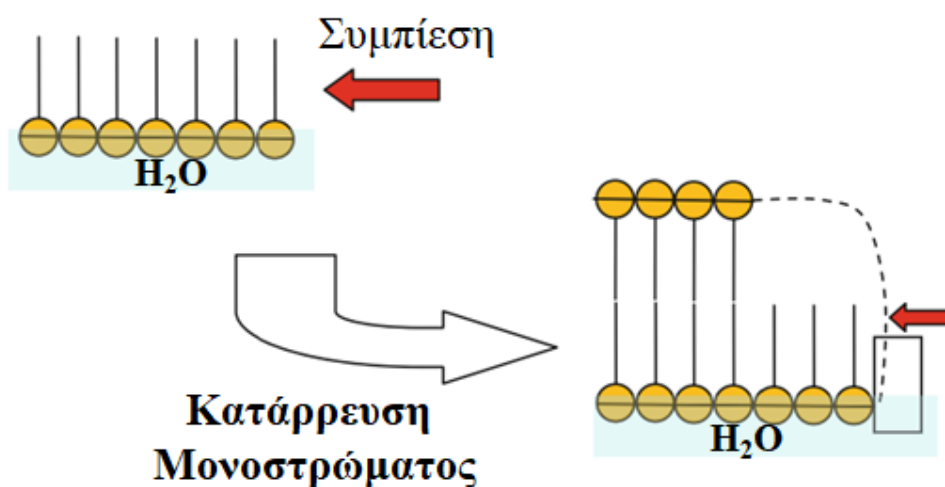
τον τρόπο μπορούν να αναπτυχθούν ποικίλες πολυστρωματικές δομές εκατοντάδων στρωμάτων. Όπως αναφέρθηκε, η διασπορά λίγων μικρογραμμαρίων της τασιενεργής ένωσης στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, έχει ως αποτέλεσμα την εξάπλωσή της σε όλη την επιφάνεια της υποφάσης. Εφαρμόζοντας μία εξωτερική δύναμη στα πλαϊνά της τασιενεργής ένωσης (μέσω της κίνησης των μπαρών), επηρεάζοντας την θέση των μορίων (εφόσον η συμπίεση είναι επαρκής) θα έχουμε τη δημιουργία ενός «στερεού» υμενίου. Αυτή η συμπίεση του μονοστρώματος περνά από πολλούς μετασχηματισμούς φάσεων, οι οποίοι είναι δυο διαστάσεων ανάλογα με την υγρή, την αέρια, και τη στερεή κατάσταση της ύλης (Σχήμα Β.5). Το διάγραμμα φάσης της τασιενεργής ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί από διάφορες μετρήσεις  $\pi$ - $A$  ισόθερων, δηλαδή από τις καμπύλες της επιφανειακής πίεσης σαν συνάρτηση της επιφάνειας ανά μόριο σε σταθερή θερμοκρασία.



**Σχήμα Β.5.** Τυπικό διάγραμμα φάσης των μορίων κατά τη συμπίεση τους.

Σε ένα τυπικό πείραμα, αμέσως μετά τη διασπορά των μορίων της τασιενεργής ένωσης στην επιφάνεια της υποφάσης, και την εξάτμιση του διαλύτη, σχηματίζεται η λεγόμενη *2D αέρια κατάσταση* (2D gas state) κατά την οποία τα μόρια βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους. Μετά το στάδιο της εξάτμισης οι κινούμενες μπάρες (barriers) μπορούν να συμπίεσουν τα μόρια (ενώ παράλληλα η

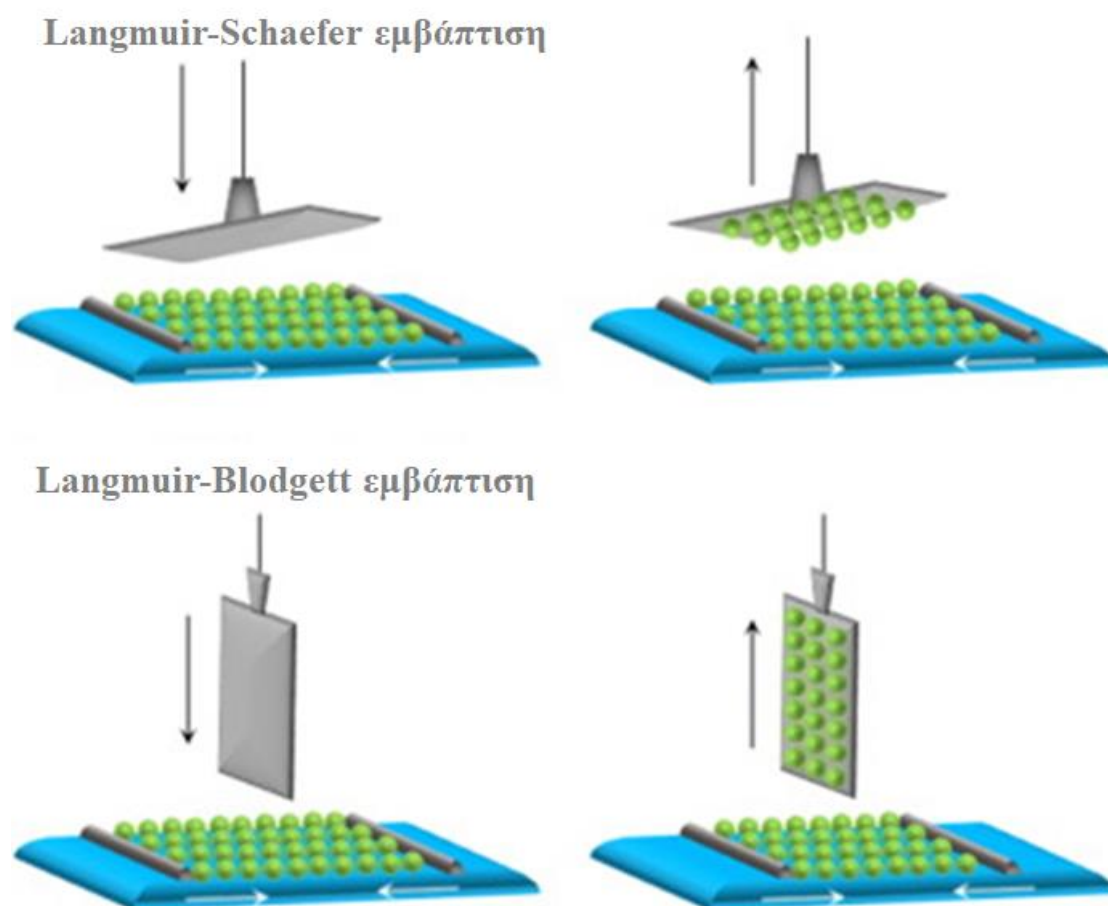
πίεση και η επιφάνεια ανά μόριο καταγράφονται). Η επιφάνεια ανά μόριο στην 2D αέρια κατάσταση είναι μεγάλη και έτσι τα μόρια μόλις που αλληλεπιδρούν, στην πραγματικότητα κάθε μόριο που διαθέτει ενέργεια  $kT$  θα μετακινηθεί και θα κολλήσει με άλλα μόρια στον τοίχο της δεξαμενής σαν ένα τέλειο 2D αέριο. Η πίεση αυτού του 2D αερίου προσδιορίζεται από το νόμο των ιδανικών αερίων ( $PV=NkT$ ) μετασχηματίζοντας τον σε  $PA=NkT$ , όπου,  $P$  η πίεση του αερίου,  $A$  η συνολική έκταση του δοχείου,  $N$  ο αριθμός των μορίων και  $kT$  η σταθερά Boltzman επί τη θερμοκρασία. Καθώς οι μπάρες συμπιέζουν το υμένιο, παρατηρείται μία μετάβαση από την αέρια στην υγρή κατάσταση, για τιμές της επιφάνειας που καθορίζονται από τις διαστάσεις των μορίων (μήκος τασιενεργής ένωσης). Σε αυτήν τη φάση τα μόρια οργανώνονται, αλλά όχι ισχυρά. Επιπλέον, συμπίεση οδηγεί σε μετέπειτα αλλαγή της κατάστασης από το υγρό στο στερεό: σε αυτό το στάδιο τα μόρια είναι πλήρως πακεταρισμένα, και επιπλέον πίεση οδηγεί σε γρήγορη αύξηση της επιφανειακής πίεσης (σαν 3D στερεό). Εφαρμόζοντας ακόμα μεγαλύτερη πίεση στο μονόστρωμα, προκαλείται η λεγόμενη *κατάρρευση* (απότομη θραύση της στερεάς κατάστασης). Όταν μια τέτοια κατάρρευση εμφανίζεται, μια μείωση στην πίεση παρατηρείται (Σχήμα Β.6) και το μονόστρωμα που σχηματίζεται αποτελείται από ένα τοπικά διπλό ή τριπλό στρώμα, όπου τελικά σχηματίζει έναν μικροκρυσταλλίτη. Αυτή η διαδικασία κατάρρευσης απεικονίζεται στο Σχήμα Β.6, στο οποίο παρουσιάζεται η συμπίεση ενός καλά οργανωμένου συμπαγούς στρώματος γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό ρωγμών. Μια περαιτέρω αύξηση της πίεσης δύναται να οδηγήσει ακόμη και σε στρέψη των μορίων.



**Σχήμα Β.6.** Κατάρρευση μονοστρώματος με περαιτέρω συμπίεση.

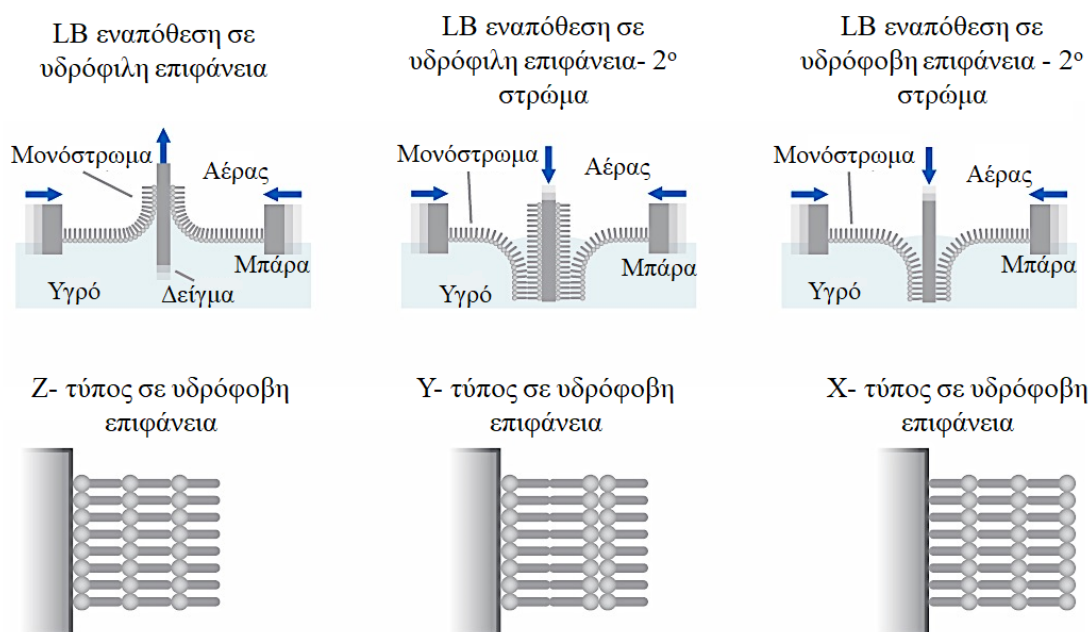
Η κατάσταση που επιλέγεται για την εναπόθεση του υμενίου είναι ως επί το πλείστον η υγρή κατάσταση. Η επιφανειακή πίεση τότε είναι αρκετά ψηλή ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής συνοχή στο μονόστρωμα, ενώ επιπλέον η έλξη μεταξύ των μορίων είναι αρκετά υψηλή ώστε να μην καταρρέει κατά τη μεταφορά του στο στερεό υπόστρωμα. Αυτό επίσης διασφαλίζει τη δημιουργία ομοιογενών πολυστρωμάτων. Η τιμή της επιφανειακής πίεσης που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα εξαρτάται από τη φύση των μονοστρωμάτων και συνήθως καθορίζεται εμπειρικά. Ωστόσο τα αμφίφιλα μόρια σπάνια μπορούν να εναποτεθούν με επιτυχία σε επιφανειακές πιέσεις μικρότερες από 10 mN/m και πάνω από 40 mN/m.

Δυο μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εναπόθεση των υμενίων (Σχήμα Β.7) [14], η πρώτη και η πιο κοινή είναι η κάθετη εναπόθεση και αναπτύχθηκε από τους *Langmuir-Blodgett* (*LB* τεχνική).



Σχήμα Β.7. Κάθετη και οριζόντια εμβάπτιση [14].

Οι βασικές πτυχές της εναπόθεσης LB είναι ο μηχανισμός του μηνίσκου και η ταχύτητα μεταφοράς. Όταν η ταχύτητα εναπόθεσης είναι πολύ υψηλή, η κρυσταλλική δομή είτε είναι τροποποιημένη είτε έχει χαθεί και δεν συμβαίνει καμία μεταφορά. Η πιο συνηθισμένη κάθετη εναπόθεση περιλαμβάνει την επαναλαμβανόμενη βύθιση (κίνηση προς τα κάτω) και ανάδυσση (κίνηση προς τα πάνω) του υποστρώματος. Τα αποτελέσματα των εμβαπτίσεων του υποστρώματος φαίνονται στο Σχήμα Β.8 και ονομάζονται πολυστρωματικά υμένια τύπου Y: αποτελούμενα από μια ακολουθία τασιενεργών στρωμάτων με εναλλασσόμενη υδρόφοβη-υδρόφιλη εναλλαγή (που δίνει πιο σταθερά υμένια). Ωστόσο, είναι πιθανό να δημιουργηθούν πολυστρωματικά υμένια τύπου X (εμβαπτίζοντας ένα υδρόφιλο υπόστρωμα) και τύπου Z όπως φαίνεται στο Σχήμα Β.8. Αυτά τα υμένια μπορούν να σχηματιστούν έχοντας μια αδύναμη υδροφοβική κεφαλή ή μια ελαφρά πολική αλκαλική αλυσίδα.

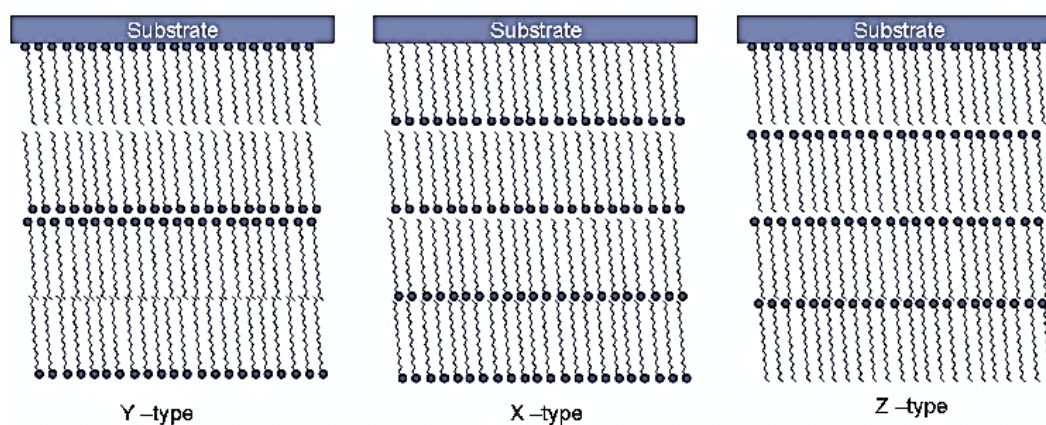


**Σχήμα Β.8.** Τύποι πολυστρωματικών υμενίων σχηματιζόμενοι με τη Langmuir-Blodgett τεχνική για υδρόφιλα και υδρόφοβα υποστρώματα [13].

Υπάρχουν πολλές παράμετροι που επηρεάζουν τον τύπο του υμενίου που παράγεται. Αυτές είναι, η φύση του εξαπλωμένου υμενίου, η φύση της υποφάσης, η θερμοκρασία, η επιφανειακή πίεση κατά την εναπόθεση, η ταχύτητα εναπόθεσης, ο τύπος, η φύση του στερεού υποστρώματος, καθώς και ο χρόνος του στερεού

υποστρώματος που παραμένει στον αέρα ή στην επιφάνεια, ανάμεσα στους κύκλους εναπόθεσης. Ανάλογα με τη συμπεριφορά του μορίου στο στερεό, το υπόστρωμα μπορεί να βυθιστεί μέσα στο υμένιο μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος. Η ποιότητα και η ποσότητα του εναποτιθέμενου μονοστρώματος στο στερεό υπόστρωμα υπολογίζεται με το λεγόμενο *λόγο μεταφοράς* (transfer ratio). Αυτός ορίζεται ως ο λόγος της μείωσης του μονοστρώματος κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Για μια ιδανική εναπόθεση ενός μονοστρωματικού υμενίου, ο λόγος μεταφοράς είναι ίσος με 1.

Μια δεύτερη μέθοδος μεταφοράς του μονοστρωματικού υμενίου, είναι η οριζόντια μέθοδος εναπόθεσης που αναπτύχθηκε το 1938 και αναφέρεται ως *Langmuir–Schaefer τεχνική* (LS τεχνική), η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα Β.9. Αυτή η τεχνική που συνήθως χρησιμοποιείται για πολύ άκαμπτα υποστρώματα (π.χ. άκαμπτες μεμβράνες), συνίσταται στο να πλησιάζει το άκαμπτο υπόστρωμα με χαμηλή ταχύτητα (περίπου  $2 - 4 \text{ mm min}^{-1}$ ) μέχρι την επαφή με το μονόστρωμα και στη συνέχεια την ανύψωσή του με πιο αργή ταχύτητα ( $1 - 2 \text{ mm min}^{-1}$ ) μέχρι το υπόστρωμα και το νερό να διαχωριστούν. Η κρυσταλλική τάξη διατηρείται με αυτή τη μεταφορά και μπορεί να παραχθεί ένα πολυστρωματικό υμένιο τύπου -X.



**Σχήμα Β.9.** Τύποι πολυστρωματικών υμενίων σχηματιζόμενοι με τη Langmuir – Schaefer τεχνική [13].

### B.1.5 Αυτό-οργάνωση

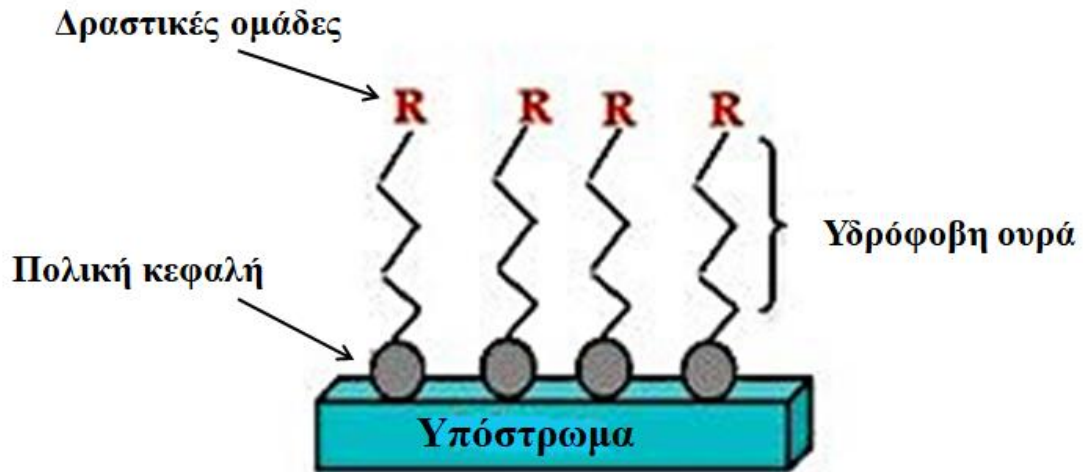
Ο όρος *αυτό-οργάνωση* (*self-assembly*) περιγράφει την αυτόνομη οργάνωση δομικών στοιχείων σε μοτίβα ή δομές χωρίς εξωτερική παρέμβαση και μπορεί να

παρατηρηθεί σε όλες τις κλίμακες μεγεθών. Το φαινόμενο της αυτό-οργάνωσης, μπορεί να περιγραφεί ως ο αυθόρμητος σχηματισμός σύνθετων ιεραρχικών δομών από προσχεδιασμένες δομικές μονάδες που εμπεριέχουν πολλαπλές ενεργειακές κλίμακες και μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας. Η μέθοδος αυτή απαντάται στη φύση με την αυθόρμητη οργάνωση διαφόρων βιολογικών μορίων, ενώ στην επιστήμη της νανοτεχνολογίας χρησιμοποιείται για την αυθόρμητη οργάνωση νανοδιάστατων στοιχείων (νανοσωματιδίων, μονομερών ή πολυμερών μορίων) σε διατεταγμένη μορφή, σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς με το υπόστρωμα και ασθενείς δεσμούς μεταξύ των στοιχείων [15].

Οι συγκεκριμένες ομάδες μορίων όταν προσροφώνται σε αντίστοιχες επιφάνειες σχηματίζουν *αυτό-οργανωμένα μονομοριακά στρώματα (self-assembly monolayer, SAMs)*. Χαρακτηριστικό των διεργασιών αυτών αποτελεί η έλλειψη κεντρικού ελέγχου πάνω στις επιμέρους δομικές μονάδες (μόρια). Αντίθετα, ο έλεγχος της δομής είναι κατανεμημένος σε όλο το σύστημα. Όλες οι δομικές μονάδες παρόλο που αλληλεπιδρούν μόνο τοπικά μεταξύ τους συνεισφέρουν εξίσου στην αυτο-οργάνωση του συστήματος. Δομές, οι οποίες προκύπτουν με αυτο-οργάνωση των δομικών μονάδων ενός συστήματος αποτελούν τις νέες δομικές μονάδες για εκ νέου αυτο-οργάνωση σε ανώτερο επίπεδο. Τέλος, οι διεργασίες αυτο-οργάνωσης κατά περίπτωση μπορεί να συνοδεύονται από φαινόμενα αυθόρμητης διάρρηξης της συμμετρίας (spontaneous symmetry breaking) και μεταβολών φάσεων (phase transitions) κατά το πέρασμα του συστήματος από την αρχική κατάσταση αταξίας στην οργανωμένη κατάσταση τάξης.

Τα αυτό-οργανωμένα μονομοριακά στρώματα ή μονοστρώματα (SAMs) είναι υψηλής τάξης μοριακά συστήματα που σχηματίζονται με προσρόφηση μίας τασιενεργής ένωσης σε ένα κατάλληλο στερεό υπόστρωμα (substrate). Οι ενώσεις αυτές είναι τασιενεργές ενώσεις αποτελούμενες από μικρού μοριακού μήκους αλκυλομάδες (10 – 20 άτομα άνθρακα ή μεθυλενομάδες) που έχουν στο ένα άκρο τους μία ομάδα (κεφαλή), η οποία αλληλεπιδρά ισχυρά με τη στερεή επιφάνεια (π.χ. ομάδα μερκαπτάνης, -SH) και οδηγεί στο σχηματισμό χημικού δεσμού (Σχήμα B.10).





**Σχήμα Β.10.** Η δομή των αυτό-οργανωμένων μονομοριακών στρωμάτων.

Τα SAMs εμφανίζουν ένα πλήθος χαρακτηριστικών ιδιοτήτων όπως: (i) ευκολία στην προετοιμασία τους, (ii) ευκολία με την οποία μπορούν να ρυθμιστούν οι ιδιότητες της επιφάνειας μεταβάλλοντας απλά τη δομή σε μοριακό επίπεδο, και (iii) χρησιμότητα ως δομικές μονάδες για την ανάπτυξη περισσότερο σύνθετων δομών.

Τα SAMs έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας, διότι προσφέρουν μοναδική ευκαιρία για την κατανόηση του φαινομένου της αυτό-οργάνωσης και των διεπιφανειακών φαινομένων καθώς και των διεργασιών που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων, μορίων – επιφάνειας και μορίων-διαλύτη, όπως η διαβροχή, η επικόλληση, η λίπανση και η διάβρωση. Επιπλέον, τα SAMs χρησιμοποιούνται σε ένα πλήθος εφαρμογών, όπως στην οπτική και ηλεκτρονική, ως μέσα ελέγχου του υδρόφιλου – υδρόφοβου χαρακτήρα της επιφάνειας, στη μοριακή ταυτοποίηση, στη νανοτεχνολογία, στη μεταφορά φαρμάκων και πρόσφατα ακόμα και ως βιοαισθητήρες [16].

## **B.2 Δισδιάστατα (2D) Υλικά- Σημασία**

Το γραφένιο αποτελεί ένα νανοδομικό υλικό του άνθρακα με πολυάριθμες εφαρμογές, το οποίο αντιμετωπίζεται από σύσσωμη την ερευνητική κοινότητα ως ένα από τα πιο ενδιαφέροντα και πολλά υποσχόμενο νανοϋλικό. Η απομόνωση του γραφενίου πυροδότησε μια πραγματική επανάσταση στην επιστήμη των υλικών, ενώ η ανακάλυψη άλλων νανομορφών άνθρακα όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες

άνθρακα, οι νανοδίσκοι άνθρακα, οι νανοτελείες άνθρακα, οι ενώσεις εντεθειμένου γραφίτη και η ευρεία ποικιλία ιδιοτήτων (ηλεκτρικών, θερμικών, μαγνητικών, μηχανικών) που συνοδεύει αυτά τα υλικά έχει επεκτείνει το φάσμα των εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς όπως η κατασκευή αισθητήρων, τα αγώγιμα μελάνια, η μεταφορά φαρμάκων, η ανάπτυξη διάφορων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, καθώς και στην παραγωγή σύνθετων υλικών. Στην πραγματικότητα η ανακάλυψη και αξιοποίηση των ιδιοτήτων του γραφενίου άνοιξε το δρόμο για την εξερεύνηση και κατανόηση των ιδιοτήτων των ανόργανων δισδιάστατων (2D) υλικών. Το πλήθος των δισδιάστατων υλικών είναι τεράστιο και περιλαμβάνει σημαντικές κατηγορίες υλικών (Σχήμα B.11). Ανάμεσα σε αυτές ξεχωρίζουν μερικές νέες εξωτικές δισδιάστατες νανοδομές, όπως το *γερμανένιο* και το *γερμανάνιο* (GeH – το ανάλογο του γραφενίου), το *σιλισάνιο* (SiH) και το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου (h-BN) που ονομάζεται και λευκό γραφένιο (white graphene). Τα παραπάνω υλικά αποτελούν μέλη της οικογένειας των *ανάλογων του γραφενίου* (graphene analogues). Μία ακόμη σημαντική κατηγορία δισδιάστατων υλικών με έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον είναι η οικογένεια των *δισδιάστατων διχαλκογονιδίων των μετάλλων μετάπτωσης* (TMDs). Κύρια μέλη είναι το θειούχο μολυβδένιο ( $\text{MoS}_2$ ), το θειούχο ταντάλιο ( $\text{TaS}_2$ ), το σεληνιούχο βισμούθιο ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), το σουλφίδιο του κασσιτέρου ( $\text{SnS}_2$ ), το σεληνιούχο ίνδιο ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ), το σεληνιούχο γάλλιο ( $\text{GaSe}$ ), το θειούχο γάλλιο ( $\text{GaS}$ ), το σεληνιούχο βανάδιο ( $\text{VSe}_2$ ), ο θειούχος σίδηρος ( $\text{FeS}$ ), το σεληνιούχο βολφραμιο ( $\text{WSe}_2$ ) και το τελουριούχο γάλλιο ( $\text{GaTe}$ ). Η κατηγορία των *δισδιάστατων οξειδίων* απαρτίζεται από κάποια οξείδια περοβσκιτών [ $\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{Ca,Sr})_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{10}$ ], από τα φυλλόμορφα οξείδια του χαλκού καθώς και από κάποια τυπικά οξείδια φυλλόμορφης δομής όπως το  $\text{RuO}_2$  και το  $\text{MnO}_2$ . Σημαντική, επίσης, κατηγορία είναι αυτή των *φυλλόμορφων αργίλων* και των *διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής* με χαρακτηριστικά παραδείγματα τον τάλκη, τον υδροταλκίτη και τον καολίνη. Υπάρχουν και άλλες τρεις κατηγορίες λίγο πιο σπάνιων και εξωτικών δισδιάστατων υλικών, οι οποίες είναι κάποια αλογονίδια μετάλλων (όπως το  $\text{CrCl}_3$  και το  $\text{MoCl}_2$ ), η κατηγορία του φωσφορικού ή φωσφονικού ζirkονίου [π.χ.  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ] καθώς και τα δισδιάστατα καρβίδια και νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης (π.χ.  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ).



**Σχήμα Β.11.** Κατηγορίες και εφαρμογές δισδιάστατων υλικών.

Τα δισδιάστατα (2D) ανόργανα υλικά παρουσιάζουν κάποιες αξιοσημείωτες αλλαγές στις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να οφείλονται στη συγκράτηση (περιορισμό) των ηλεκτρονίων (electron confinement) και στο γεγονός πως τα σχηματιζόμενα φύλλα τους βρίσκονται σε στενή επαφή μεταξύ τους. Αυτή η απουσία ενδοστρωματικής αλληλεπίδρασης (interlayer interaction) παίζει σημαντικό ρόλο στην αλλαγή των ιδιοτήτων τους, λόγω των κβαντικών φαινομένων και την υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου.

Η επιφανειακή φύση αυτών των δισδιάστατων υλικών δίνει τη δυνατότητα να προσαρμοστούν οι ιδιότητες τους από κάποιες επιφανειακές επεξεργασίες όπως είναι η χημική τροποποίηση (chemical functionalization) [17]. Επιπρόσθετα, τα 2D ανόργανα υλικά μπορούν να αποφυλλοποιούνται σε διάφορους διαλύτες (αιωρήματα μικρών νανοφυλλιδίων) [18].

Ένας από τους κύριους λόγους για τη γρήγορη ερευνητική πρόοδο των 2D υλικών είναι το πλήθος των μοναδικών ιδιοτήτων που έχουν παρατηρηθεί, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια και οι ανώτερες οπτικές, ηλεκτρικές, θερμικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με άλλα μονοδιάστατα ανόργανα υλικά. Με πάχος μόλις ενός ατόμου τα ανόργανα 2D υλικά εμφανίζονται ως ο κατάλληλος υποψήφιος προκειμένου να δημιουργηθεί μια νέα γενιά νανοηλεκτρονικών διατάξεων. Λόγω της δισδιάστατης φύσης τους επιτρέπουν μια πολύ υψηλή κινητικότητα των φορέων

αγωγιμότητας- τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες- καθώς επίσης και μια υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Οι 2D κρύσταλλοι παρουσιάζουν δύο αλλοτροπικές μορφές, ένα μονοατομικό φύλλο (single layer) όπου οι μεταφορείς φορτίου μοιάζουν με σχετικιστικά σωματίδια Dirac [19] και μερικά στρώματα φύλλων (few layers), όπου τα ηλεκτρόνια διαθέτουν κάποιες Dirac ιδιότητες, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν και παραβολική διασπορά (parabolic dispersion) [19]. Σε πολλές περιπτώσεις και οι δύο μορφές θεωρούνται ως ημιαγωγοί με μηδενικό ηλεκτρονιακό χάσμα (gapless). Ωστόσο, σε αντίθεση με τα μονοατομικά φύλλα, όπου η απουσία ενός κενού προστατεύεται από την υψηλή συμμετρία του πλέγματος, η δεύτερη μορφή είναι πιο ευέλικτη: ένα εγκάρσιο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να ανοίξει ένα κενό [20-22] και η δομή της ζώνης χαμηλής ενέργειας μπορεί να αλλάξει ποιοτικά με ένα σχετικώς ασθενές στέλεχος. Η κατανόηση των ιδιοτήτων μεταφοράς των δισδιάστατων υλικών περιλαμβάνει επίσης τη μελέτη της συμπεριφοράς τους υπό την παρουσία ενός ισχυρά μαγνητικού πεδίου. Αυτό αποτελεί ένδειξη του θεμελιώδους κβαντικού φαινομένου Hall [21-24].

Επιπλέον, τα ανόργανα 2D υλικά θεωρούνται άριστα υλικά φωτο-ανίχνευσης, διότι οι φορείς φορτίου παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα (ή ευκινησία). Έτσι, η αγωγιμότητα αυτών των υλικών είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην ηλεκτροστατική διατάραξη. Αυτό καθιστά τα δισδιάστατα υλικά κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται το φαινόμενο της φωτο-ανίχνευσης όπως είναι η βιοιατρική απεικόνιση και οι ολοκληρωμένες ηλεκτρονικές συσκευές. Επιπρόσθετα, το πάχος των μονοατομικών φύλλων των 2D υλικών επιτρέπει την παρατήρηση της αγωγιμότητας του δείγματος, γεγονός το οποίο τα καθιστά άριστα υλικά σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές όπως η οπτοηλεκτρονική και οι αισθητήρες [21].

Το μηδενικό ηλεκτρονιακό χάσμα (band gap) των υλικών αυτών επιτρέπει το μεγάλο εύρος απορρόφησης στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που κυμαίνεται από την υπέρυθη (IR) περιοχή του φάσματος ως την υπεριώδη (UV) [25]. Συγχρόνως, ένας μικρός αριθμός πακτωμένων φύλλων ενός δισδιάστατου υλικού παρουσιάζει απορρόφηση μικρότερη του 10 %, ενώ σε ένα φύλλο με πάχος ενός ατόμου η απορρόφηση του προσπίπτοντος λευκού φωτός είναι της τάξης του 2.3 %, τιμή η οποία πιθανώς να οφείλεται στο πάχος των φύλλων ή/και στη διαφάνεια τους [26]. Το γεγονός αυτό μαζί με την εξαιρετική αγωγιμότητα τα καθιστά ιδιαίτερα εφαρμόσιμα ως ηλεκτρόδια σε πολλές ηλεκτρονικές συσκευές συμπεριλαμβανομένων των ηλιακών κυττάρων και των συσκευών υγρών κρυστάλλων [27, 28]. Ακόμα κι αν αυτό

είναι σίγουρα ένα συναρπαστικό θέμα, οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι μάλλον άγνωστες και η σχέση μεταξύ των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων θα ανοίξει νέα πεδία στην έρευνα των 2D υλικών τα επόμενα χρόνια.

Τα ανόργανα δισδιάστατα (2D) υλικά παρουσιάζουν επίσης εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, έχοντας μια μεγάλη αντοχή θραύσης [28, 29], η οποία σε σύγκριση με το χάλυβα είναι 200 φορές υψηλότερη. Η 2D φύση τους και η δύναμη των χημικών τους δεσμών τα καθιστά επιθυμητά ως ενισχυτικά μέσα σε πολυμερικά υλικά (νανοσύνθετα υλικά), καθώς με αυτό τον τρόπο ενισχύονται σε σημαντικό βαθμό οι μηχανικές τους ιδιότητες.

### **B.2.1 Αλλοτροπικές δομές του άνθρακα**

Η μοναδική ικανότητα των ατόμων άνθρακα να συμμετέχουν σε ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα σε διαφορετικές καταστάσεις υβριδοποίησης ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) ή με μη μεταλλικά στοιχεία, τούς επιτρέπει να σχηματίσουν ένα ευρύ φάσμα δομών, από μικρά μόρια έως μεγάλες αλυσίδες. Αυτή η ιδιότητα καταδεικνύει την τεράστια σημασία της οργανικής χημείας και της βιοχημείας στη ζωή. Πριν από δύο αιώνες, ο άνθρακας αποδείχθηκε για πρώτη φορά ότι υπάρχει σε οργανικά μόρια και βιομόρια, καθώς και σε άλλα φυσικά υλικά, όπως οι διάφοροι τύποι του άμορφου άνθρακα, των διαμαντιών και του γραφίτη. Αν και τα διαμάντια και ο γραφίτης αποτελούνται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα, οι ιδιότητές τους είναι πολύ διαφορετικές. Το διαμάντι είναι ένας διαφανής ηλεκτρικός μονωτής και το πιο σκληρό γνωστό υλικό. Αντίθετα, ο γραφίτης είναι ένα μαύρο αδιαφανές μαλακό υλικό με αξιοσημείωτη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτές οι διαφορές προέρχονται από τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα σε κάθε περίπτωση. Το διαμάντι αποτελείται από τετραεδρικά άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό, τα οποία σχηματίζουν μοναδικούς μεγάλους κρυστάλλους. Αντιθέτως, ο γραφίτης αποτελείται από πακεταρισμένα μονοατομικά φύλλα γραφενίου που συγκρατούνται μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Αυτά τα μονοστρωματικά φυλλίδια γραφενίου αποτελούνται από  $sp^2$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα, τα οποία πακετάρονται σε ένα δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα.

Τα τελευταία χρόνια, ο κενός χώρος μεταξύ οργανικών μορίων και φυσικών υλικών του άνθρακα έχει καλυφθεί εν μέρει από τον προσδιορισμό μιας σειράς νέων υλικών με εκπληκτικές ιδιότητες και ποικίλες πιθανές εφαρμογές στην τεχνολογία. Η

πρώτη από αυτές τις νανοδομές άνθρακα που ανακαλύφθηκε ήταν το μόριο των φουλερενίων ( $C_{60}$ ), το οποίο αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1985 [30, 31]. Στη συνέχεια ανακαλύφθηκαν αρκετά άλλα φουλερένια, συμπεριλαμβανομένων των  $C_{20}$ ,  $C_{70}$  και ακόμη μεγαλύτερων ειδών, αλλά το  $C_{60}$  είναι μακράν το πιο διαδεδομένο μέχρι σήμερα. Κάθε μόριο  $C_{60}$  αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα με υβριδισμό  $sp^2$ , τα οποία βρίσκονται διατεταγμένα σε μια σειρά από εξάγωνα και πεντάγωνα προκειμένου να σχηματιστεί μια σφαιρική δομή. Τα φουλερένια είναι οι μικρότερες γνωστές νανοδομές σταθερού άνθρακα και βρίσκονται στο όριο μεταξύ μορίων και νανοϋλικών. Ως παράδειγμα, το  $C_{60}$  θα μπορούσε λογικά να θεωρηθεί ως ένα μεγάλο σφαιρικό οργανικό μόριο δεδομένης της διαλυτότητάς του σε οργανικούς διαλύτες (ειδικότερα το τολουόλιο). Ένα άλλο σημαντικό βήμα στην ανάπτυξη των νανοϋλικών του άνθρακα έγινε έξι χρόνια αργότερα, με την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) από τον Iijima [32-34]. Λόγω του μεγέθους και του σχήματός τους, οι ιδιότητες των CNTs είναι εντελώς διαφορετικές από αυτές του  $C_{60}$ . Κατά συνέπεια, οι πιθανές εφαρμογές τους είναι διαφορετικές. Μεταξύ άλλων έχουν μελετηθεί ως συστατικά σύνθετων υλικών με πολυμερή και ως υποστρώματα για την εναπόθεση καταλυτικών νανοσωματιδίων.

Η ανακάλυψη αυτών των δύο βασικών αλλοτροπικών δομών, (φουλερένια και νανοσωλήνες άνθρακα), βοήθησε στην ανάπτυξη και άλλων νανοδομών άνθρακα με μοναδικά σχήματα (single-walled carbon nanohorns, onion-like carbon spheres, bamboo-like nanotubes κ.λπ.). Η ύπαρξή τους είναι εξίσου σημαντική, διότι αποδεικνύει περαιτέρω την ικανότητα του άνθρακα να σχηματίζει μοναδικές νανοδομές.

Η πιο πρόσφατα απομονωμένη νανοδομή άνθρακα είναι το γραφένιο, το οποίο αποτελεί το δομικό στοιχείο του γραφίτη. Η ύπαρξή του είχε προβλεφθεί πριν από 7 δεκαετίες [35] ενώ είχε ταυτοποιηθεί πειραματικά το 1962 από τους Boehm και τους συνεργάτες του [36]. Ωστόσο απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά το 2004 από τους Andre Geim και Konstantin Novoselov [37].

Η οικογένεια του γραφενίου περιλαμβάνει πολλές παρόμοιες νανοδομές που αποτελούνται από ένα μονοατομικό φύλλο γραφενίου (ή μερικά λίγα σε αριθμό φύλλα). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή γραφενίου, καθεμία από τις οποίες παράγει προϊόντα με διαφορετικά μεγέθη και διαφορετικό βαθμό οξειδωσης. Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις κβαντικές τελείες

γραφενίου ή GQD, οι οποίες παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.

Όλες αυτές οι αλλοτροπικές δομές του άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως μέλη της ίδιας ομάδας επειδή αποτελούνται κυρίως από  $sp^2$  άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό πλέγμα. Αυτή η κοινή δομή σημαίνει ότι όλες έχουν κάποιες κοινές ιδιότητες, αν και παρουσιάζουν επίσης σημαντικές διαφορές λόγω των διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων. Όλες οι νανοδομές παρουσιάζουν παρόμοια επίπεδα ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μηχανικής αντοχής, χημικής δραστηριότητας και οπτικών ιδιοτήτων. Οι μεγαλύτερες διαφορές τους σχετίζονται με την ικανότητα διασποράς τους σε οργανικούς διαλύτες: το  $C_{60}$  είναι η μόνη εύκολα διαλυτή νανοδομή, αν και το γραφένιο διασπείρεται σε συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες. Πολλές από τις υπόλοιπες νανοδομές διασπείρονται ασθενώς σε οργανικούς διαλύτες, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό ασταθή αιωρήματα. Μια άλλη ομάδα νανοδομών άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί παράλληλα με τα γραφίτικά ( $sp^2$ ) είδη, είναι οι κβαντικές τελείες (C-dots) και τα νανοδιαμάντια. Τα νανοδιαμάντια αποτελούνται κυρίως από τετραεδρικά άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό, ενώ τα C-dots περιέχουν τόσο  $sp^3$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα όσο και  $sp^2$  σε διάφορες αναλογίες.

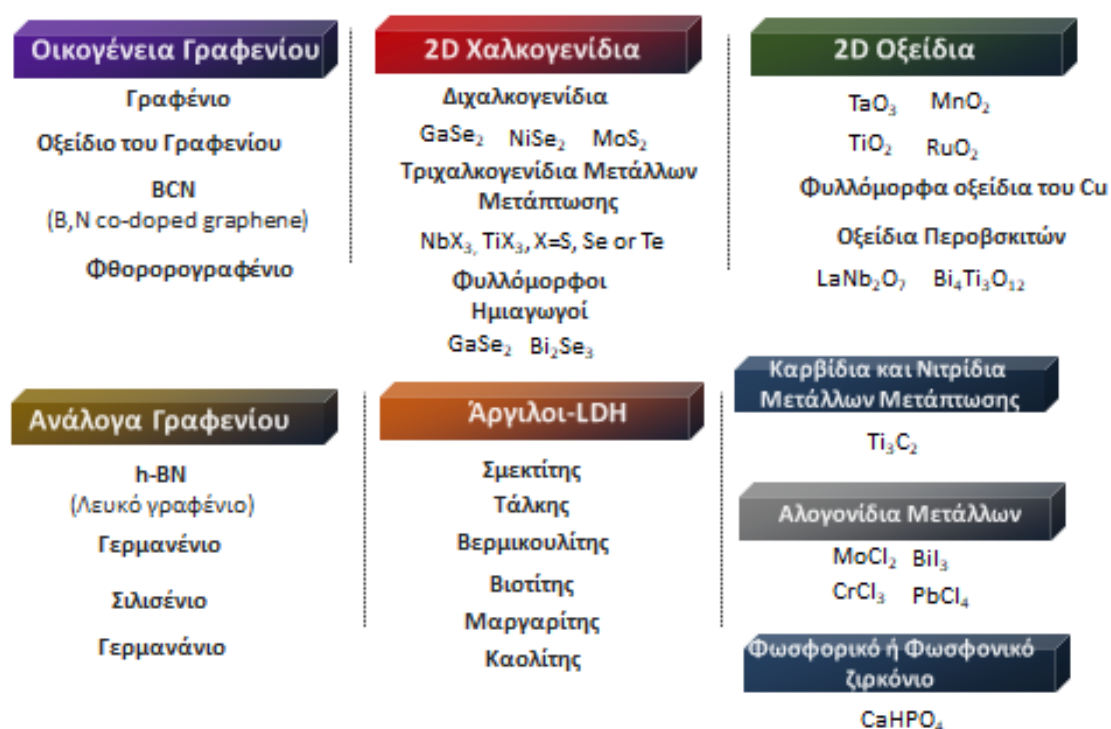
Συνδυάζοντας τις νανοδομές άνθρακα 0D, 1D και 2D, είναι δυνατό να σχηματιστούν νανوسύρματα (1D), υπέρλεπτες μεμβράνες (2D), τρισδιάστατες μικροσφαίρες (3D) και πιθανώς πολλά πιο ενδιαφέροντα υλικά.

Επομένως, οι νανοδομές άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως γέφυρες μεταξύ της νανο-επιστήμης και των μικρο/νάνο αρχιτεκτονικών που χρησιμοποιούνται στην ανάπτυξη ηλεκτρονικών, φωτονικών και οπτικοηλεκτρονικών μικρο/νάνο-συσκευών.

### **B.2.2 Γραφένιο–Οξείδιο του γραφενίου**

Το 2004 οι Novoselov και Geim [37] πυροδότησαν μια επανάσταση στην επιστήμη των υλικών με την ανακάλυψη του γραφενίου, το οποίο είναι ένα φύλλο ατόμων άνθρακα που είναι διευθετημένα σε κυψελοειδή διάταξη και διαθέτει πάχος ίσο με ένα άτομο άνθρακα. Η ανακάλυψή τους αυτή, οδήγησε στο βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010 [37], καθώς με μια εξαιρετικά απλή μέθοδο απομόνωσαν φύλλα γραφενίου, μέσω μηχανικής αποφυλλοποίησης του κρυσταλλικού γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας, μελετώντας τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού.

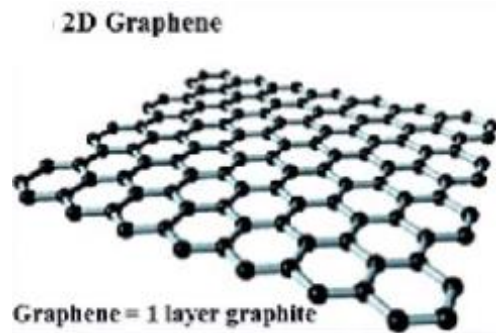
Ύστερα από ενδεδειγμένες προσπάθειες το γραφένιο κατέστη (για την ακρίβεια, το ίχνος του πάνω σε υπόστρωμα) ορατό με τη χρήση ενός συμβατικού οπτικού μικροσκοπίου. Η μοναδική ηλεκτρονική δομή αυτού του 2D υλικού έχει οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό συναρπαστικών ανακαλύψεων [38, 39]. Το γραφένιο αποτελεί ένα νέο νανοδομικό υλικό του άνθρακα με πολυάριθμες εφαρμογές, το οποίο αντιμετωπίζεται από σύσσωμη την ερευνητική κοινότητα ως ένα από τα πιο ενδιαφέροντα νανοϋλικά. Το παρακάτω σχήμα (Σχήμα Β.12) αποτελεί μια σχηματική απεικόνιση της οικογένειας των 2D υλικών.



**Σχήμα Β.12.** Οικογένειες και ταξινόμηση δισδιάστατων υλικών.

Ο όρος *γραφένιο* επινοήθηκε το 1962 από τον Hans-Peter Boehm, σαν ένας συνδυασμός της ονομασίας του γραφίτη (graphite) με μία κατάληξη -ene, περιγράφοντας έτσι μονοστρωματικά φύλλα άνθρακα συνδεδεμένα με διπλούς δεσμούς (Σχήμα Β.13) [40]. Επειδή η τρίτη του διάσταση είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη, το γραφένιο συνιστά το πρώτο δισδιάστατο κρυσταλλικό υλικό που απομόνωσε ο άνθρωπος.



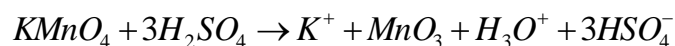


**Σχήμα B.13** Απεικόνιση δομής γραφενίου [41].

Ο γραφίτης, το υλικό που αποτελεί τη μύτη ενός μολυβιού, συνιστά μια πολυστρωματική δομή από γραφένια, τα οποία αλληλεπιδρούν πολύ ασθενώς μεταξύ τους (αυτός είναι και ο λόγος που ο γραφίτης χρησιμοποιείται ως στερεό λιπαντικό). Για να γίνει αντιληπτό πόσο λεπτό είναι το γραφένιο, αρκεί να αναφερθεί ότι ένας κρύσταλλος γραφίτη με πάχος μόλις ένα χιλιοστό αποτελείται από περίπου 3 εκατομμύρια φύλλα γραφενίου.

Το γραφένιο σε συνδυασμό με την υπέρλεπτη δομή του (πάχος ενός ατόμου), έχει εξαιρετικές ιδιότητες όπως διαφάνεια, εκατό φορές μεγαλύτερη σκληρότητα από το ατσάλι και ταυτόχρονα μεγάλη ελαστικότητα, υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα (δέκα φορές μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από το χαλκό) ενώ διακρίνεται και για τις ιδιαίτερες ηλεκτρικές ιδιότητες (φαινόμενο Hall) [38, 42]. Τελευταία, έχουν κατασκευαστεί νέα σύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο με ιδιαίτερα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες δημιουργώντας χαμηλού βάρους σύνθετα υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλη επιτυχία σε εφαρμογές όπως σε δορυφόρους και αεροπορικά συστήματα [43, 44]. Σε σύγκριση με ένα υποθετικό φιλμ από ατσάλι ίδιων διαστάσεων η αντοχή θραύσης του οποίου κυμαίνεται περίπου στα 0.08-0.4, N/m το γραφένιο εμφανίζει αντοχή 2-3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη (42 N/m) καθιστώντας το με τον τρόπο αυτό, θεωρητικά, το πιο δυνατό υλικό. Όμως, ένα μεγάλο και βασικό μειονέκτημα του γραφενίου είναι η χημική αδράνειά του που περιορίζει τη χρήση του στη δημιουργία νέων υβριδικών υλικών. Για το λόγο αυτό πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν στραφεί στην σύνθεση του **οξειδίου του γραφενίου** (ή **οξείδιο του γραφίτη** ή **γραφιτικό οξύ**), που χρονολογείται πολλές δεκαετίες πριν [45, 46]. Πρώτος, ο βρετανός χημικός Brodie, [47] το 1859, μελέτησε τη συμπεριφορά του γραφίτη, μέσω της επίδρασης ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου (υπερχλωρικό κάλιο), και παρουσία ενός επίσης ισχυρού οξέος, του νιτρικού οξέος.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τον Brodie τα συστατικά του τελικού υλικού ήταν ο άνθρακας, το υδρογόνο και το οξυγόνο με αναλογίες 61.04:1.85:37.11, αντίστοιχα, έχοντας πετύχει με αυτόν τον τρόπο αύξηση της μάζας του αρχικού γραφίτη. Οι επαναλαμβανόμενες διαδικασίες οξείδωσης είχαν ως επακόλουθο μία περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου, φτάνοντας σε κάποιο όριο μετά από τέσσερις αντιδράσεις οξείδωσης. Τελικά, ο Brodie, κατέληξε σε ένα τελικό υλικό, το οποίο μπορούσε να διασπαρεί σε νερό με ουδέτερο ή βασικό pH, αλλά όχι όξινο pH, ορίζοντας το ως γραφιτικό οξύ. Μετά το πέρας 40 ετών, ο Staudenmaier [48] βελτίωσε τη χημική οξείδωση του γραφίτη αυξάνοντας την παρουσία οξυγόνου στο τελικό υλικό με την ίδια χημική αντίδραση οξείδωσης του Brodie. Τέλος, οι Hummers και Offeman [49] ανέπτυξαν μία διαφορετική μέθοδο οξείδωσης του γραφίτη χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το υπερμαγγανικό κάλιο και ως οξύ το πυκνόθειικό οξύ, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτό τα ίδια επίπεδα οξείδωσης του γραφίτη. Συμπερασματικά, έχουν ερευνηθεί και άλλες παρόμοιες μέθοδοι οξείδωσης του γραφίτη αλλά αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η οξείδωση του γραφίτη εξαρτάται από τα οξειδωτικά, που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, από το είδος γραφίτη καθώς και από τις συνθήκες αντίδρασης. Για να γίνουν κατανοητές οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην οξείδωση του γραφίτη, είναι πιο εύκολο να μελετήσουμε τις αντιδράσεις των οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση οξείδωσης του γραφίτη. Οι Brodie και Staudenmaier χρησιμοποιούν το νιτρικό οξύ το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως ως οξειδωτικό στην τροποποίηση επιφανειών με αρωματικούς δακτυλίους όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα με τη δημιουργία ομάδων όπως καρβοξυλο-ομάδες με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίων NO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [50, 51]. Αντίθετα, στη μέθοδο Hummers το υπερμαγγανικό κάλιο και τοθειικό οξύ αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας το επτοξείδιο του μαγγανίου όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις που θεωρείται ισχυρό οξειδωτικό μέσο όταν έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις.



Γενικά, ο γραφίτης εμφανίζεται με διαφορετικές μορφολογίες και η πιο συνηθισμένη για τη καλύτερη οξείδωση του είναι αυτή των νιφάδων γραφίτη (flake

graphite), η οποία περιέχει ένα μεγάλο αριθμό εντοπισμένων ατελειών που εξυπηρετούν τη διαδικασία της οξειδωσης.

Η δομή του οξειδίου του γραφίτη είναι αρκετά παρόμοια με αυτή των αργίλων, οι οποίοι μοιράζονται μια σειρά από ιδιότητες, όπως αυτές της διόγκωσης (ενυδάτωσης) και της ένθεσης. Ως αποτέλεσμα, το οξείδιο του γραφίτη, είναι ένα υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει στον ενδοστρωματικό του χώρο διάφορα μόρια, όπως μεγάλου μήκους ανθρακικές αλυσίδες, μέταλλα μετάπτωσης, διάφορα υδρόφιλα μόρια και πολυμερή, παρασκευάζοντας έτσι υβριδικά υλικά, τα οποία είναι πολλά υποσχόμενα για διάφορες εφαρμογές και με έξυπνες ιδιότητες [52].

Η διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε διάλυμα, είναι σημαντική για το σχηματισμό παραγώγων και εξαρτάται από το είδος του διαλύτη, αλλά και από την επιφανειακή τροποποίηση του, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της οξειδωσης. Μέχρι σήμερα έχει βρεθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο καλύτερη θα είναι και η διασπορά σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό [52].

Η παρουσία των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου το καθιστά ένα εξαιρετικό υλικό, το οποίο μπορεί να φιλοξενήσει ένα πλήθος από μόρια (οργανικά και ανόργανα) στο ενδοστρωματικό χώρο του όπως αλυσίδες υδρογονανθράκων, [53] ιόντα μετάλλων μετάπτωσης [52], πολυμερή και άλλα υδρόφιλα μόρια [54].

Η προσθήκη διαφόρων ομάδων στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μέσω ομοιοπολικών ή μη ομοιοπολικών δεσμών, οδηγεί στην παραγωγή χημικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (chemically modified graphenes-CMGs), με σκοπό τη χρήση του υλικού σε πληθώρα εφαρμογών εξαιτίας των εξαιρετικών του ιδιοτήτων.

Οι χημικές πορείες που ακολουθούνται για τη χημική τροποποίηση αυτών των δισδιάστατων νανοδομών συνοψίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες (Σχήμα Β.14) [55]:

Προσκόλληση χημικών ομάδων στις λειτουργικές ομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών (covalent). Στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου υπάρχουν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως εποξυ-ομάδες, υδροξυλομάδες και καρβοξυλικές ομάδες [56]. Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας του οξειδίου του γραφενίου με διάφορα μόρια μπορεί να επιτευχθεί με διαφορετικούς τρόπους, εξαιτίας της ιδιότητας των μορίων να προσκολλούνται επιλεκτικά σε μία ή περισσότερες από τις λειτουργικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου [56] με τους εξής τρόπους:

(α) Ομοιοπολική σύνδεση οργανικών μορίων με τις καρβοξυλομάδες που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου.

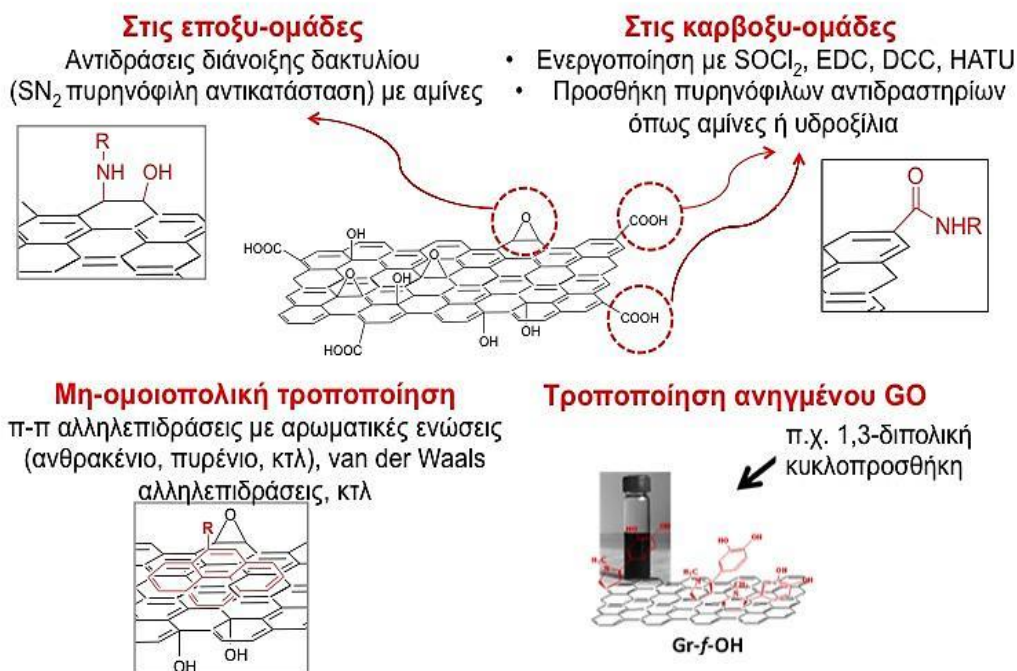
Μικρά οργανικά μόρια συνδέονται ομοιοπολικά με τις καρβοξυλικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου. Η αντιδράσεις σύζευξης αυτές συχνά απαιτούν την ενεργοποίηση των όξινων θέσεων. Με τη συνεχή προσθήκη νουκλεοφιλικών μορίων (αμίνες ή υδροξύλια) δημιουργούνται ομοιοπολικοί δεσμοί με τις ενεργές ομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου μέσω των σχηματισμένων αμιδίων ή εστέρων [57].

(β) Αντιδράσεις πυρηνόφιλης αντικατάστασης (*nucleophilic substitution reactions*) μεταξύ των αμινο-ομάδων των οργανικών μορίων και των εποξυ-ομάδων που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου.

Οι ομάδες που κυριαρχούν σε τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι οι εποξυ-ομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου ως εξής: οι τερματικές αμινομάδες ( $-NH_2$ ) διαφόρων οργανικών μορίων προσκολλώνται στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μέσω αντιδράσεων διάνοιξης δακτυλίων (*ring-opening reactions*) των εποξυ-ομάδων. Η μέθοδος έχει καθιερωθεί, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, ως η πιο υποσχόμενη για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων χημικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου, καθώς οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης (*nucleophilic substitution reactions*), πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου και σε υδατικό μέσο. Όλοι οι τύποι αλειφατικών και αρωματικών αμιμών, αμινοξέων, αμινοτερματικών βιομορίων, ιοντικών υγρών, ενώσεις πολυμερών μικρού μοριακού βάρους και σιλανίων έχουν χρησιμοποιηθεί με αυτή τη μέθοδο για το σχηματισμό παραγώγων οξειδίου του γραφενίου.

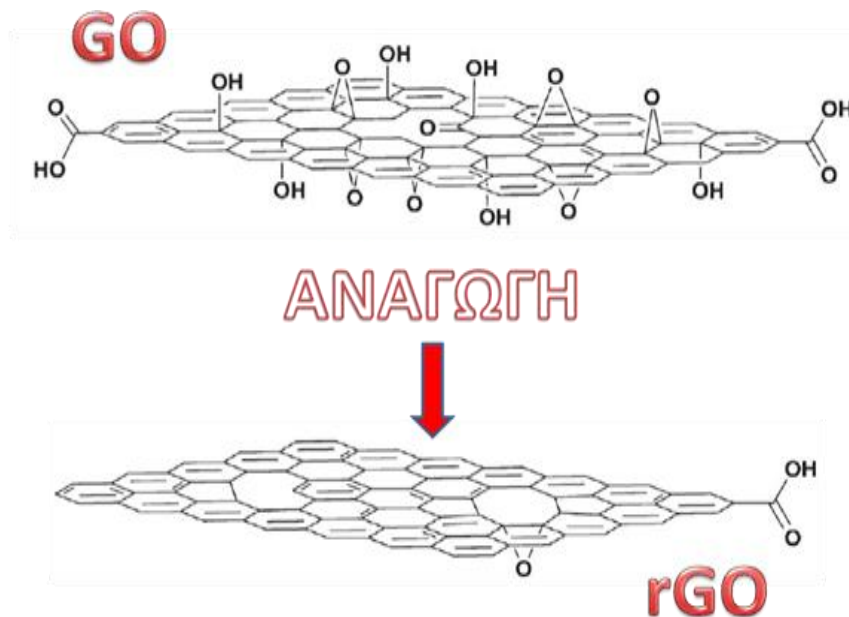
Μη ομοιοπολική (non-covalent) προσκόλληση πλήθους μορίων στην εξωτερική γραφιτική επιφάνεια των φύλλων. Η μη ομοιοπολική χημική τροποποίηση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου βασίζεται στη δημιουργία δεσμών Van der Waals ή σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων του φύλλου του οξειδίου του γραφενίου και πολυαρωματικών μορίων. Τέτοιου είδους δεσμοί δημιουργούνται ανάμεσα σε βιομόρια [58] ή αρωματικά πολυκυκλικά παράγωγα [56] και στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Τα υλικά αυτά συχνά βρίσκουν βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές.

## Αντιδράσεις Οξειδίου του Γραφενίου (GO)



**Σχήμα B.14.** Οι χημικές πορείες που ακολουθούνται για τη χημική τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου.

Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα ηλεκτρικός μονωτής εξαιτίας των  $sp^3$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα στο δίκτυο του. Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο (rGO) μπορεί να βελτιώσει τις ηλεκτρικές του ιδιότητες [59]. Στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου υπάρχουν λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο. Κατά την διαδικασία της αναγωγής οι ομάδες αυτές αποχωρούν σε μεγάλο βαθμό, λαμβάνοντας έτσι γραφένιο (rGO) όπως φαίνεται στο Σχήμα B.15.



**Σχήμα Β.15.** Σχηματική αναπαράσταση ενός φύλλου οξειδίου του γραφενίου (GO) πριν και μετά την αναγωγή (rGO).

Έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Οι κυριότερες είναι η χημική αναγωγή και η θερμική αναγωγή. Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο (rGO) μπορεί να βελτιώσει τις ηλεκτρικές του ιδιότητες και να αναδομήσει το πλέγμα του. Η μη ομοιοπολική χημική τροποποίηση των φύλλων του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου βασίζεται στη δημιουργία δεσμών Van der Waals ή σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων του φύλλου του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου και μικρών μορίων ή πολυμερών [56].

### B.2.3 Φυλλόμορφοι Άργιλοι

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι [60] ή άργιλοι ή πηλοί [61] είναι μικροκρυσταλλικά φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά με ορισμένη κρυσταλλική δομή και συνδυασμό ιδιοτήτων κατιοανταλλαγής, ένθεσης και διόγκωσης, που τους καθιστά μοναδικούς [60]. Η δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου  $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$  και από ένα οκταεδρικό φύλλο μετάλλου  $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ , όπου  $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+,3+}$ , το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ των τετραεδρικών φύλλων. Η κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το τετραεδρικό φύλλο οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ ). Το άτομο του Si (με ατομική ακτίνα  $r = 0.24 \text{ \AA}$ ) βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου στις τέσσερις κορυφές του οποίου, βρίσκεται

τοποθετημένο ένα άτομο οξυγόνου (με ατομική ακτίνα  $r = 1.4 \text{ \AA}$ ). Συγκεκριμένα, κάθε τετράεδρο «μοιράζεται» τα τρία από τα τέσσερα οξυγόνα του με τα γειτονικά τετράεδρα σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο φύλλο. Το τέταρτο οξυγόνο ή OH είναι κάθετο στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης και μπορεί είτε να συνδέεται είτε όχι με το οκταεδρικό φύλλο. Η επόμενη σημαντική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο. Το οκταεδρικό αυτό φύλλο συνίσταται κυρίως από οκτάεδρα  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Fe}^{2+,3+}$  όπως προαναφέρθηκε. Τα μεταλλικά αυτά στοιχεία βρίσκονται τοποθετημένα στο κέντρο του οκταέδρου και συνδέονται με τα έξι άτομα O ή OH που βρίσκονται στα άκρα. Κάθε οκτάεδρο έχει από κοινού με τα γειτονικά οκτάεδρα τα τέσσερα οξυγόνα, σχηματίζοντας έτσι το οκταεδρικό φύλλο. Τα υπόλοιπα δύο οξυγόνα τοποθετούνται πάνω και κάτω από το φύλλο αντίστοιχα, προσδίδοντας στο κάθε οκτάεδρο αρνητικό φορτίο ίσο με -2. Στην περίπτωση που τα οκτάεδρα σχηματίζονται από δισθενή ιόντα μετάλλων τότε όλες οι θέσεις των οκταέδρων είναι κατειλημμένες. Στην περίπτωση αυτή το φύλλο ονομάζεται τρι-οκταεδρικό, επειδή για να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο θα πρέπει και οι τρεις κατιονικές θέσεις να καλυφθούν με μισή μοναδιαία κυψελίδα. Εάν τα οκτάεδρα σχηματίζονται από τρισθενή κατιόντα μετάλλων (π.χ.  $\text{Al}^{3+}$ ), τότε μόνο τα 2/3 των κατιονικών θέσεων είναι κατειλημμένες και το φύλλο ονομάζεται δι-οκταεδρικό. Ο σχηματισμός και η τελική δομή των φυλλόμορφων αργίλων είναι αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα αντίστοιχα οκταεδρικά. Η συμπύκνωση πραγματοποιείται με αμοιβαία συνεισφορά των ασύνδετων οξυγόνων του τετραεδρικού και οκταεδρικού φύλλου. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται οι λεγόμενοι 1:1 άργιλοι ή αλλιώς TO (T = τετράεδρο, O = οκτάεδρο). Άλλοι τύποι αργίλων που συναντώνται είναι οι 2:1, 2:2 ή 2:1:1 άργιλοι.

Στους αργίλους πολλές φορές τα οκταεδρικά ή τετραεδρικά κατιόντα αντικαθίστανται από άλλα κατιόντα, τα οποία όμως θα πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος, ώστε να μπορούν να προσαρμοστούν στη δομή του φυλλόμορφου αργίλου. Έτσι, συχνά παρατηρείται μερική αντικατάσταση των  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  στο τετραεδρικό φύλλο και των  $\text{Al}^{3+}$  από  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ή  $^{3+}$ ,  $\text{Li}^{+}$  στο οκταεδρικό φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *ισόμορφη αντικατάσταση* και είναι υπεύθυνο για μερικές από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αργίλων. Η αντικατάσταση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα ο αρχικώς ουδέτερος άργιλος να αποκτά αρνητικό φορτίο, το οποίο και εξουδετερώνεται με προσρόφηση στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου διαφόρων τύπων κατιόντων, όπως  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,

$Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Τα κατιόντα αυτά ονομάζονται αντισταθμιστικά και βρίσκονται υπό ενυδατωμένη μορφή ή είναι σύμπλοκα κατιόντα.

Η ποσότητα του αρνητικού φορτίου, που αποκτά ο άργιλος σαν συνέπεια της ισόμορφης αντικατάστασης, είναι χαρακτηριστική για κάθε άργιλο, και ονομάζεται **κατιοανταλλακτική ικανότητα** (Cation Exchange Capacity ή CEC) και εκφράζεται σε meq των ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα μάζας του αργίλου. Η κατιοανταλλακτική ικανότητα οφείλεται, εκτός από την ισόμορφη αντικατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα, και στο σπάσιμο των δεσμών στις άκρες των φύλλων, καθώς επίσης και στην πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι ένα τμήμα της CEC είναι ανεξάρτητο του pH και οφείλεται στη ισόμορφη αντικατάσταση και ένα άλλο τμήμα (περίπου το 10% της συνολικής τιμής της) εξαρτάται από το pH και οφείλεται όπως αναφέρθηκε στους σπασμένους δεσμούς και στην αποπρωτονίωση. Γενικά η CEC εξαρτάται από i) το σχήμα του κρυστάλλου, ii) το pH, iii) τη θερμοκρασία, iv) τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων και v) τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της.

Τα αργιλοπυριτικά φύλλα συγκρατούνται σε παράλληλη διάταξη το ένα με το άλλο λόγω δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως που αναπτύσσονται μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών και των αντισταθμιστικών κατιόντων. Όταν η άργιλος προστεθεί σε έναν πολικό διαλύτη, τα πολωμένα μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου, προκαλώντας την ενυδάτωση των κατιόντων με συνέπεια τη διόγκωση της αργίλου. Το φαινόμενο της διόγκωσης είναι αντιστρεπτό και η άργιλος επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση με απομάκρυνση του νερού.

Για την πραγματοποίηση της διόγκωσης απαραίτητη προϋπόθεση είναι το άθροισμα των απωστικών δυνάμεων να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των έλκτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση που η ενδοστρωματική απόσταση ξεπεράσει κάποια οριακή τιμή χαρακτηριστική για κάθε τύπο αργίλου οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των φυλλιδίων παύουν να υφίστανται ή καθίστανται πολύ ασθενείς οπότε και παρατηρείται *αποφυλλοποίηση* (delamination) της φυλλόμορφου αργίλου. Η διαδικασία της διόγκωσης εξαρτάται από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος καθώς και από την πυκνότητα του φορτίου της αργίλου. Το μέγεθος της ενδοστρωματικής διόγκωσης εξαρτάται από τη φύση του παράγοντα διόγκωσης, το ιοανταλλακτικό κατιόν, το φορτίο του φύλλου καθώς και τη θέση του φορτίου. Κατά



τη διαδικασία παρασκευής **υποστυλωμένων αργίλων** λαμβάνει χώρα η κατιοανταλλαγή των αντισταθμιστικών κατιόντων και **ένθεση** [62, 63] (intercalation) του υποστυλωτή, ο οποίος συνήθως είναι ένα ολιγοπυρηνικό μεταλλικό κατιόν. Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση του υλικού σε μεγάλη θερμοκρασία με απώτερο σκοπό τη δημιουργία οξειδίων των μετάλλων και τη σύνδεσή τους με τα αργιλοπυριτικά φύλλα.

### B.3 Υπεργολικές Αντιδράσεις

Ο άνθρακας αποτελεί ένα γοητευτικό στοιχείο, το οποίο διαδραματίζει κεντρικό και καταλυτικό ρόλο στην επιστήμη των υλικών λόγω της ποικιλίας των μορφών και των μαγνητικών ιδιοτήτων του [64]. Λαμβάνεται γενικά από οργανικές ενώσεις με πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου να υπάρχει η απαραίτητη ενέργεια που απαιτείται για την απόσπαση των ατόμων άνθρακα από τις ενώσεις του δηλαδή, μια διαδικασία, η οποία καταναλώνει ενέργεια και απαιτεί τη θέρμανση μίας οργανικής πρόδρομης ένωσης σε ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για ποικίλες χρονικές περιόδους [65]. Από αυτή την άποψη, η ανάπτυξη γρήγορων, αυθόρμητων συνθετικών μεθόδων, με τρόπο που απελευθερώνουν ενέργεια (π.χ. εξώθερμες) σε συνθήκες περιβάλλοντος θα είχε μεγάλη αξία στη σύνθεση νανοϋλικών άνθρακα.

Εναλλακτικά, ο άνθρακας μπορεί να ληφθεί με μη-πυρολυτικές μεθόδους, όπως η χημική εναπόθεση ατμών [66], η υδροθερμική μέθοδος [67], οι οποίες ωστόσο επίσης καταναλώνουν ενέργεια (π.χ. και οι δύο απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για τη ομαλή διεξαγωγή των πειραμάτων). Ωστόσο, είναι δυνατόν να παραχθεί άνθρακας σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς δαπάνη ενέργειας; Η απάντηση είναι **ναι**. Ένα παλιό αλλά κλασικό παράδειγμα αναφέρεται στην εξώθερμη ανθρακοποίηση της ζάχαρης με συμπυκνωμένο θειϊκό οξύ.

Τα υπερβολικά μείγματα αποτελούνται από δύο διαφορετικές χημικές ουσίες που αναφλέγονται αυθόρμητα όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Η μία χημική ουσία παίζει το ρόλο του ισχυρού οξειδωτικού (π.χ. αμιζόν  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), ενώ η άλλη το ρόλο του οργανικού καυσίμου (ανιλίνη, παράγωγα της υδραζίνης, ιοντικά υγρά, ακετυλένιο) [68-71]. Τέτοιες αντιδράσεις χρησιμοποιούνται συχνά σε πειράματα για να δείξουν την εντυπωσιακή ισχύ της χημικής ενέργειας, καθώς και τρόπους για την

εκμετάλλευσή της. Οι φλόγες, οι καπνοί, ο ήχος και η κίνηση που παράγονται από αυτές τις αντιδράσεις δημιουργούν ένα εκπληκτικό αποτέλεσμα που αιχμαλωτίζει τις αισθήσεις του παρατηρητή. Είναι ενδιαφέρον ότι πολλές από αυτές τις αντιδράσεις παράγουν άνθρακα, εφόσον χρησιμοποιηθούν κατάλληλες οργανικές πρόδρομες ενώσεις ως καύσιμα.

Απροσδόκητα, στη βιβλιογραφία, λίγη έμφαση δίνεται σε αυτή τη σημαντική πτυχή των υπεργολικών αντιδράσεων [72]. Λαμβάνοντας υπόψη τον κεντρικό ρόλο του άνθρακα στην επιστήμη και τη σύνθεση των υλικών, οι υπεργολικές αντιδράσεις μπορούν σίγουρα να προσφέρουν μια εναλλακτική λύση προς την άμεση σύνθεση νανοϋλικών άνθρακα όντας θερμοδυναμικά προτιμητέα σε συνθήκες περιβάλλοντος με εξοικονόμηση ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό, δεν απαιτείται εξωτερική πηγή θερμότητας για να ανθρακοποιήσει τις οργανικές πρόδρομες ενώσεις, όπως φούρνοι που καταναλώνουν ενέργεια και λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία. Στην πραγματικότητα, οι υπεργολικές αντιδράσεις απελευθερώνουν σημαντικές ποσότητες ενέργειας που θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν περαιτέρω στην παραγωγή ωφέλιμου έργου (μηχανικό, ηλεκτρικό, χημικό κ.λπ.). Επιπλέον, τέτοιες αντιδράσεις είναι κινητικά προτιμητέες, επιτρέποντας έτσι την ταχεία δημιουργία προϊόντος σε θερμοκρασία δωματίου και σε ατμοσφαιρική πίεση (π.χ., μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα). Ως αποτέλεσμα, οι υπεργολικές αντιδράσεις βρίσκουν τεράστιες εφαρμογές σε πυραυλικά καύσιμα και προωθητικά πυραύλων. Αλλά όταν αυτή η ιδέα, εφαρμόζεται σε μικρή κλίμακα, παρέχει μια καινοτόμα συνθετική προσέγγιση για την προετοιμασία διαφορετικών νανοδομών άνθρακα σε συνθήκες περιβάλλοντος με εξώθερμο τρόπο. Η αύξηση σε βιομηχανική κλίμακα (scale – up) της μεθόδου υπό ασφαλείς συνθήκες αποτελεί κρίσιμο παράγοντα ώστε να γίνει ευρέως αποδεκτή η προτεινόμενη μέθοδος στο μέλλον. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές άλλες συνθετικές μέθοδοι που παρουσίαζαν επίσης σοβαρούς κινδύνους, όπως η τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (Flame Spray Pyrolysis, FSP), χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα χάρη σε τεχνικές αναβαθμίσεις με την πάροδο του χρόνου. Οι συνεχείς εξελίξεις στη μηχανική πυραύλων θα καθορίσουν πιθανώς την πορεία προς την ανάπτυξη πιλοτικών συσκευών για την υπεργολική σύνθεση σε μεγάλη κλίμακα.

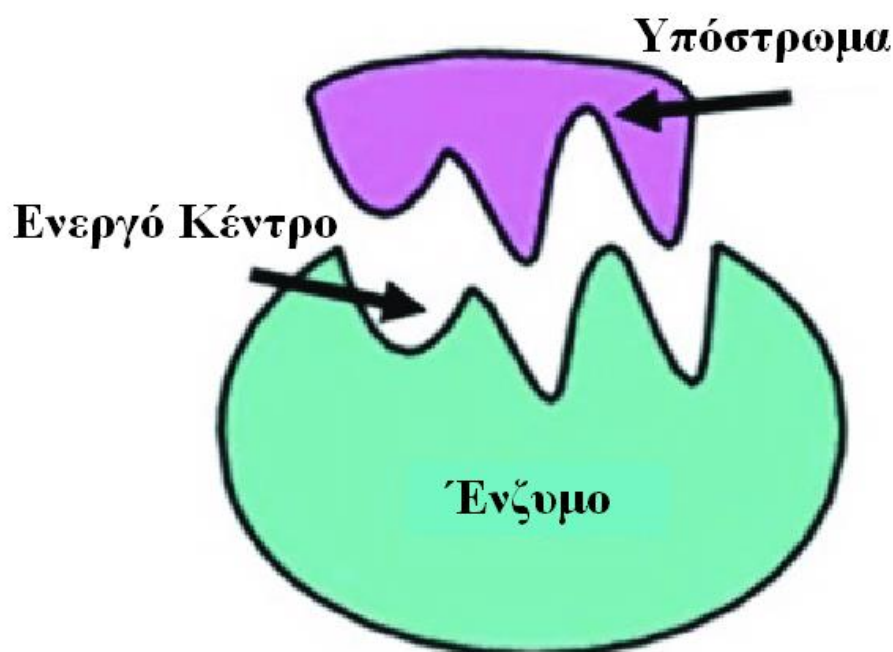
Οι υπεργολικές αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για την αυθόρμητη και γρήγορη σύνθεση μιας ποικιλίας νανοδομημένων υλικών του άνθρακα. Πρόσφατα, η ομάδα μας εισήγαγε τις υπεργολικές αντιδράσεις ως ένα νέο εργαλείο σύνθεσης για την ταχεία και αυθόρμητη παρασκευή μιας μεγάλης ποικιλίας νανοϋλικών άνθρακα

σε συνθήκες περιβάλλοντος. Για παράδειγμα ελήφθησαν νανοφυλλίδια άνθρακα από την αυτό-ανάφλεξη διαλκυλαμιδίων του λιθίου στον αέρα [73], υψηλής κρυσταλλικότητας γραφίτης μέσω της αυθόρμητης αντίδρασης του υπερβολικού μείγματος ακετυλενίου-χλωρίου [72], νανοτελείες άνθρακα ή νανοφυλλίδια μέσω των υπερβολικών ζευγών με βάση το αντιδραστήριο του Girard T ή των γαντιών νιτριλίου χρησιμοποιώντας ατμίζον νιτρικό οξύ ως ισχυρό οξειδωτικό μέσο [71], νανοφυλλίδια άνθρακα ή υδροξυλιωμένα φουλερένια χρησιμοποιώντας κόκκους καφέ ή φουλερένια (C<sub>60</sub>) ως πηγές άνθρακα και υπεροξείδιο του νατρίου ως ισχυρό οξειδωτικό [74], συμπαγείς ή κοίλες νανοσφαίρες άνθρακα (dense and hollow carbon nanospheres) που προέρχονται από την αντίδραση του φερροκενίου με το υγρό βρώμιο σε θερμοκρασία δωματίου [69], νανοδίσκοι άνθρακα που λαμβάνονται μέσω του υπερβολικού ζεύγους του κυκλοπενταδιενυλίου του λιθίου/ατμίζον νιτρικό οξύ [70], νανοφυλλίδια άνθρακα μέσω της υπερβολικής αντίδρασης της φουρφοουριλικής αλκοόλης με ατμίζον νιτρικό οξύ σε συνθήκες περιβάλλοντος [75] και τέλος νανοφυλλίδια άνθρακα μέσω της αντίδρασης της αγωγίμης πολυανιλίνης με ατμίζον νιτρικό οξύ [76]. Προκειμένου να δείξουμε το γενικό χαρακτήρα της τελευταίας μεθόδου, η ιδέα εφαρμόστηκε και σε άλλα αγωγή πολυμερή (π.χ. πολυθειοφένιο, πολυπυρρόλιο) προς την απομόνωση διαφορετικών τύπων νανοδομών άνθρακα, όπως φθορίζουσες τελείες άνθρακα [76]. Αν και τα αγωγή πολυμερή θεωρούνται ακριβά αντιδραστήρια, ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι το σχετικά υψηλό κόστος τους είναι ισοδύναμο ή ακόμη μικρότερο από αυτό των ιοντικών υγρών, που μελετώνται ευρέως ως υπερβολικά καύσιμα και προωθητικά [68, 77-80]. Συνολικά, οι συγκεκριμένες αντιδράσεις είναι νέες στον τομέα των αγωγίμων πολυμερών, προσφέροντας νέα μονοπάτια στη σύνθεση νανοανθράκων, καθώς και νέα στερεά προωθητικά καύσιμα πυραύλων.

#### **B.4 Ένζυμα**

Τα ένζυμα αποτελούν μία κατηγορία πρωτεϊνών μεγάλου μεγέθους (με MB = 10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup>) που συντίθενται από ζωντανούς οργανισμούς και δρουν ως καταλύτες σε βιολογικές αντιδράσεις, δηλαδή επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις, χωρίς ωστόσο να συμμετέχουν στα αντιδρώντα της αντίδρασης αυτής ή να υπόκεινται σε δομική αλλοίωση. Για το λόγο αυτό ονομάζονται και βιοκαταλύτες [81].

Σε αντίθεση με τους κοινούς καταλύτες, τα ένζυμα εκδηλώνουν εκλεκτική δράση. Δηλαδή, συνηθίζουν να καταλύουν μία μόνο αντίδραση μιας και μοναδικής ένωσης, η οποία ονομάζεται υπόστρωμα του ενζύμου. Τα υποστρώματα συνδέονται στο ενεργό κέντρο των ενζύμων (το μέρος του μορίου που είναι υπεύθυνο για τη λειτουργία του ενζύμου), όπου συμβαίνει η κατάλυση. Το ενεργό κέντρο του ενζύμου και το υπόστρωμα έχουν σχέση ‘κλειδιού – κλειδαριάς’, δηλαδή εφαρμόζουν τέλεια μεταξύ τους (Σχήμα Β.16) [82].



**Σχήμα Β.16.** Το υπόστρωμα και το ενεργό κέντρο του ενζύμου έχουν σχέση κλειδιού-κλειδαριάς [83].

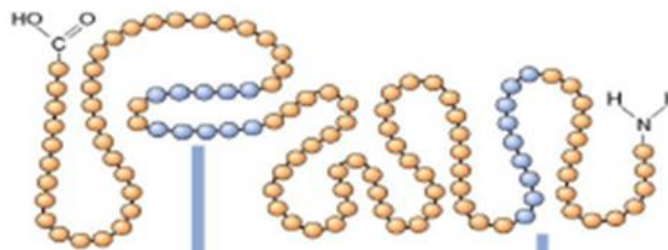
Όπως όλοι οι καταλύτες, έτσι και τα ένζυμα, δεν επηρεάζουν τη σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης και δεν επιφέρουν χημικές μεταβολές οι οποίες δεν ευνοούνται από ενεργειακής απόψεως. Τα ένζυμα μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης, ούτως ώστε αυτή να πραγματοποιείται ταχύτερα.

#### **B.4.1 Δομή ενζύμων**

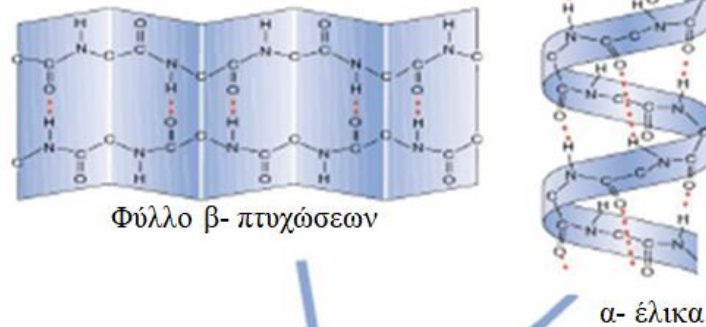
Τα ένζυμα παρουσιάζουν τέσσερα ιεραρχημένα δομικά επίπεδα οργάνωσης, τα οποία είναι τα εξής (Σχήμα Β.17) [84]:

- *Πρωτοταγής δομή*, η αλληλουχία των αμινοξέων στην πολυπεπτιδική αλυσίδα
- *Δευτεροταγής δομή*, η συσπείρωση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας προς δημιουργία ελικοειδούς ( $\alpha$  - έλικα) ή πτυχωτής ( $\beta$  - πτυχωτή επιφάνεια) μορφής
- *Τριτοταγής δομή*, η τελική διαμόρφωση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας στο χώρο
- *Τεταρτοταγής δομή*, η σύνδεση των τριτοταγών οργανωμένων δομών στο χώρο.

**(α) Πρωτοταγής Δομή**



**(β) Δευτεροταγής Δομή**



**(γ) Τριτοταγής Δομή**



**(δ) Τεταρτοταγής Δομή**



**Σχήμα Β.17.** Τα επίπεδα οργάνωσης του ενζύμου, (α) πρωτοταγής, (β) δευτεροταγής, (γ) τριτοταγής και (δ) τεταρτοταγής δομή [85].

#### **B.4.2 Κατηγορίες ενζύμων**

Τα ένζυμα ταξινομούνται σε έξι κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης που καταλύουν [86]:

- *Υδρολάσες*, καταλύουν αντιδράσεις υδρόλυσης
- *Ισομεράσες*, καταλύουν αντιδράσεις ισομερείωσης
- *Λιγάσες*, καταλύουν αντιδράσεις που συνδέουν δύο διαφορετικά μόρια
- *Λυάσες*, καταλύουν αντιδράσεις αποβολής ενός μικρού μορίου από κάποιο υπόστρωμα
- *Οξειδοαναγωγάσες*, καταλύουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής
- *Τρανσφεράσες*, καταλύουν αντιδράσεις μεταφοράς μιας ομάδας από ένα υπόστρωμα σε ένα άλλο

#### **B.4.3 Πλεονεκτήματα ενζύμων**

Τα ένζυμα εμφανίζουν μια πληθώρα πλεονεκτημάτων έναντι των χημικών καταλυτών, όπως είναι η υψηλή εξειδίκευση και εκλεκτικότητα για συγκεκριμένες αντιδράσεις, αλλά και η ικανότητα διάκρισης εναντιομερών ή οπτικών ισομερών. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει ότι αποφεύγεται η παραλαβή ανεπιθύμητων προϊόντων. Με τη χρήση ενζύμων είναι δυνατόν να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις, μειώνοντας έτσι το κόστος, και επιπλέον τα προϊόντα παράγονται αναλλοίωτα, αποφεύγοντας έτσι τις διαδικασίες καθαρισμού οι οποίες επιβαρύνουν και το περιβάλλον.

Συχνά, απαιτείται ένας μικρός αριθμός σταδίων για την παραλαβή του επιθυμητού προϊόντος, και επιπλέον, υπάρχουν κάποιες στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν μέσω των κλασικών χημικών μεθόδων χωρίς να δαπανηθεί αρκετός χρόνος και προσπάθεια. Τα ένζυμα λειτουργούν υπό γενικά ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και pH και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων [81].

#### **B.4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την ενζυμική δράση**

Η δράση των ενζύμων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση του υποστρώματος και του ενζύμου, αλλά και η φύση του διαλύτη.

##### **B.4.4.1 Η θερμοκρασία**

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης η οποία καταλύεται από ένζυμα, μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία. Για κάθε ένζυμο υπάρχει μία άριστη τιμή της θερμοκρασίας, στην οποία η ταχύτητα της αντίδρασης που καταλύεται γίνεται μέγιστη. Κάτω από αυτή την τιμή, οι δεσμοί υδρογόνου και οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις που διαμορφώνουν τη στερεοχημική δομή του ενζύμου, δεν επιτρέπουν στο ενεργό κέντρο να συνδεθεί με το υπόστρωμα με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μετουσίωση των ενζύμων, δηλαδή καταστροφή της τριτοταγούς δομής και απώλεια της λειτουργικότητάς τους, καθώς σπάνε οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων του ενζύμου [87].

##### **B.4.4.2 Το pH**

Οι ιοντικοί δεσμοί μεταξύ των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων είναι πολύ ευαίσθητοι στις συγκεντρώσεις ιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) και υδροξυλίου ( $OH^-$ ) που καθορίζουν το pH. Όταν το διάλυμα είναι όξινο υπάρχει υψηλή συγκέντρωση  $H^+$  ενώ όταν είναι βασικό υπάρχει υψηλή συγκέντρωση  $OH^-$ . Τα ιόντα αυτά παρεμβαίνουν περικυκλώνοντας τις αρνητικά και θετικά φορτισμένες πλευρικές ομάδες αμινοξέων αντίστοιχα, κι έτσι σπάνε τους ιοντικούς δεσμούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζει το σχήμα του ενεργού κέντρου και το ένζυμο να καθίσταται ανενεργό.

Για κάθε ένζυμο υπάρχει μια τιμή pH στην οποία παρουσιάζει τη μέγιστη δραστηριότητα. Τα περισσότερα δρουν σε pH 6.5 – 8.5, δηλαδή σε περίπου ουδέτερο περιβάλλον. Σε ακραίες τιμές τα ένζυμα συνήθως τείνουν να καταστραφούν, αλλά ωστόσο, υπάρχουν ένζυμα ικανά να διατηρήσουν τους ιοντικούς δεσμούς ανέπαφους ακόμη και σε ακραίες συνθήκες [88].

#### **B.4.4.3 Η συγκέντρωση του υποστρώματος**

Αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης, μέχρι ενός σημείου (σημείο κορεσμού) στο οποίο η συγκέντρωση είναι τόσο αυξημένη ώστε να γεμίζουν όλα τα ενεργά κέντρα των διαθέσιμων μορίων ενζύμου με υπόστρωμα. Από το σημείο αυτό κι έπειτα, δεν προκαλείται περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας καθώς τα επιπλέον μόρια υποστρώματος δεν βρίσκουν ελεύθερα μόρια ενζύμων για να ενωθούν [89].

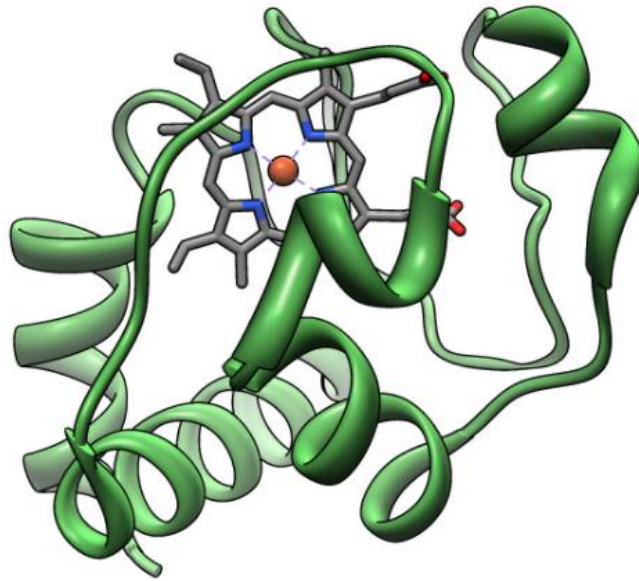
#### **B.4.4.4 Η συγκέντρωση του ενζύμου**

Η συγκέντρωση του ενζύμου είναι πολύ μικρότερη από εκείνη του υποστρώματος, συνεπώς, μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου μπορεί να επιφέρει μεγάλη αύξηση στο ρυθμό της αντίδρασης. Αυτό ισχύει μόνο εφόσον η θερμοκρασία και το pH είναι σταθερά και η συγκέντρωση του υποστρώματος δεδομένη [89].

#### **B.4.5 Κυτόχρωμα c**

Το κυτόχρωμα c είναι μια μικρή αιμοπρωτεΐνη, η οποία βρίσκεται χαλαρά συνδεδεμένη στο εσωτερικό της μεμβράνης του μιτοχονδρίου (Σχήμα B.18). Σε αντίθεση με άλλα κυτοχρώματα, το κυτόχρωμα c είναι άκρως διαλυτό, και σε *in vivo* καταστάσεις, αποτελεί βασικό συστατικό της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων, έχοντας μια ομάδα αίμης ομοιοπολικά συνδεδεμένη μέσω δύο θειοαιθερικών γεφυρών μεταξύ των κυστεϊνικών καταλοίπων της πρωτεΐνης και των βινύλ-πλευρικών αλυσίδων της αίμης. Μπορεί να υποστεί οξείδωση και αναγωγή, αλλά δεν είναι ικανή να δεσμεύσει το οξυγόνο.





**Σχήμα Β.18.** Απεικόνιση της δομής του κυτοχρώματος c.

Το κυτόχρωμα c έχει την ικανότητα να καταλύει αντιδράσεις υπεροξειδωσίας παρουσία ενός δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή ενός οργανικού διαλύτη. Άλλες αντιδράσεις, τις οποίες είναι ικανό να καταλύσει είναι αυτές της υδροξυλίωσης και της αρωματικής οξειδωσίας. Το κυτόχρωμα c βρίσκεται συνήθως εφαρμογή σε βιοαισθητήρες και κυψέλες βιοκαυσίμων.

#### **B.4.5.1 Πλεονεκτηματα**

Το κυτόχρωμα c, συγκεντρώνει αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον ως προς τη χρήση του ως βιοκαταλύτη, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει:

- Η ομάδα της αίμης, είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη στην πρωτεΐνη. Η ιδιότητα αυτή είναι πιθανότατα σημαντική για την κατάλυση παρουσία οργανικών διαλυτών. Το κυτόχρωμα c δεν χάνει την καταλυτική ομάδα της αίμης σε αυτά τα συστήματα, σε αντίθεση με τις υπεροξειδάσες που τη χάνουν.
- Το κυτόχρωμα c είναι ενεργό σε ένα μεγάλο εύρος pH. Κανένα άλλο ένζυμο δεν παραμένει ενεργό σε τόσο μεγάλο εύρος.
- Η βιοκαταλυτική δραστηρότητά του διατηρείται σε υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών διαλυτών.
- Το κυτόχρωμα c από καρδιά αλόγου, μπορεί να καταλύσει αντιδράσεις σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 120 °C, εμφανίζοντας μέγιστη δραστηρότητα

στους 80 °C. Επίσης, η θερμική σταθερότητά του αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό έπειτα από χημική τροποποίηση.

- Τέλος, το κυτόχρωμα c έχει χαμηλό κόστος. Επομένως, το κόστος και η σταθερότητά του, είναι οι δύο βασικοί παράγοντες που το καθιστούν κατάλληλο για βιοκατάλυση ευρείας κλίμακας.

## **B.5 Τεχνικές Χαρακτηρισμού**

### **B.5.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD)**

Οι ακτίνες -X (Röntgen 1895) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda \sim 10^{-11} - 10^{-9}$  m και παράγονται όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας προσπέσει σε έναν μεταλλικό στόχο. Η επιβράδυνση της δέσμης κατά την συνάντησή της με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας πεδήσεως στο οποίο κυριαρχούν κάποιες οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά στοιχεία κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με την μορφή ακτινοβολίας.

Το 1923 ο Max von Laue πρότεινε ότι το μήκος κύματος των ακτίνων -X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες -X, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Ένας ιδανικός κρύσταλλος αποτελείται από άτομα τα οποία είναι διευθετημένα στις τρεις διαστάσεις του χώρου κατά ένα κανονικό και επαναλαμβανόμενο τρόπο ορίζοντας κρυσταλλικά επίπεδα που χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl). Καθώς η δέσμη των ακτίνων -X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο επίπεδο της κρυσταλλικής επιφάνειας και ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο [90-94]. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W.L. Bragg. Η περίθλαση συμβαίνει μόνο όταν η απόσταση ανάμεσα στα περιθλώμενα κύματα από διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται ως εξής:

$$n\lambda=2d\sin\theta$$

Η ανωτέρω εξίσωση είναι γνωστή ως νόμος του Bragg, όπου  $n$  είναι μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,  $d$  η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων  $-X$ .

### **B.5.2. Ανακλαστικότητα ακτίνων $-X$ (XRR)**

Η ανακλαστικότητα ακτίνων  $-X$  είναι μία μη καταστροφική τεχνική για τη μελέτη της δομής των λεπτών υμενίων που βασίζεται στην ολική εξωτερική ανάκλαση των ακτίνων  $-X$ . Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της έναντι άλλων τεχνικών μελέτης της δομής των υλικών είναι η πολύ μεγάλη ακρίβεια της, καθώς και το γεγονός ότι σε γωνίες σάρωσης κοντά στην κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης η διεισδυτικότητα των ακτίνων  $-X$  είναι μικρή, επομένως είναι δυνατή η μελέτη της επιφάνειας του υλικού, ενώ σε μεγαλύτερες γωνίες σάρωσης η διεισδυτικότητα είναι μεγάλη, επομένως είναι δυνατή η μελέτη διεπιφανειών και ενδοστρωμάτων στο εσωτερικό του υλικού. Η ανάλυση μιας καμπύλης XRR δίνει ποσοτικά και με μεγάλη ακρίβεια την πυκνότητα (με σφάλμα μικρότερο του 5%), το πάχος και την επιφανειακή τραχύτητα των υμενίων με ακρίβεια μέχρι και  $1 \text{ \AA}$  μέσω της εξάρτησης του δείκτη διάθλασης από τη γωνία πρόσπτωσης [95].

### **B.5.3 Αποσβεννύμενη ολική ανάκλαση (ATR)**

Η αποσβεννύμενη ολική ανάκλαση (ATR) είναι μια μη καταστροφική τεχνική που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την υπέρυθη φασματοσκοπία και που επιτρέπει στα δείγματα να εξεταστούν απευθείας σε στερεά ή υγρή κατάσταση χωρίς περαιτέρω προετοιμασία. Η φασματοσκοπία ATR χρησιμοποιεί μια ιδιότητα συνολικής εσωτερικής ανάκλασης με αποτέλεσμα ένα εξερχόμενο κύμα. Μια δέσμη υπέρυθρου φωτός διέρχεται μέσω του κρυστάλλου ATR με τέτοιο τρόπο ώστε να ανακλάται τουλάχιστον μία φορά από την εσωτερική επιφάνεια με το σε επαφή δείγμα. Το βάθος διείσδυσης στο δείγμα είναι συνήθως μεταξύ 0.5 και 2 μικρομέτρων, με την ακριβή τιμή να καθορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός, τη γωνία πρόσπτωσης και τους δείκτες διάθλασης για τον κρύσταλλο ATR και το μέσο που εξετάζεται. Ο αριθμός των ανακλάσεων μπορεί να ποικίλει μεταβάλλοντας τη γωνία πρόσπτωσης. Στη συνέχεια, η δέσμη συλλέγεται από έναν ανιχνευτή καθώς εξέρχεται από τον

κρύσταλλο. Η γρήγορη μέτρηση των δειγμάτων και η ευκολία στη χρήση οδήγησαν την φασματοσκοπία ATR σε ουσιαστική χρήση από την επιστημονική κοινότητα. Στην περίπτωση ενός στερεού δείγματος, τα δείγματα τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να διασφαλιστεί η καλή επαφή και να απομακρυνθεί ο παγιδευμένος αέρας που μειώνει την ένταση του σήματος. Η ληφθείσα αναλογία σήματος προς θόρυβο εξαρτάται από τον αριθμό των ανακλάσεων αλλά επίσης και από το συνολικό μήκος της οπτικής διαδρομής του φωτός. Τα τυπικά υλικά που χρησιμοποιούνται στους κρυστάλλους ATR περιλαμβάνουν γερμάνιο, KRS-5 και το σεληνιούχο ψευδάργυρο, ενώ το πυρίτιο είναι ιδανικό για χρήση στην περιοχή Far-IR του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το σχήμα του κρυστάλλου εξαρτάται από τον τύπο του φασματόμετρου και τη φύση του δείγματος. Ο κρύσταλλος μπορεί να είναι μια ορθογώνια πλάκα με λοξότμητες άκρες. Άλλες γεωμετρίες χρησιμοποιούν πρίσματα, μισές σφαίρες ή λεπτά φύλλα.

#### **B.5.4 Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (FTIR)**

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία και στη Χημεία Υλικών, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους. Γενικά, όταν υπέρυθη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, δύναται να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφούμενη υπέρυθη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες στάθμες δόνησης, οι οποίες είναι κβαντισμένες. Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει η ενέργεια της ακτινοβολίας να ισούται με τη διαφορά των δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών.

Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπέρυθρου. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ.

Οι εκτάσεις δεσμών αναφέρονται στη μεταβολή του μήκους των δεσμών, ενώ οι δονήσεις κάμψης στη μεταβολή της γωνίας που σχηματίζουν οι δεσμοί. Ζώνες

απορρόφησης μπορούν να προκύψουν και από άλλους τρόπους δόνησης, όπως είναι δονήσεις παραμόρφωσης, αιώρησης και συστροφής. Ένα γραμμικό μόριο, το οποίο αποτελείται από N άτομα, δονείται με 3N-5 διαφορετικές βασικές δονήσεις, ενώ ένα μη γραμμικό μόριο με 3N-6 διαφορετικές δονήσεις.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I=I_0 \exp (- a c l)$$

όπου  $I_0$  είναι η ένταση (ενέργεια) της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω στο δείγμα,  $c$  είναι η συγκέντρωση,  $l$  το πάχος του δείγματος και  $a$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης.

Ο νόμος ισχύει για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως, τα φασματοφωτόμετρα καταγράφουν το φάσμα σε γραμμική μορφή, όπου στην αριστερή κάθετη πλευρά έχουμε την % διαπερατότητα (% Transmittance) και στην οριζόντια πλευρά τις συχνότητες σε κυματάριθμους.

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , 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.

Ερμηνεία Φασμάτων Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας:

Για την ερμηνεία των φασμάτων IR πρέπει να ληφθούν υπόψη 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 βασίζονται στις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών που απορροφούν από την επιστημονική βιβλιογραφία.

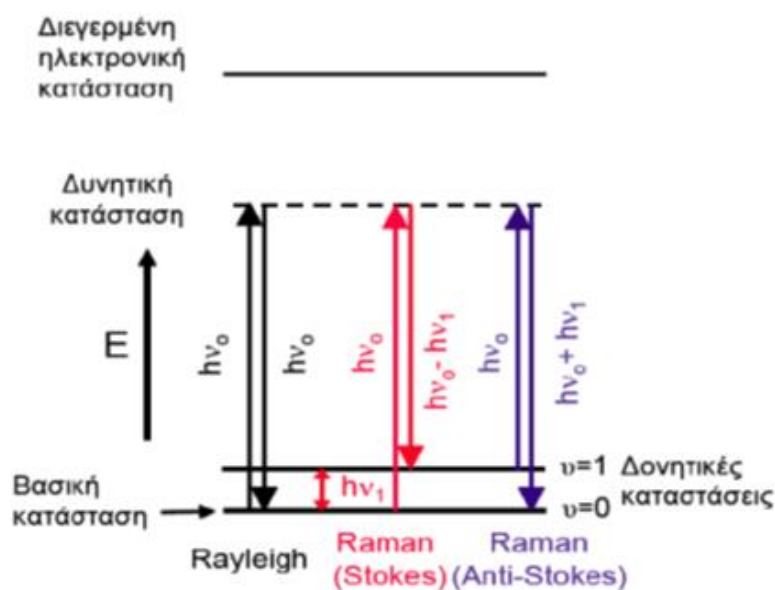
(ζ) Οι απορροφήσεις ταινιών ή γραμμών ή κορυφών (bands, lines, peaks) διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κ.λπ.[96, 97].

### **B.5.5 Φασματοσκοπία Raman**

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία ενδιαφέρουσα και μη καταστροφική μέθοδος για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των υλικών. Τα υλικά που είναι προς εξέταση, θα πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως να μην παρουσιάζουν φθορισμό στο μήκος κύματος που μετράμε το φάσμα σκέδασης Raman και να είναι ενεργό στο φαινόμενο Raman.

Το φαινόμενο Raman παρατηρείται όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει σ' ένα στερεό. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το υλικό διαχωρίζεται σε τέσσερις διαφορετικές διεργασίες. Πρώτον, παρατηρούμε την ανάκλαση ενός μέρους της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την επιφάνεια του υλικού, δεύτερον η απορρόφηση ενός ποσοστού της από το εσωτερικό του υλικού μετατρέπεται σε θερμότητα ή επανεκπέμπεται μέσω της φωταύγειας, τρίτον ένα ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα σκεδαστεί προς όλες τις διευθύνσεις. Η πλειοψηφία των σκεδαζόμενων φωτονίων θα σκεδαστεί ελαστικά, δηλαδή το σκεδαζόμενο με το προσπίπτον φωτόνιο θα έχουν την ίδια συχνότητα. Τα είδος αυτό της σκέδασης ονομάζεται σκέδαση Rayleigh.

Τέταρτον, ένα πολύ μικρό ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων, θα σκεδαστεί με διαφορετική συχνότητα απ' αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η σκέδαση αυτή ονομάζεται σκέδαση Raman (Σχήμα Β.19).



**Σχήμα Β.19.** Είδη σκεδάσεων Raman.

Όταν ένα φωτόνιο ενέργειας  $h\nu_0$  προσπίπτει πάνω στο υλικό, αλληλεπιδρά με ένα μόριο του, το οποίο απορροφά την ενέργεια του φωτονίου και μεταπίπτει σε μια διεγερμένη δονητική κατάσταση με μέσο χρόνο ζωής περίπου  $10^{-14}$ s. Το μόριο χάνει ακαριαία την ενέργειά του και μεταπίπτει σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, εκπέμποντας ένα φωτόνιο. Στη σκέδαση Rayleigh, το μόριο επιστρέφει στο ενεργειακό επίπεδο, από το οποίο διεγέρθηκε.

Στη σκέδαση Stokes, το μόριο δεν μεταπίπτει στη βασική δονητική κατάσταση  $v=0$ , αλλά στο δονητικό επίπεδο  $v=1$ . Το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια λιγότερη απ' αυτή του προσπίπτοντος φωτονίου, την  $h\nu_0 - h\nu_1$ . Στην Anti-Stokes σκέδαση, το μόριο απορροφά την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, ενώ βρίσκεται σε μια διεγερμένη δονητική κατάσταση, την  $v=1$  και στη συνέχεια μεταπίπτει στη βασική  $v=0$ , εκπέμποντας ένα φωτόνιο με ενέργεια  $h\nu_0 + h\nu_1$ . Η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου είναι συνήθως 1,2 έως 3 eV και η δονητική ενέργεια  $h\nu_1$  από 10 έως  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Επειδή οι εντάσεις των κορυφών Anti-Stokes είναι μικρότερες από αυτές των Stokes, συνήθως λαμβάνουμε το τμήμα του φάσματος με τις κορυφές Stokes. Μία σημαντική επισήμανση είναι ότι οι

μετατοπίσεις Raman είναι ανεξάρτητες του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

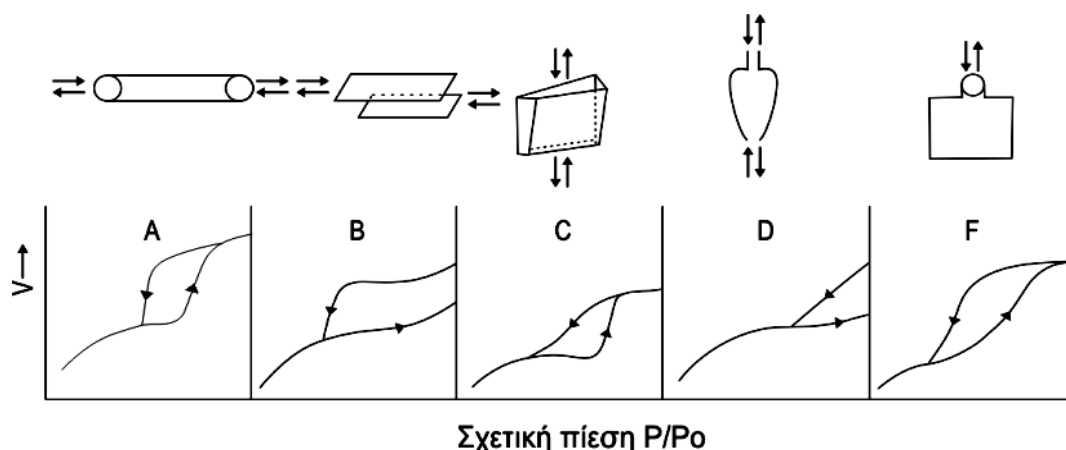
Τέλος, η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για το χαρακτηρισμό των νανοδομών άνθρακα. Λαμβάνουμε δύο μπάντες, τη D και τη G. Η D προέρχεται από τις ατέλειες, οι οποίες προκύπτουν από τη σκέδαση Raman διπλού συντονισμού και οφείλεται στην παρουσία άμορφου άνθρακα. Η κορυφή G προκύπτει από την επαπτομενική έκταση των δεσμών C–C στα γραφίτικά επίπεδα.

### **B.5.6 Ποροσιμετρία προσρόφησης – εκρόφησης N<sub>2</sub>**

Υπάρχουν υλικά φυσικά ή συνθετικά που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν (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 προσροφημένων 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 προσροφημένων μορίων 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 > 50nm), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm) και μικροπόροι (με διάμετρο < 2nm). 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 επιφάνειά του. Τα μόρια του αερίου προσροφούνται 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 (Σχήμα B.20). Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφημένο αέριο 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.



**Σχήμα B.20.** Η γεωμετρική μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης της ισόθερμου προσρόφησης – εκρόφησης.

Η φυσική προσρόφηση είναι φαινόμενο που εμφανίζεται σε οποιοδήποτε 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 (77 K σε ατμοσφαιρική πίεση). Η αρχή της μεθόδου μέτρησης έχει να κάνει με τη διαδοχική εισαγωγή στο δείγμα γνωστών ποσοτήτων αερίου αζώτου, σε θερμοκρασία 77 K. 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. Η προσροφούμενη ποσότητα αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή/και την αύξηση του βάρους του υλικού. Έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα που οδηγούν στον προσδιορισμό της επιφάνειας ή αλλιώς της ειδικής επιφάνειας (η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια) των υλικών και των πόρων των στερεών.

### Μέθοδος BET

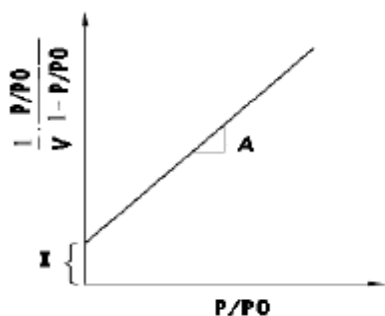
Η μέθοδος των *Brunauer, Emmett και Teller (BET)* είναι ένα επιτυχές μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η θεωρία αυτή είναι επέκταση της θεωρίας του Langmuir, η οποία προβλέπει το σχηματισμό ενός μόνο μονομοριακού στρώματος. Δεδομένου λοιπόν ότι δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των μονοστρωμάτων, τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και για κάθε μονόστρωμα ισχύει η εξίσωση Langmuir:

$$\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m}$$

οπότε προκύπτει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Όπου: P = η μερική πίεση του προσροφούμενου αερίου, P<sub>0</sub> = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V<sub>m</sub> = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c = σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως. Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση (Σχήμα Β.21).



$$A = \frac{c-1}{V_m c} \text{ και } I = \frac{1}{V_m c}$$

οπότε υπολογίζεται ο όγκος  $V_m$   
και στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια  
από τον τύπο:  $S_g = \frac{N_A c A V_m}{22400}$

**Σχήμα Β.21.** Παράδειγμα ισόθερμου BET και μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου  $N_A$  ο αριθμός Avogadro και  $\omega$  η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του προσροφούμενου αερίου.

### Μέθοδος BJH

Από το φαινόμενο της υστέρησης στην ισόθερμη προσρόφησης – εκρόφησης προκύπτουν πληροφορίες για το μέγεθος (ακτίνα  $r_p$ , επιφάνεια  $S_p$ , όγκος  $V_p$ ) και την κατανομή του μεγέθους των πόρων, με βάση τη μέθοδο των Barret, Joyner και Halenda (BJH). Οι μακροπόροι προσδιορίζονται με ποροσιμετρία Hg και οι μεσοπόροι με ποροσιμετρία  $N_2$ . Στη ποροσιμετρία  $N_2$  από την καμπύλη εκρόφησης και με βάση την εξίσωση του Kelvin προκύπτει η ακτίνα των πόρων συναρτήσει των πιέσεων της ισοθέρμου.

### **B.5.7 Φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (UV-vis)**

Η φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (UV-vis), αναφέρεται στις περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος του υπεριώδους (100 – 400 nm) και του ορατού (400 – 750 nm). Το υπεριώδες δύναται να διακριθεί στις εξής επιμέρους υποπεριοχές: α) το εγγύς υπεριώδες (400 – 190 nm) και β) το άπω υπεριώδες (190 - 100 nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες καθώς η απορρόφηση από το διοξείδιο του πυριτίου (κυψελίδες) και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο κάτω από τα 190 nm δεν επιτρέπουν τη λήψη φασμάτων στο άπω υπεριώδες. Οι ομάδες ατόμων, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ή στο ορατό, καλούνται ως χρωμοφόρες ομάδες.

Η φασματοσκοπία UV-vis συνδέεται με τις μεταπτώσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών. Η ακτινοβολία της συγκεκριμένης περιοχής

συνδέεται με πολύ μεγαλύτερες ενέργειες σε σχέση με την υπέρυθη ακτινοβολία και είναι ικανή να διεγείρει ηλεκτρόνια από τη θεμελιώδη κατάσταση σε κάποια διεγερμένη οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο το σύστημα σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Σε ένα σύγχρονο φασματοόμετρο UV – vis η πηγή ακτινοβολίας αποτελείται από μία λάμπα δευτερίου για το υπεριώδες και μία λάμπα νήματος βολφραμίου για το ορατό. Η ακτινοβολία που παράγεται περνάει μέσα από ένα μονοχρωμάτορα που επιλέγει τα διάφορα μήκη κύματος και στη συνέχεια διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες, από τις οποίες η μία περνάει μέσα από την κυψελίδα (χρήση για τη μέτρηση σε διαλύματα) και η δεύτερη μέσα από μία ίδια κυψελίδα που περιέχει μόνο το διαλύτη. Οι εντάσεις των δύο δεσμών φωτός μετά την απορρόφηση συγκρίνονται ηλεκτρονικά.

#### **B.5.8 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS)**

Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων –X (XPS) είναι μη καταστρεπτική τεχνική και χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες –X συγκεκριμένης ενέργειας. Στη φασματοσκοπία XPS, το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερ-υψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων –X (ενέργειας  $h\nu$ ), η οποία προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά διακριτών ταινιών που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου. Η κινητική ενέργεια  $E_k$  των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:  $E_k = h\nu - E_b + \Delta\Phi$ , όπου  $h = 6.62 \times 10^{-24}$  Js η σταθερά του Planck,  $\Delta\Phi$  η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και  $E_b$  η ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron). Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες –X κατάλληλης ενέργειας, το υλικό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της  $E_k$  αυτών (δηλ. το πλήθος των

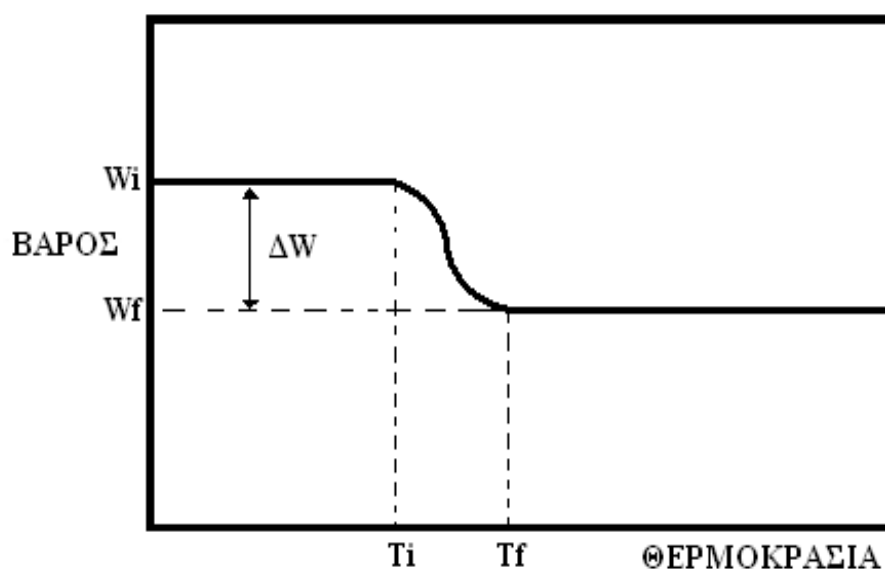
εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας) δίνει πληροφορίες για το νανοδομημένο στερεό. Η εκπομπή του φωτοηλεκτρονίου γίνεται σε 3 στάδια: 1. Απορρόφηση των ακτίνων  $X$  και διέγερση του ηλεκτρονίου από τη βασική στην τελική κατάσταση που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη Fermi, 2. Μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια και 3. Διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό. Αφού το φωτο-ηλεκτρόνιο δημιουργείται μέσα στο νανοϋλικό, η κυματοσυνάρτηση του φέρει πληροφορίες για το στερεό ακόμη και μετά την εκπομπή του στο κενό. Η χημική σύσταση της επιφάνειας προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών στο φάσμα XPS. Οι θέσεις και το σχήμα των γραμμών δίνει πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Ειδικότερα η ακριβής τιμή της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από την κατάσταση οξειδωσης του ατόμου και το τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο. Ηλεκτρόνια από άτομα σε υψηλή κατάσταση οξειδωσης έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επιπλέον αλληλεπίδρασης Coulomb ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το ιονισμένο άτομο από το οποίο εκπέμπεται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση χημικής μετατόπισης. Αυτή η τεχνική έχει αρκετά πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι τα εξής: Η πρωτεύουσα δέσμη δεν προκαλεί καταστροφή των δειγμάτων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με ευαίσθητα υλικά. Η συλλογή των δεδομένων είναι ταχεία. Δεν προκαλείται φόρτιση του δείγματος. Όταν χρησιμοποιούνται δείγματα αναφοράς, οι ποσοτικές πληροφορίες έχουν ακρίβεια καλύτερη του  $\pm 10\%$ . Η ευαισθησία δεν μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει του ατομικού αριθμού των στοιχείων. Υπάρχει υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων. Ωστόσο, η τεχνική XPS δεν έχει υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα και έχει φτωχή ανάλυση βάθους (επιφανειακή τεχνική).

#### **B.5.9. Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA – TGA)**

Η θερμική ανάλυση των στερεών καταγράφει τη μεταβολή ορισμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους (ενθαλπία, μάζα κ.α.), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Αυτές οι μεταβολές μπορούν να γίνουν αντιληπτές, μελετώντας τις αντιδράσεις των στερεών, την αποσύνθεσή τους στα συστατικά τους και τη μεταβολή των στερεών φάσεων.

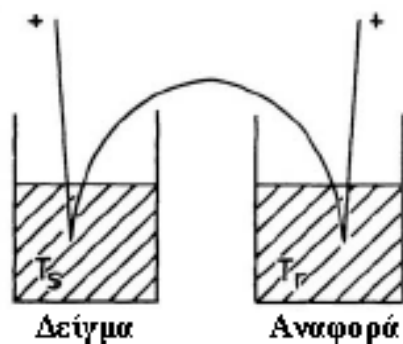
Η θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμική ανάλυση αποτελείται από δύο διακριτές διαδικασίες, οι οποίες διεξάγονται ταυτόχρονα.

→ Κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) καταγράφεται η μεταβολή του βάρους του υπό εξέταση δείγματος, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής του βάρους της μετασχηματιζόμενης ουσίας, συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα B.22). Προσδιορίζονται η χημική σύσταση και η αναλογία των φάσεων του στερεού δείγματος και παρέχει τη δυνατότητα μελέτης της κινητικής μετασχηματισμού των φάσεων.



**Σχήμα B.22.** Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου.

→ Κατά τη διαφορική ανάλυση (DTA) μετράται η διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$ , μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και ενός αδρανούς θερμικά υλικού αναφοράς, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Βασίζεται στη χρονική εξέλιξη της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ των δύο δειγμάτων, αναφοράς και εξεταζόμενου, με τη βοήθεια ενός διαφορικού στοιχείου τύπου Pt/Pt-Rh, όταν και τα δύο υπόκεινται σε θέρμανση με σταθερό ρυθμό (Σχήμα B.23).



**Παροχή θερμότητας υπό  
σταθερό ρυθμό**

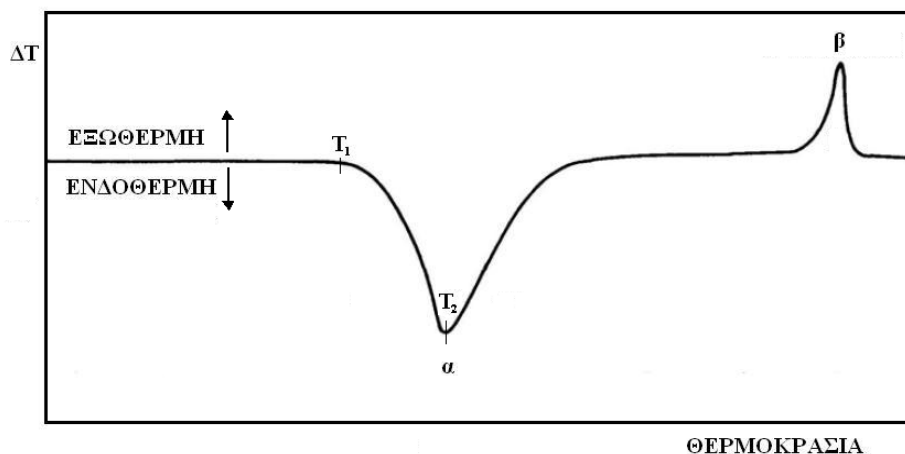
**Σχήμα Β.23.** Τυπική διάταξη μέτρησης του εξεταζόμενου δείγματος και του δείγματος αναφοράς.

Αρχικά, υπάρχει μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς, υπό την προϋπόθεση το δείγμα να μην υπόκειται σε καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Στην περίπτωση που πραγματοποιείται κάποια διεργασία, για παράδειγμα τήξη, τότε ανάμεσα στα δύο δείγματα αναπτύσσεται μία θερμοκρασιακή διαφορά  $\Delta T$ , με τη θερμοκρασία του δείγματος  $T_s$  να είναι προσωρινά κατώτερη της θερμοκρασίας  $T_r$  του δείγματος αναφοράς, η οποία ακολουθεί την προγραμματισμένη θέρμανση. Η επιφάνεια είναι ανάλογη της διαφοράς της ενθαλπίας  $\Delta H$  της διεργασίας. Στα σύγχρονα όργανα θερμικής ανάλυσης, το εμβαδόν  $a$  υπολογίζεται κατευθείαν με ηλεκτρονική ολοκλήρωση. Στη συνέχεια, το εμβαδόν συνδέεται με το  $\Delta H$  μέσω της σχέσης:

$$\Delta H = A K/m,$$

όπου  $m$ : η μάζα του δείγματος και  $K$ : η σταθερά βαθμονόμησης του οργάνου. Η σταθερά αυτή, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας ενώσεις των οποίων το  $\Delta H$  μετασχηματισμού είναι γνωστό με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

Το δείγμα αναφοράς δε θα πρέπει να υφίσταται μετασχηματισμούς στο θερμοκρασιακό εύρος εξέτασης. Όταν το εξεταζόμενο δείγμα υφίσταται ενδόθερμους μετασχηματισμούς, τότε καταγράφονται «ενδόθερμες κορυφές», ενώ όταν υφίσταται εξώθερμους μετασχηματισμούς, τότε καταγράφονται «εξώθερμες κορυφές», οι οποίες οφείλονται στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, λόγω της λανθάνουσας θερμότητας του μετασχηματισμού (Σχήμα Β.24).



**Σχήμα Β.24.** Τυπικό θερμογράφημα DTA, για μια εξώθερμη και μια ενδόθερμη μεταβολή.

Η μέθοδος της θερμικής ανάλυσης είναι σημαντική διότι:

- Υπολογίζεται η θερμότητα μιας αντίδρασης.
- Προσδιορίζεται ποιοτικά και ποσοτικά η χημική σύσταση ενός υλικού.
- Προσδιορίζεται η αναλογία των φάσεων.

### **B.5.10 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)**

Η τεχνική Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης αναπτύχθηκε από τον Δρ. Gerd Binnig, στην προσπάθειά του να μετρήσει όλες τις επιφάνειες, βάσει της δύναμης αλληλεπίδρασης, είτε αυτές είναι αγωγίμες, είτε όχι. Ανέπτυξε την τεχνική αυτή, βασισμένος σε αυτήν της μικροσκοπίας σήραγγος, η οποία τιμήθηκε με το βραβείο Nobel φυσικής 1986.

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης μετρά την αλληλεπίδραση δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ μιας ακίδας και της επιφάνειας του εξεταζόμενου δείγματος, με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών, οι οποίοι αποτελούνται από ένα ελαστικό μοχλοβραχίονα και μία οξεία ακίδα στην άκρη του. Η ενέργεια του συστήματος ακίδας- επιφάνειας, προκύπτει από την πρόσθεση των αλληλεπιδράσεων για όλα τα άτομα της ακίδας και της επιφάνειας [98]. Μέσω της δύναμης που εφαρμόζεται από



την επιφάνεια στην ακίδα, πραγματοποιείται κάμψη του μογλοβραχίονα. Μετρώντας τη μετατόπιση που υπέστη ο μογλοβραχίονας, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η δύναμη αλληλεπίδρασης της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος (Σχήμα Β.25).

Οι ανιχνευτές του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, όπως προαναφέρθηκε είναι ο ελαστικός μογλοβραχίονας και η ακίδα. Είναι κατασκευασμένοι με φωτολιθογραφία και εγχάραξη στρωμάτων πυριτίου ( $\text{SiO}_2$  ή  $\text{Si}_3\text{NA}$ ), που εναποτίθενται σε δίσκους πυριτίου. Στη βάση πυριτίου είναι μόνιμα στερεωμένη η μία άκρη του μογλοβραχίονα και η ακίδα είναι τοποθετημένη στην ελεύθερη άκρη του. Χρησιμοποιούνται δύο τύποι ανιχνευτών:

- Μογλοβραχίονες ορθογωνίου σχήματος
- Μογλοβραχίονες τριγωνικού σχήματος

Στο μικροσκόπιο ατομικής δύναμης χρησιμοποιείται οπτικό σύστημα, έτσι ώστε να λαμβάνεται η επιφανειακή τοπογραφία του δείγματος, μέσω της καταγραφής των μικρών μετατοπίσεων του ελαστικού μογλοβραχίονα. Το σύστημα αυτό, είναι ευθυγραμμισμένο κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η εκπεμπόμενη ακτίνα από το laser της διόδου να επικεντρώνεται στο μογλοβραχίονα, του οποίου η πάνω επιφάνεια είναι ανακλαστική και η ανακλώμενη ακτίνα χτυπά το φωτο-ανιχνευτή στο κέντρο. Κατά αυτόν τον τρόπο μπορούν μετρηθούν δύο ποσότητες:

- Η κάμψη του μογλοβραχίονα λόγω των ελκτικών ή απωστικών δυνάμεων
- Η στρέψη του μογλοβραχίονα, λόγω των πλευρικών συνιστωσών των δυνάμεων αλληλεπίδρασης ακίδας-επιφάνειας

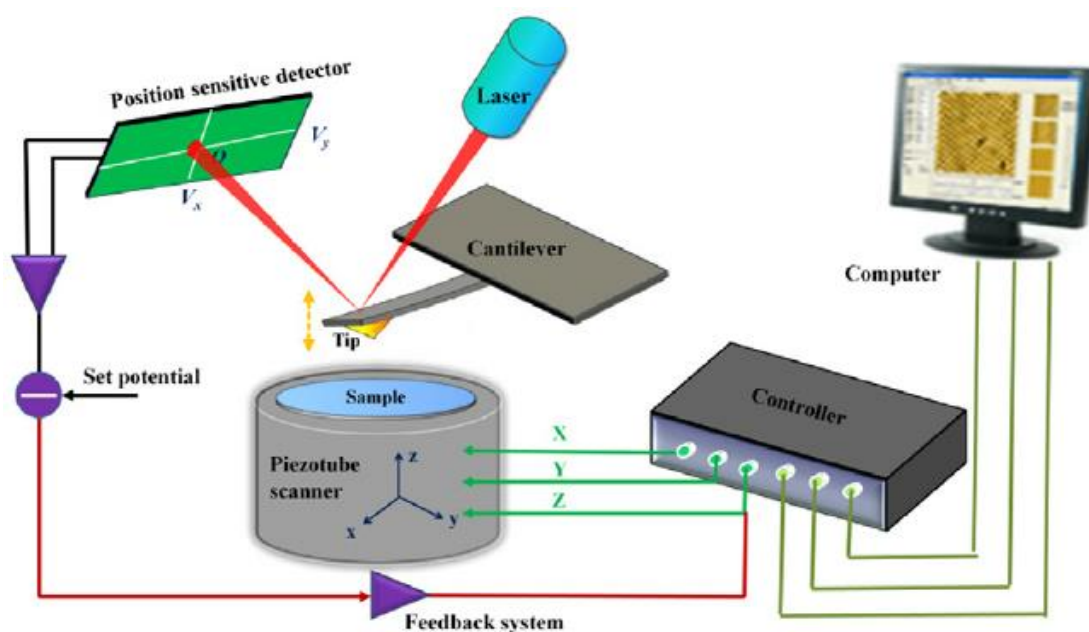
Η λειτουργία του οργάνου για την λήψη εικόνων, αποτελείται από τρεις μεθόδους:

→ **Ημιστατικής Επαφής (Contact Mode)**, όπου η αιχμή της ακίδας βρίσκεται τοποθετημένη σε λιγότερα από μερικά Angstrom ( $10^{-10}$  m) από την επιφάνεια του δείγματος. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι απωστικές. Οι μογλοβραχίονες που χρησιμοποιούνται είναι εύκαμπτοι, λόγω της συνεχούς επαφής τους με το δείγμα και παρέχουν υψηλή ευαισθησία, αποφεύγοντας υπερβολικές επιδράσεις της ακίδας στην επιφάνεια του δείγματος.

→ **Ταλαντούμενης Επαφής (non-Contact Mode)**, ο μογλοβραχίονας είναι δύσκαμπτος και πραγματοποιεί εξαναγκασμένη ταλάντωση, λόγω των ελκτικών

δυνάμεων που αναπτύσσονται. Η ακίδα βρίσκεται κοντά στο δείγμα, αλλά δεν έρχεται σε επαφή. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι της τάξεως των pN ( $10^{-12}$  N) και παρατηρούνται οι αλλαγές στο εύρος ή στη συχνότητα, με την οποία ταλαντώνεται ο μοχλοβραχίονας. Στη μέθοδο αυτή απαιτείται μεγάλη ακρίβεια και σταθερότητα του συστήματος.

→ **Διακοπτόμενης Επαφής (Tapping Mode)** όπου και σε αυτήν την περίπτωση ο μοχλοβραχίονας είναι δύσκαμπτος. Η εξαναγκασμένη ταλάντωση διεγείρεται κοντά ή ακριβώς στη συχνότητα συντονισμού του και έχει πλάτος 10 – 100 nm. Το μεγαλύτερο εύρος ταλάντωσης πραγματοποιείται στην περιοχή, όπου η δύναμη είναι απωστική και η ακίδα αγγίζει διακοπτόμενα το δείγμα. Η μέθοδος αυτή, είναι κατάλληλη για μαλακά δείγματα [99].



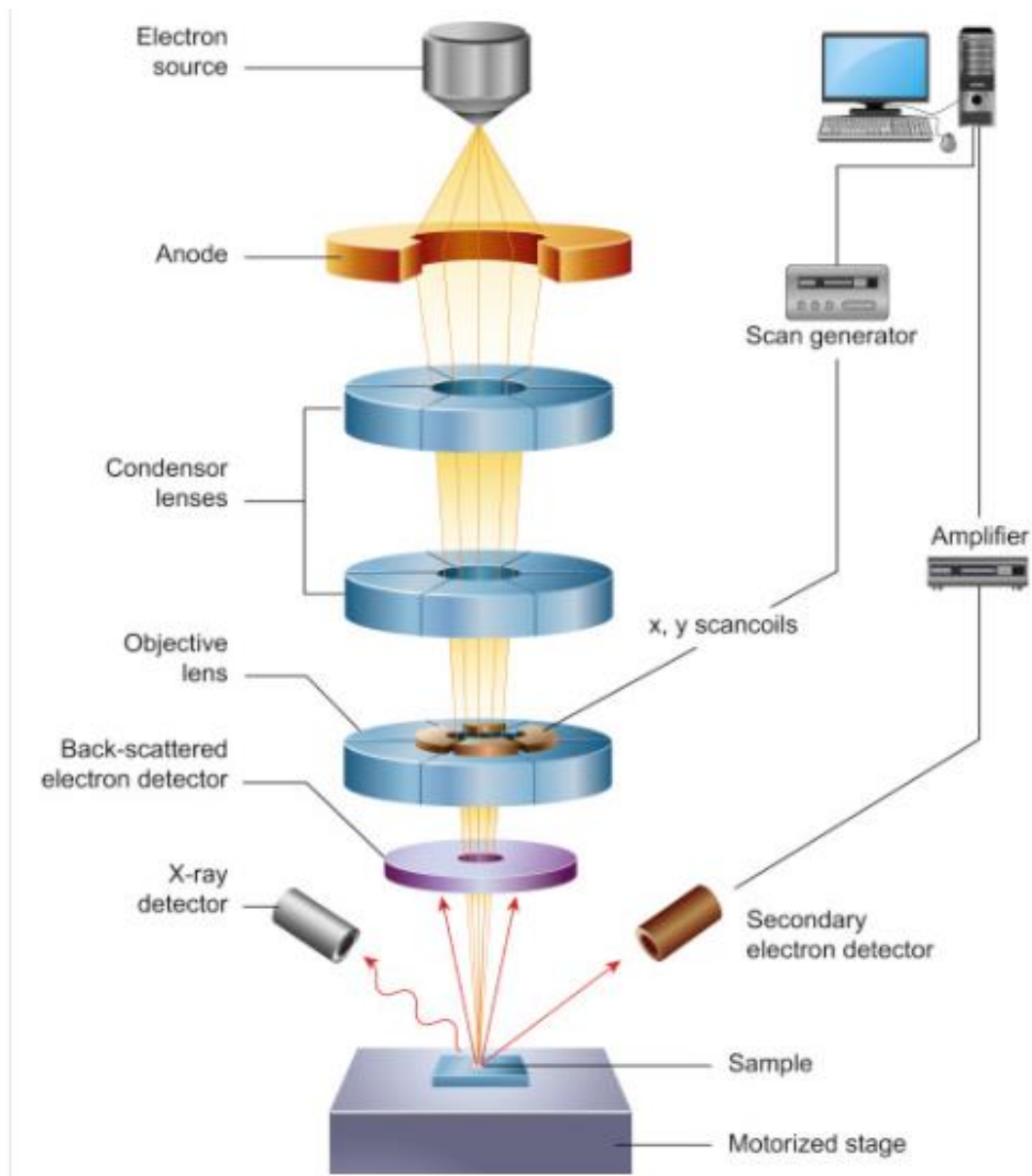
**Σχήμα B.25.** Διάταξη μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) [100].

### B.5.11 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) δίνει τη δυνατότητα για παρατήρηση και χαρακτηρισμό με τη σάρωση επιφανειών. Το δείγμα προσβάλλεται με δέσμη ηλεκτρονίων ορισμένης ενέργειας από 5 ως 40 keV. Κατά την έκθεση του παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες  $\gamma$ . Στη συγκεκριμένη μελέτη σημασία έχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια

και τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια γιατί μ' αυτά παράγεται η εικόνας που παρατηρούμε με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ανελαστικά ανάμεσα στα ηλεκτρόνια της δέσμης και τα άτομα του στόχου. Επιπλέον το μικροσκόπιο συνήθως είναι εφοδιασμένο με ένα σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας συγκεκριμένης περιοχής του δείγματος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της ετερογένειας των δειγμάτων. Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου εκτείνεται σε μεγάλο εύρος, από τη βιοϊατρική έρευνα μέχρι τη μελέτη υλικών.

Στο Σχήμα Β.26 παριστάνεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Η όλη διάταξη περικλείεται από έναν θάλαμο κενού. Σύμφωνα με το σχήμα, αρχικά, παράγεται δέσμη ηλεκτρονίων με έναν εκτοξευτή ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή, στη συνέχεια επιταχύνεται μέσω μιας ανόδου κι έπειτα συγκεντρώνεται και κατευθύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια φακών και μαγνητικών πεδίων. Τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που προκύπτουν ανιχνεύονται με τη βοήθεια ανιχνευτών, μετατρέπονται σε σήματα και στέλνονται σε οθόνη παρόμοια με αυτή της τηλεόρασης όπου παράγεται η εικόνα.



**Σχήμα B.26.** Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [101].

### B.5.12 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, αποτελεί την καλύτερη μέθοδο για τη μελέτη νανοσωματιδίων. Κατά την τεχνική αυτή δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο υπό εξέταση υλικό και λαμβάνονται εικόνες του δείγματος σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις (έως  $> 10^6$  φορές). Βασική προϋπόθεση για τη μελέτη του δείγματος είναι μέσα στο θάλαμο του μικροσκοπίου να επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού

διότι ο ατμοσφαιρικός αέρας σκεδάζει τα ηλεκτρόνια της δέσμης του μικροσκοπίου. Οι συνήθεις τάσεις επιτάχυνσης κυμαίνονται από 80 – 200 KV.

Η ικανότητα λήψης εικόνων που λαμβάνονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αντιστοιχεί έως και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο μήκος κύματος των ηλεκτρονίων έναντι του φωτός που χρησιμοποιείται στα οπτικά μικροσκόπια. Ειδικότερα κατά την μικροσκοπία TEM μία δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από το δείγμα και από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το προς εξέταση δείγμα προκύπτουν μονοχρωματικές αντιθέσεις που αντιπροσωπεύουν τη διαφορετική σύσταση του δείγματος. Για τα ηλεκτρόνια που διέρχονται μέσα από το δείγμα αυτά μπορούν να μην αλληλεπιδράσουν καθόλου με αυτό, να εκτραπούν χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση) ή να εκτραπούν με απώλεια ενέργειας (ανελαστική σκέδαση) με ταυτόχρονη έκλυση δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (εκπομπή ακτίνων  $-X$ ). Επομένως είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός μεταξύ των ηλεκτρονίων που σκεδάζονται από αυτά που δεν σκεδάζονται.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης προκύπτει από ένα νήμα βολφραμίου ή εξαβοριούχου λανθανίου ( $LaB_6$ ), το οποίο προτιμάται αφού οδηγεί σε ισχυρότερη φωτεινότητα σε σχέση με το πρώτο και τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται σε εύρος δυναμικού 80 – 200 KV. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά δυναμικού για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων τόσο μεγαλύτερη ενέργεια αυτά αποκτούν, άρα τόσο μεγαλύτερη και η διεισδυτική ικανότητα των ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια διέρχονται μέσα από έναν αντικειμενικό φακό που επιτρέπει να περάσουν μόνο τα ηλεκτρόνια με γωνία σκέδασης μικρότερη της 0.5 μοίρας. Τέλος ακολουθεί μία σειρά από συγκεντρωτικούς φακούς που συγκεντρώνουν και κατευθύνουν τη δέσμη στο δείγμα και αντίστοιχα διαφράγματα (apertures) που ρυθμίζουν την ένταση της δέσμης.

Τα δείγματα των διαλυμάτων νανοσωματιδίων τα οποία πρέπει να χαρακτηριστούν με TEM πρέπει να προετοιμαστούν κατάλληλα και να προσαρμοστούν σε ειδικά μεταλλικά λεπτά υποστρώματα (carbon grids) [100 – 600 οπές (mesh)]. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι προετοιμασίας του δείγματος και εφαρμογής του επάνω στους κατάλληλους υποδοχείς:

- Η τεχνική drop – casting (η οποία και χρησιμοποιήθηκε).
- Η κλασική τεχνική δημιουργία υμενίου σε κεραμικό καψίδιο.

- Η τεχνική εμφάνισης του υποδοχέα στο διάλυμα.

## Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Γ.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 Γ.1:** Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και των μετρήσεων.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	Καθαρότητα	Εταιρεία	Κωδικός
Οκταδεκυλαμίνη $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\geq 99 \%$	Sigma–Aldrich	74750
Βρωμιούχο διμεθυλοδιοκταδεκυλαμμώνιο $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$	$\geq 98 \%$	Sigma–Aldrich	D2779
Κυτόχρωμα c $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{FeN}_8\text{O}_6\text{S}_2$	$\geq 98 \%$	Sigma–Aldrich	C2506
Ανθρακασβέστιο ή καρβίδιο του ασβεστίου $\text{CaC}_2$	80 %	Sigma–Aldrich	21039
Χλωρίδιο της πινακυανόλης $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$	93 %	Sigma–Aldrich	201715
N- υδροξυσουκινιμίδιο (NHS) $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$	98 %	Sigma–Aldrich	130672
Χλωρίδιο του 1-αιθυλο-3-(3- διμεθυλαμινοπροπυλο)καρβοδιϊμιδίου (EDC) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$	$\geq 98 \%$	Sigma–Aldrich	E6383
Διαμμωνιακό άλας (2,2'-αζινο-δι(3- αιθυλοβενζοθιαζολινο-6- σουλφονικού οξέος) ή ABTS $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_4$	$\geq 98 \%$	Sigma–Aldrich	A1888
Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ	$\geq 98 \%$	Sigma–Aldrich	EDS

(EDTA) $C_{10}H_{16}N_2O_8$			
Φερροκένιο $C_{10}H_{10}Fe$	98 %	Sigma–Aldrich	F408
Διγλυκολαμίνη $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$	98 %	Sigma–Aldrich	131776
Πυριτικό νάτριο $Na_2SiO_3$	> 95 %	Sigma–Aldrich	307815
Αντιδραστήριο T-Girard $[(CH_3)_3N^+CH_2CONHNH_2]Cl^-$	98 %	Sigma–Aldrich	G900
Υπεροξείδιο του νατρίου $Na_2O_2$	$\geq 93$ %	Sigma–Aldrich	311456
Υδροξείδιο του νατρίου NaOH	$\geq 98$ %	Sigma–Aldrich	S8045
Φουλερένια $C_{60}$	98 %	Sigma-Aldrich	379646
Γάντια νιτριλίου		DURAGLOVE <sup>®</sup>	
Κόκκοι καφέ		Nescafe <sup>®</sup>	
Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs)	$\geq 95$ %	Sigma–Aldrich	773735
3,4-διϋδρόξυ-βενζαλδεΐδη $(HO)_2C_6H_3CHO$	$\geq 97$ %	Sigma–Aldrich	D108405
N-μεθυλογλυκίνη $C_3H_7NO_2$	98 %	Sigma–Aldrich	131776
Ανιλίνη $C_6H_5NH_2$	$\geq 99$ %	Merck KGaA	101261
Πολυπυρρόλιο $H(C_4H_2NH)_nH$	-	Sigma–Aldrich	577030
Κυκλοπενταδιενύλιο του λιθίου $C_5H_5Li$	97 %	Sigma–Aldrich	303348
Κοβαλτοκένιο ή κυκλοπενταδιενύλιο του κοβαλτίου $Co(C_5H_5)_2$	98 %	Sigma–Aldrich	339164
Χλωρικό κάλιο	$\geq 99.0$ %	Sigma–Aldrich	255572



KClO <sub>3</sub>			
<b>ΔΙΑΛΥΤΕΣ-ΥΓΡΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</b>			
Αιθανόλη CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	99 %	Appli Chem	A4930
Χλωροφόρμιο CHCl <sub>3</sub>	99.99 %	Fischer Scientific	T/2300/17
N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	99.8 %	Sigma–Aldrich	227056
Μεθανόλη CH <sub>3</sub> OH	99.8 %	Sigma–Aldrich	322415
Τετραϋδροφουράνιο (THF) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	≥ 99.9 %	Merck KGaA	108114
Υπεροξειδίο του υδρογόνου H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 wt. % σε H <sub>2</sub> O	Sigma–Aldrich	216763
Εξάνιο CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	95 %	Sigma–Aldrich	296090
Νιτρικό οξύ HNO <sub>3</sub>	65 %	Honeywell Fluka	84385
Θειϊκό οξύ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95.0–98.0 %	Sigma–Aldrich	258105
Ακετόνη CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	≥ 99 %	Merck KGaA	822251
Βρώμιο Br <sub>2</sub>	99 %	Merck KGaA	101945
Φουρφουριλική αλκοόλη C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	99 %	Merck KGaA	804015
N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνη (NMP) C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	99.5 %	Sigma–Aldrich	328634
Υδροχλωρικό οξύ (HCl)	37 %	Sigma–Aldrich	320331
Ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO <sub>3</sub> )	100 %	Sigma–Aldrich	100455
Απεσταγμένο νερό, Υπερκάθαρο νερό <sup>1</sup> (MilliQ) H <sub>2</sub> O	–	–	–

ΑΕΡΙΑ			
Αζωτο N <sub>2</sub>	99.999 %	Linde	

<sup>1</sup> Υπερκαθαρό (απεσταγμένο-απιονισμένο) νερό ή αλλιώς νερό MilliQ είναι νερό με ειδική αντίσταση 18.5 ΜΩ, το οποίο παράχθηκε με τη συσκευή Simplicity Ultrapure Water System.

## Γ.2 Σχηματισμός υβριδικών μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών

Νέα υβριδικά πολυστρωματικά υμένια φυλλόμορφων νανοδομών εναποτέθηκαν σε διάφορα υδρόφοβα στερεά υποστρώματα (Si-wafer, διαξονικώς προσανατολισμένο τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο ή αλλιώς Mylar) χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται στην Langmuir – Schaefer εναπόθεση (LS) και στην αυτο-οργάνωση (SA). Τα τελικά υπέρλεπτα υβριδικά υμένια δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας πρόδρομα ανόργανα φυλλόμορφα υλικά όπως οι φυλλόμορφοι άργιλοι, το οξείδιο του γραφενίου σε συνδυασμό με απλές τασιενεργές ενώσεις και αλλοτροπικές δομές του άνθρακα, οι οποίες είχαν υποστεί χημική τροποποίηση μέσω της 1,3 αντίδρασης κυκλοπροσθήκης, όπως οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με τερματικές υδροξυλομάδες στα άκρα τους (SWCNTs-*f*-OH).

### Γ.2.1 Άργιλοι

Στα πειράματα που διεξήχθησαν και χρησιμοποιήθηκαν φυλλόμορφοι άργιλοι, έγινε χρήση του παρακάτω είδους αργίλου:

➤ Ο φυσικός μοντμοριλλονίτης (Kunipia F), από την εταιρεία Kunimine Industries Co. (Ιαπωνία) με κατιοανταλλακτική ικανότητα (CEC) ίση με ~119 meq/g και χημική σύσταση:  $\text{Na}_{0.87}[\text{Al}_{3.12}\text{Fe(III)}_{0.20}\text{Mg}_{0.61}\text{Ti}_{0.01}](\text{Si}_{7.90}\text{Al}_{0.10})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ .

Ποσότητα 20 mg φυλλόμορφου αργίλου διασπάρθηκε σε 1L H<sub>2</sub>O (Milipore Q – grade water απεσταγμένο – απιονισμένο νερό) και αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες ώστε ο άργιλος να αποφυλλοποιηθεί πλήρως.

### **Γ.2.2 Τασιενεργή Ένωση**

Ως τασιενεργή ένωση χρησιμοποιήθηκε το βρωμιούχο διμεθυλοδιοκταδεκυλαμμώνιο (DODA), το οποίο διαλύθηκε σε ένα μικτό σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από χλωροφόρμιο και μεθανόλη σε αναλογία 9:1 v/v. Το τελικό διάλυμα της τασιενεργής ένωσης, συγκέντρωσης 0.2 mg/mL χρησιμοποιήθηκε για τη διασπορά του στην επιφάνεια της υποφάσης της συσκευής LB.

### **Γ.2.3 Στερεά Υποστρώματα**

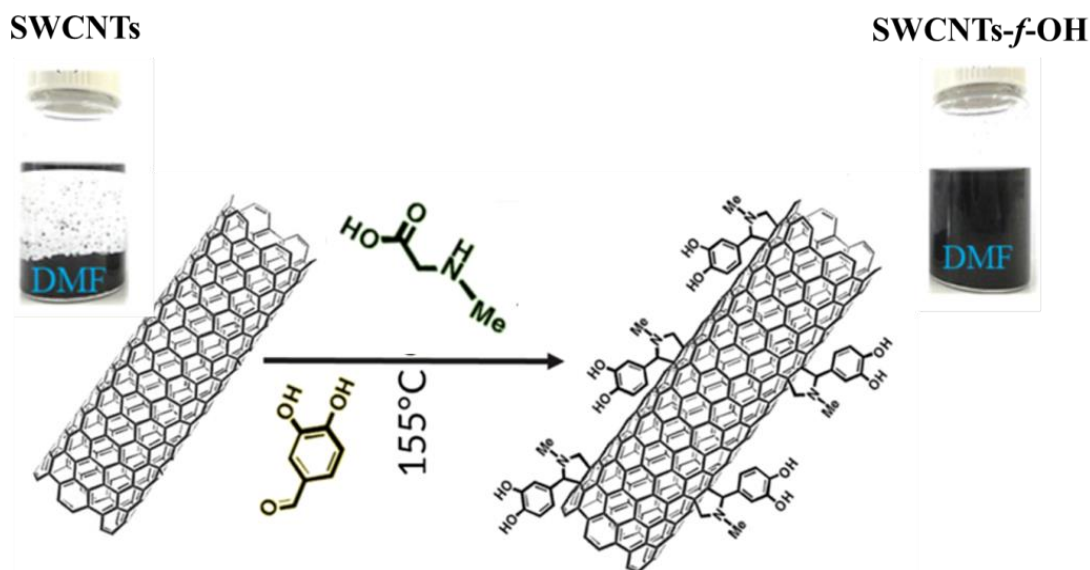
Δύο είδη υδρόφοβων στερεών υποστρωμάτων χρησιμοποιήθηκαν για τις διάφορες εναποθέσεις με την Langmuir Blodgett τεχνική καθώς και με την τεχνική της αυτοοργάνωσης:

➤ Πλακίδια πυριτίου (Si-wafers), P-τύπου, με <100> προσανατολισμό, πάχους 256 – 306 μm και αντίστασης 10 – 20 Ohm cm. Τα πλακίδια που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες εμβapτίσεις είχαν διαστάσεις 2 x 2 cm.

➤ Υποστρώματα από πολυεστερικό mylar (διαξονικώς προσανατολισμένο τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο, BOPET), διαστάσεων 3 x 1.5 cm.

### **Γ.2.4 Χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος μέσω της 1,3 αντίδρασης διπολικής κυκλοπροσθήκης.**

Η αντίδραση 1,3 διπολικής κυκλοπροσθήκης χρησιμοποιήθηκε ώστε να τροποποιηθούν χημικά οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Σχήμα Γ.1) [102-104]. Πιο συγκεκριμένα, 25 mg SWCNTs διασπάρθηκαν σε 50 ml N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) με χρήση υδατόλουτρου υπερήχων για 3 λεπτά. Στη συνέχεια 250 mg από 3,4-διϋδρόξυ-βενζαλδεΐδη και 300 mg από N-μεθυλογλυκίνη προστέθηκαν στο αιώρημα και θερμάνθηκαν υπό reflux στους 155 °C για 7 μέρες. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες διαχωρίστηκαν με φιλτράρισμα υπό κενό, χρησιμοποιώντας φίλτρο πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Teflon) με μέγεθος πόρων 0.2 μm και διάμετρο 47 mm. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με DMF και αιθανόλη και τελικά αφέθηκαν για ξήρανση.

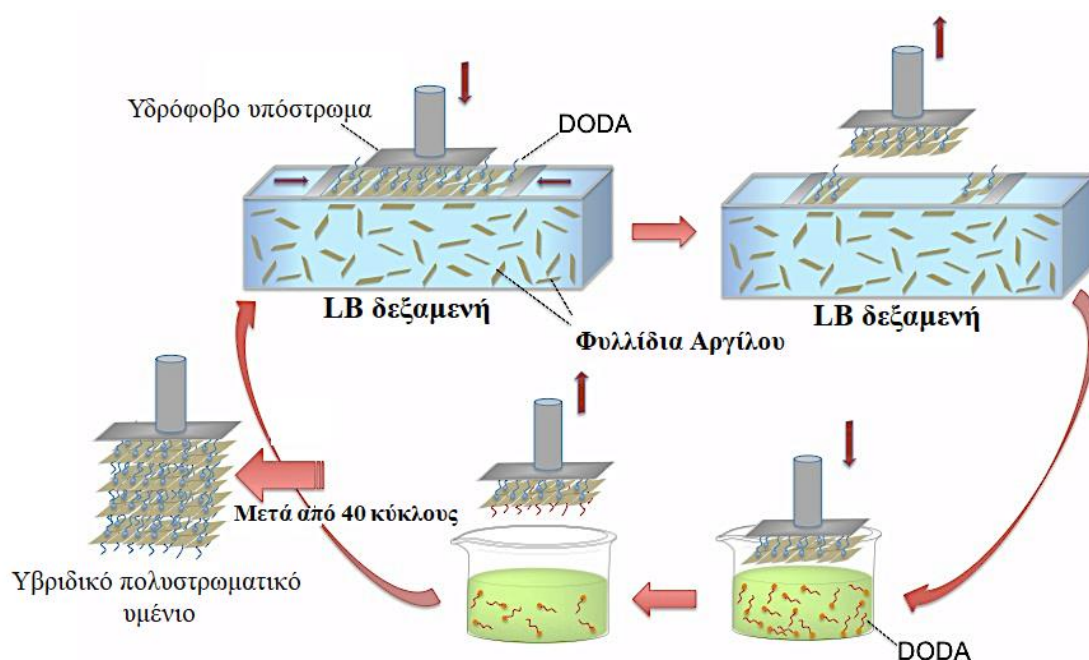


**Σχήμα Γ.1.** Σχηματική αναπαράσταση της χημικής τροποποίησης των SWCNTs μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης και φωτογραφίες (άνω δεξιά, άνω αριστερά) των δύο αιωρημάτων σε DMF πριν και μετά τη χημική τροποποίηση.

### **Γ.2.5 Σύνθεση υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου αργίλου: Ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–DODA**

Ως υποφάση στην συσκευή LB τοποθετήθηκε υδατικό αιώρημα (20 ppm) αργίλου. Για να επιτευχθεί ο υβριδισμός των νανοπλακιδίων της αργίλου στην επιφάνεια του αιωρήματος προστέθηκαν στάγδην με χρήση μικροσύριγγας Hamilton 100  $\mu\text{L}$  διαλύματος DODA ( $c = 0.2 \text{ mg/mL}$ , μικτό σύστημα διαλυτών από χλωροφόρμιο και μεθανόλη σε αναλογία 9:1 v/v). Μετά από χρόνο 25 λεπτών, ώστε να επιτραπεί η εξάτμιση των διαλυτών, καθώς επίσης και ο υβριδισμός της τασιενεργής ένωσης με τις επιφάνειες της αργίλου ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος με ταχύτητα 5 mm / min και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Η επιφανειακή πίεση ελέγχονταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας από τον Pt αισθητήρα Wilhelmy. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμβάπτιση (LS) του υδρόφοβου υποστρώματος (πλακίδιο πυριτίου, Si-wafer) στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος σε υπερκάθαρο νερό και η ξήρανσή του σε αέριο άζωτο. Στο επόμενο στάδιο ακολούθησε μία εμβάπτιση του υποστρώματος σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε διάλυμα DODA σε μεθανόλη, συγκέντρωσης  $0.2 \text{ mg/mL}$ . Τέλος, το υμένιο

εκπλύθηκε 2 φορές με υπερκάθαρο νερό για την εξάλειψη οποιονδήποτε ασθενώς προσκολλημένων μορίων που παρέμειναν από το στάδιο εναπόθεσης και ξηράνθηκε με αέριο άζωτο για να αποφευχθεί η μόλυνση της διεπιφάνειας αέρα-νερού ή του υμενίου Langmuir ή του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε 40 φορές για τη δημιουργία υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων όπως περιγράφεται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα Γ.2).

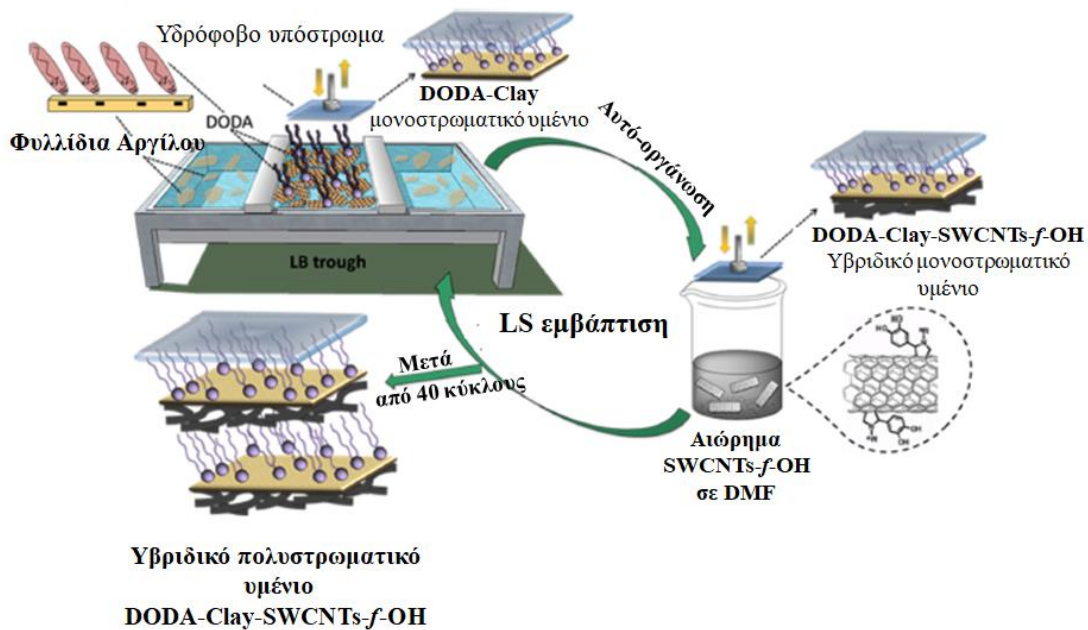


**Σχήμα Γ.2.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–DODA.

### Γ.2.6 Σύνθεση υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου αργίλου με τροποποιημένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με υδροξυλομάδες: Ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–clay–SWCNTs-f-OH.

Υδατικό αώρημα αργίλου τοποθετήθηκε στη συσκευή Langmuir – Blodgett KSV2000 της εταιρίας KSV-NIMA ως υποφάση, σε θερμοκρασία  $21 \pm 0.5$  °C. Τα υβριδικά υπέρλεπτα υμένια που δημιουργήθηκαν εναποτέθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου (Si-wafers). Ως υποφάση χρησιμοποιήθηκε αώρημα φυλλόμορφου αργίλου (20 ppm) σε υπερκάθαρο νερό (18.2 MΩ Millipore Q-grade). Στην επιφάνεια της υποφάσης, με χρήση μικροσύριγγας Hamilton προστέθηκαν στάγδην 100  $\mu$ L από την τασιενεργή ένωση DODA– μικτό σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από χλωροφόρμιο και μεθανόλη σε αναλογία 9:1 v/v, συγκέντρωσης 0.2 mg/mL. Μετά

την παρέλευση του απαιτούμενου χρόνου των 20 λεπτών προκειμένου να πραγματοποιηθεί η εξάτμιση των διαλυτών, το υβριδικό υμένιο Langmuir DODA-clay συμπίεστηκε με ταχύτητα 5 mm / min, μέχρι η επιφανειακή πίεση να φτάσει την επιλεγμένη τιμή των 20 mN / m. Η συγκεκριμένη τιμή διατηρήθηκε σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τα υπέρλεπτα μονοστρωματικά υμένια οργανόφιλου αργίλου εναποτέθηκαν σε υδρόφοβα υποστρώματα (πλακίδια Si-wafers) μέσω της οριζόντιας εμβάπτισης (Langmuir – Schaefer) με ταχύτητες καθόδου και ανόδου 10 και 5 mm / min, αντίστοιχα. Στο τελευταίο στάδιο, της συγκεκριμένης πειραματικής διάταξης, το οποίο είναι αυτό της αυτό-οργάνωσης (self-assembly) πραγματοποιήθηκε η ομαλή βύθιση του υποστρώματος, στο οποίο είχε εναποτεθεί το υμένιο του οργανόφιλου αργίλου (DODA-clay) μέσα σε υδατικό διάλυμα που περιείχε οργανικά τροποποιημένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με υδροξυλομάδες (SWCNTs-f-OH) συγκέντρωσης 0.2 mg/mL σε DMF. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως μετά από κάθε στάδιο εναπόθεσης τα υποστρώματα βυθιζόντουσαν σε υπερκάθαρο νερό και υπόκεινται σε στέγνωμα με αέριο άζωτο προκειμένου να αποφευχθεί η μόλυνση του υμενίου Langmuir στη δεξαμενή της Langmuir-Blodgett ή στο υδατικό αιώρημα των νανοσωλήνων [105-108]. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε 40 φορές προκειμένου να πραγματοποιηθεί η επιτυχής ανάπτυξη της πολυστρωματικής υβριδικής υπερδομής DODA-clay-SWCNTs-f-OH (Σχήμα Γ.3).



**Σχήμα Γ.3.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA-Clay-SWCNTs-f-OH.

### Γ.3 Σύνθεση οργανικών-ανόργανων υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών

Νέα υβριδικά πολυστρωματικά υμένια φυλλόμορφων νανοδομών εναποτέθηκαν σε διάφορα υδρόφοβα στερεά υποστρώματα (Si-wafer, Mylar) χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται στη Langmuir-Schaefer εναπόθεση (LS) και στην αυτο-οργάνωση (SA). Οι τελικώς σχηματιζόμενες υπερδομές αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας πρόδρομα ανόργανα φυλλόμορφα υλικά, όπως οι άργιλοι και το οξείδιο του γραφενίου σε συνδυασμό με απλές τασιενεργές ενώσεις (DODA, ODA αντίστοιχα) και πρωτεϊνικά μόρια (κυτόχρωμα c).

#### Γ.3.1 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

Για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide – GO) ακολουθήθηκε η εξής πειραματική πορεία: Σε μία σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10 g γραφίτη, 200 mL HNO<sub>3</sub> και 400 mL πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ακολούθησε ανάδευση για 30 λεπτά με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στους 0 °C (χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιείχε πάγο). Στη συνέχεια προστέθηκαν σε πολύ μικρές δόσεις 200 g 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 φυγοκέντριση, εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές μέχρι το pH να φτάσει στη τιμή 6-7. Τέλος, το στερεό (οξείδιο του γραφενίου, GO) απλώθηκε σε ύαλο και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

### **Γ.3.2 Τασιενεργή Ένωση**

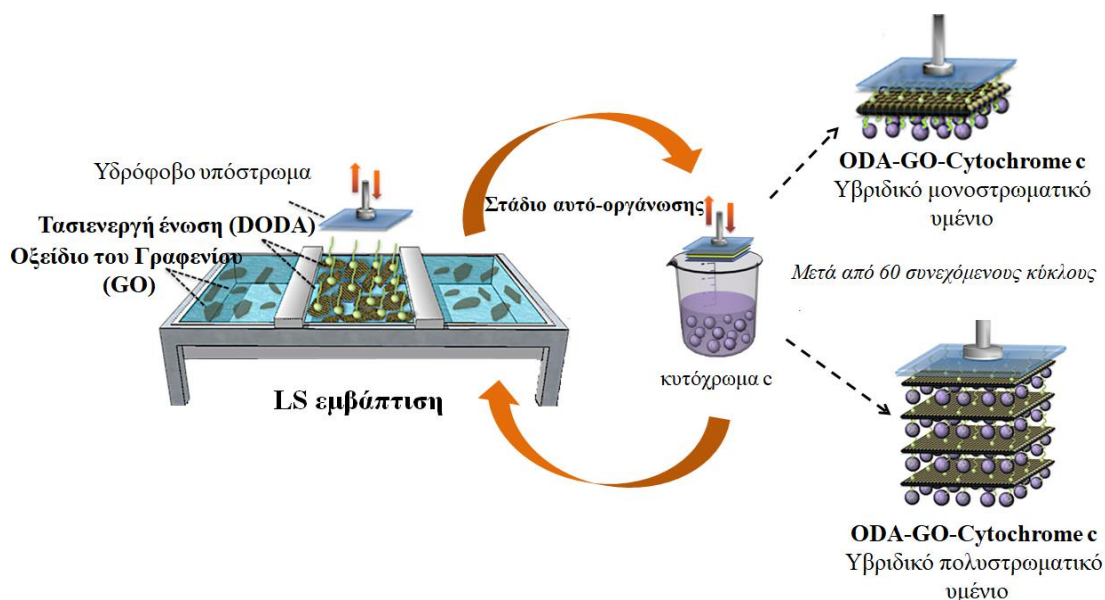
Ως τασιενεργή ένωση χρησιμοποιήθηκε η οκταδεκυλαμίνη (ODA), η οποία διαλύθηκε σε ένα μικτό σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από χλωροφόρμιο και μεθανόλη σε αναλογία 9:1 v/v. Το τελικό διάλυμα της τασιενεργής ένωσης, συγκέντρωσης 0.2 mg/mL χρησιμοποιήθηκε για τη διασπορά του στην επιφάνεια της υποφάσης στη συσκευή LB.

### **Γ.3.3 Σύνθεση υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου οξειδίου του γραφενίου: Ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής ODA-GO-Cytochrome c**

Ως υποφάση στη συσκευή LB τοποθετήθηκε υδατικό αιώρημα (20 ppm) οξειδίου του γραφενίου. Για να επιτευχθεί ο υβριδισμός των νανοπλακιδίων του οξειδίου του γραφενίου στην επιφάνεια του αιωρήματος προστέθηκαν στάγδην με χρήση μικροσύριγγας Hamilton 200  $\mu$ L διαλύματος οκταδεκυλαμίνης (ODA, 0.2 mg/mL) σε CHCl<sub>3</sub>/MeOH (αναλογία 9:1 v/v). Μετά από χρόνο 25 λεπτών, ώστε να επιτραπεί η εξάτμιση των διαλυτών, καθώς επίσης και ο υβριδισμός της τασιενεργής ένωσης με τις επιφάνειες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος με ταχύτητα 5 mm / min και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση 20 mN m<sup>-1</sup>. Η επιφανειακή πίεση ελεγχόταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας από τον Pt αισθητήρα Wilhelmy. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμβάπτιση (LS) του υδρόφοβου υποστρώματος (πλακίδιο πυριτίου, Si-wafer) στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος σε υπερκάθαρο νερό και η ξήρανσή του με αέριο άζωτο. Στο επόμενο στάδιο ακολούθησε μία εμβάπτιση του υποστρώματος σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε διάλυμα κυτοχρώματος c σε υπερκάθαρο νερό, συγκέντρωσης 0.2 mg / mL. Τέλος, το υμένιο εκπλύθηκε 2 φορές με υπερκάθαρο νερό για την εξάλειψη οποιωνδήποτε ασθενώς προσκολλημένων μορίων που παρέμειναν από το στάδιο



εναπόθεσης και ξηράνθηκε με αέριο άζωτο για να αποφευχθεί η μόλυνση της διεπιφάνειας αέρα-νερού ή του υμενίου Langmuir ή του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε 60 φορές για τη δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων. Η πειραματική πορεία περιγράφεται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα Γ.4).

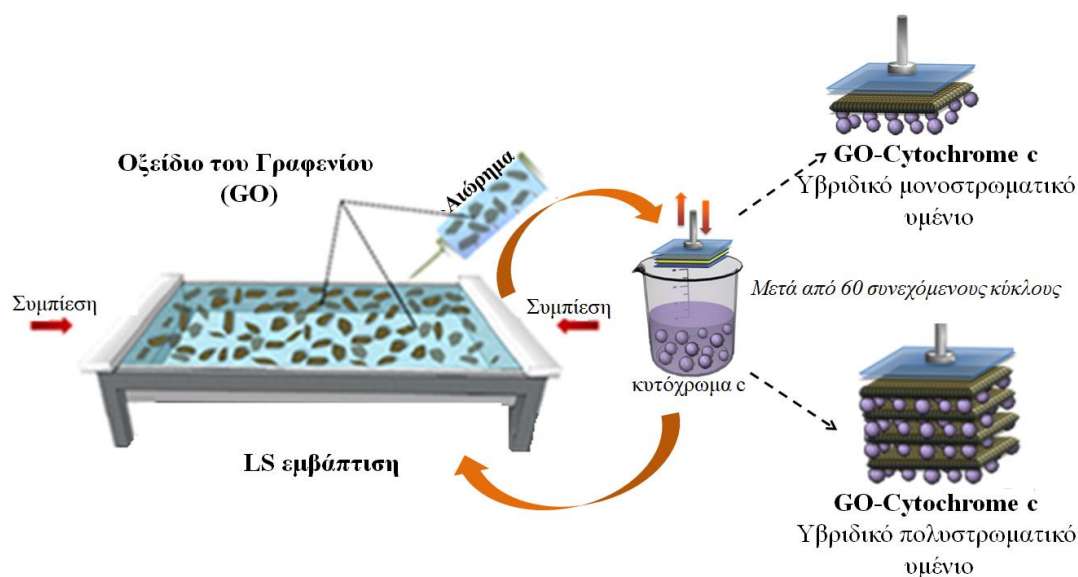


**Σχήμα Γ.4.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής ODA-GO-Cytochrome c.

### Γ.3.4 Ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου GO-Cytochrome c

Για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO-Cytochrome c, τοποθετήθηκαν στάγδην 18 mL διασποράς οξειδίου του γραφενίου στην επιφάνεια της υποφάσης (υπερφάση). Το οξείδιο του γραφενίου είχε διασπαρθεί σε μεθανόλη:νερό, με αναλογία διαλυτών 5:1 v/v. Μετά από χρόνο αναμονής 20 λεπτών προκειμένου να επιτραπεί η εξάτμιση των διαλυτών και η σταθεροποίηση της επιφανειακής πίεσης σχηματίστηκε ένα υπέρλεπτο φιλμ στη διεπιφάνεια αέρα-νερού. Η όλη πειραματική διαδικασία διεξήχθη στην επιφανειακή πίεση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Στο επόμενο στάδιο ακολούθησε μία εμβάπτιση του υποστρώματος σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε διάλυμα κυτοχρώματος c σε υπερκάθαρο νερό, συγκέντρωσης  $0.2 \text{ mg / mL}$  (Σχήμα Γ.5). Αξίζει να σημειωθεί ότι το ίδιο πείραμα διεξήχθη επίσης με διαφορετικά υποστρώματα (τροποποιημένο Si-wafer και διαζονικώς

προσανατολισμένο τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο ή αλλιώς mylar, διαστάσεων 3 x 1.5 cm.).



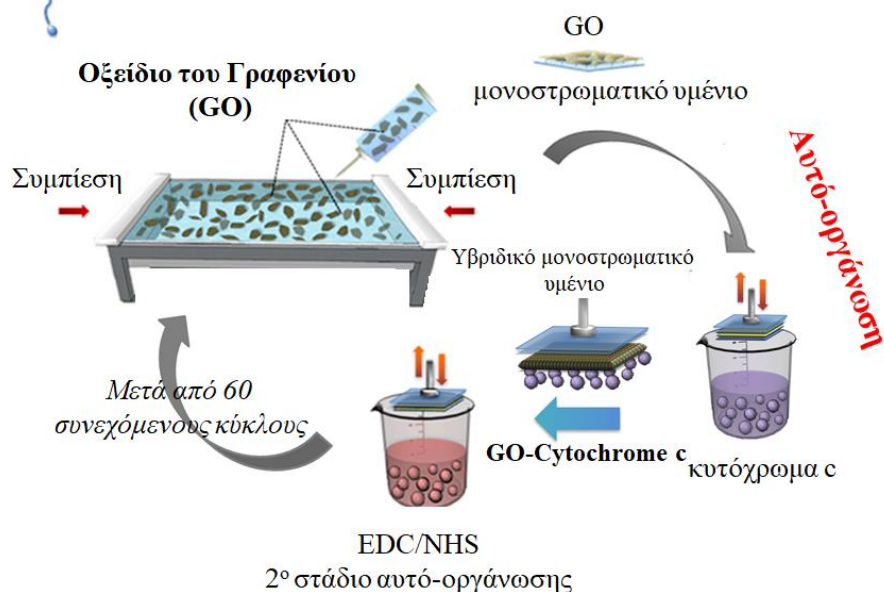
**Σχήμα Γ.5.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c.

### Γ.3.5 Ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου GO–Cytochrome c–EDC/NHS

Για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c–EDC/NHS, ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο Γ.3.4 με τη μόνη διαφορά ότι προστέθηκε ακόμη ένα βήμα στο στάδιο της αυτό-οργάνωσης όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα Γ.6). Στο συγκεκριμένο στάδιο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα συνολικού όγκου 20 mL που περιείχε EDC σε συγκέντρωση 6.5 mM και NHS σε συγκέντρωση 100 Mm σε ρυθμιστικό διάλυμα Hepes Buffer 50 mM σε pH = 7. Το στάδιο αυτό προστέθηκε ώστε να πραγματοποιηθεί η ομοιοπολική ακινητοποίηση των μορίων του κυτοχρώματος c στην επιφάνεια των νανοφυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το διαξονικώς προσανατολισμένο τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο ή αλλιώς πολυεστερικό mylar διαστάσεων 3.0 x 1.5 cm.

## Langmuir–Schaefer εμφόπτιση

### ΧΩΡΙΣ Τασιενεργή Ένωση

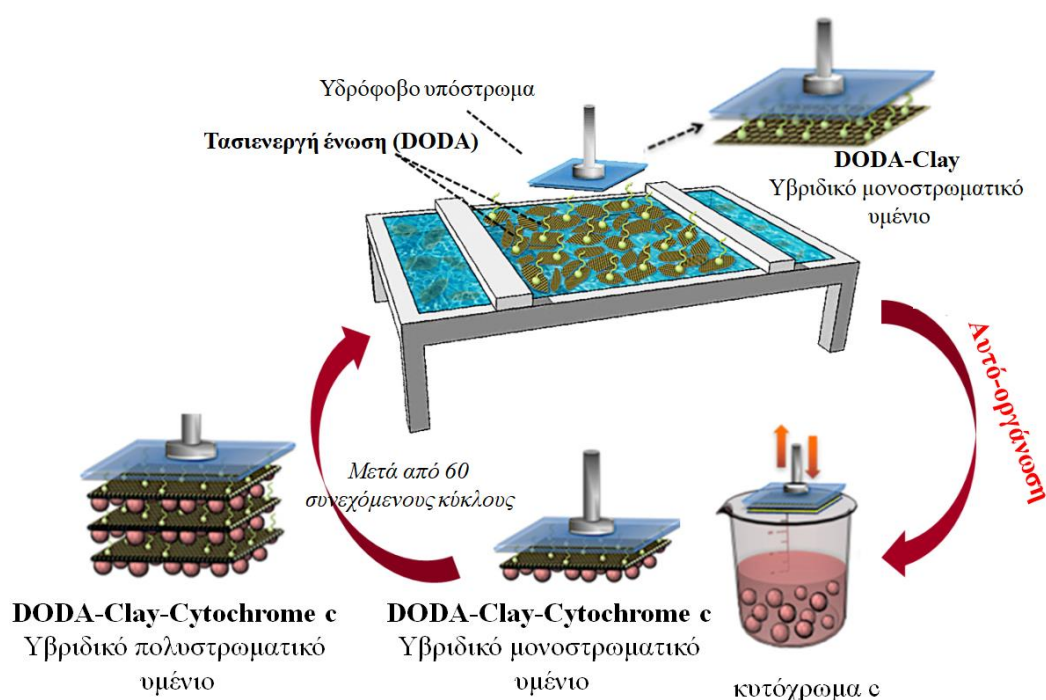


**Σχήμα Γ.6.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c–EDC/NHS.

### Γ.3.6 Ανάπτυξη πολυστρωματικού υμενίου οργανόφιλου αργίλου DODA–Clay–Cytochrome c

Ως υποφάση στην συσκευή LB τοποθετήθηκε υδατικό αιώρημα (20 ppm) αργίλου. Για να επιτευχθεί ο υβριδισμός των νανοπλακιδίων της αργίλου στην επιφάνεια του αιωρήματος της αργίλου προστέθηκαν στάγδην με χρήση μικροσύριγγας Hamilton 100  $\mu\text{L}$  διαλύματος DODA ( $c = 0.2 \text{ mg/mL}$ , μικτό σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από χλωροφόρμιο και μεθανόλη σε αναλογία 9:1 v/v). Μετά από χρόνο 25 λεπτών ώστε να επιτραπεί η εξάτμιση των διαλυτών, καθώς επίσης και ο υβριδισμός της τασιενεργής ένωσης με τις επιφάνειες της αργίλου ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος με ταχύτητα  $5 \text{ mm / min}$  και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Η επιφανειακή πίεση ελεγχόταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας από τον Pt αισθητήρα Wilhelmy. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμφόπτιση (LS) του υδρόφοβου υποστρώματος (πλακίδιο πυριτίου, Si-wafer) στην επιφάνεια του υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος με υπερκάθαρο νερό και η ξήρανσή του με αέριο άζωτο. Στο επόμενο

στάδιο ακολούθησε μία εμβάπτιση του υποστρώματος σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε διάλυμα κυτοχρώματος c σε υπερκάθαρο νερό, συγκέντρωσης 0.2 mg/mL. Τέλος, το υμένιο εκπλύθηκε 2 φορές με υπερκάθαρο νερό για την εξάλειψη οποιωνδήποτε ασθενώς προσκολλημένων μορίων που παρέμειναν από το στάδιο εναπόθεσης και ξηράνθηκε με αέριο άζωτο για να αποφευχθεί η μόλυνση της διεπιφάνειας αέρα-νερού ή του υμενίου Langmuir ή του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε 40 φορές για τη δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων. Η πειραματική πορεία περιγράφεται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα Γ.7).



**Σχήμα Γ.7.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–Cytochrome c.

#### Γ.4 Σύνθεση γραφίτη και λήψη γραφενίου και αγωγίμων μελανιών

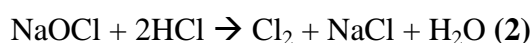
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η χρήση των υπερβολικών αντιδράσεων για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία για τη σύνθεση γραφίτη με παρόμοια χαρακτηριστικά με τους εμπορικά διαθέσιμους οι οποίοι και χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία. Πιο συγκεκριμένα ο συνθετικός γραφίτης παίζει κεντρικό ρόλο στην επιστήμη των υλικών, με ποικίλες εφαρμογές στους τομείς της

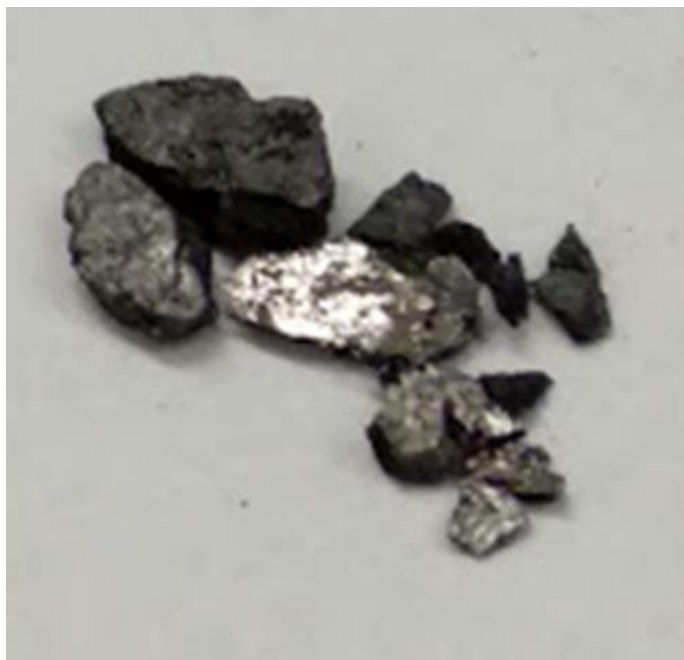
ηλεκτρόλυσης, της μεταλλουργίας, της θερμομόνωσης, των πυρίμαχων υλικών, των επενδύσεων φρένων, των μολυβιών, των αγωγίμων μελανιών, των μπαταριών, των λιπαντικών, των ινών άνθρακα / ενίσχυση και παραγωγή γραφενίου [109-111].

#### Γ.4.1 Σύνθεση γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας

3 g ανθρακασβεστίου ( $\text{CaC}_2$ ) προστέθηκαν σε μικρές δόσεις, σε 20 mL πυκνού διαλύματος  $\text{HCl}$  (37 %) για την παραγωγή αερίου ακετυλενίου. Κάθε προσθήκη ανθρακασβεστίου στο διάλυμα  $\text{HCl}$  συνοδεύτηκε από γρήγορη προσθήκη μιας μικρής ποσότητας οικιακής χλωρίνης ( $\text{NaClO}$ ). Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 25 mL χλωρίνης. Η χλωρίνη και το  $\text{HCl}$  παρήγαγαν αέριο χλώριο, το οποίο όταν συνδυάστηκε με το ακετυλένιο παρήγαγε έντονη κίτρινη φλόγα και κατακρήμνισμα γραφίτη. Το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για 1 ώρα έως ότου δεν παρατηρήθηκε καμία φουσαλίδα. Το ίζημα ξεπλύθηκε αρκετές φορές με νερό και ακετόνη πριν από τη ξήρανση. Τέλος, υποβλήθηκε σε επεξεργασία με ένα κορεσμένο υδατικό διάλυμα αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA) για 2 ώρες σε λουτρό υπερήχων με σκοπό την απομάκρυνση του παραμένου ασβεστίου. Ο λαμβανόμενος γραφίτης (απόδοση: 5 %) ήταν ηλεκτρικά αγωγίμος. Το στερεό που ελήφθη είχε τη λαμπερή γκρίζα εμφάνιση του γραφίτη (Σχήμα Γ.8).

Η σύνθεση του γραφίτη μπορεί να περιγραφεί μέσω των παρακάτω χημικών αντιδράσεων:



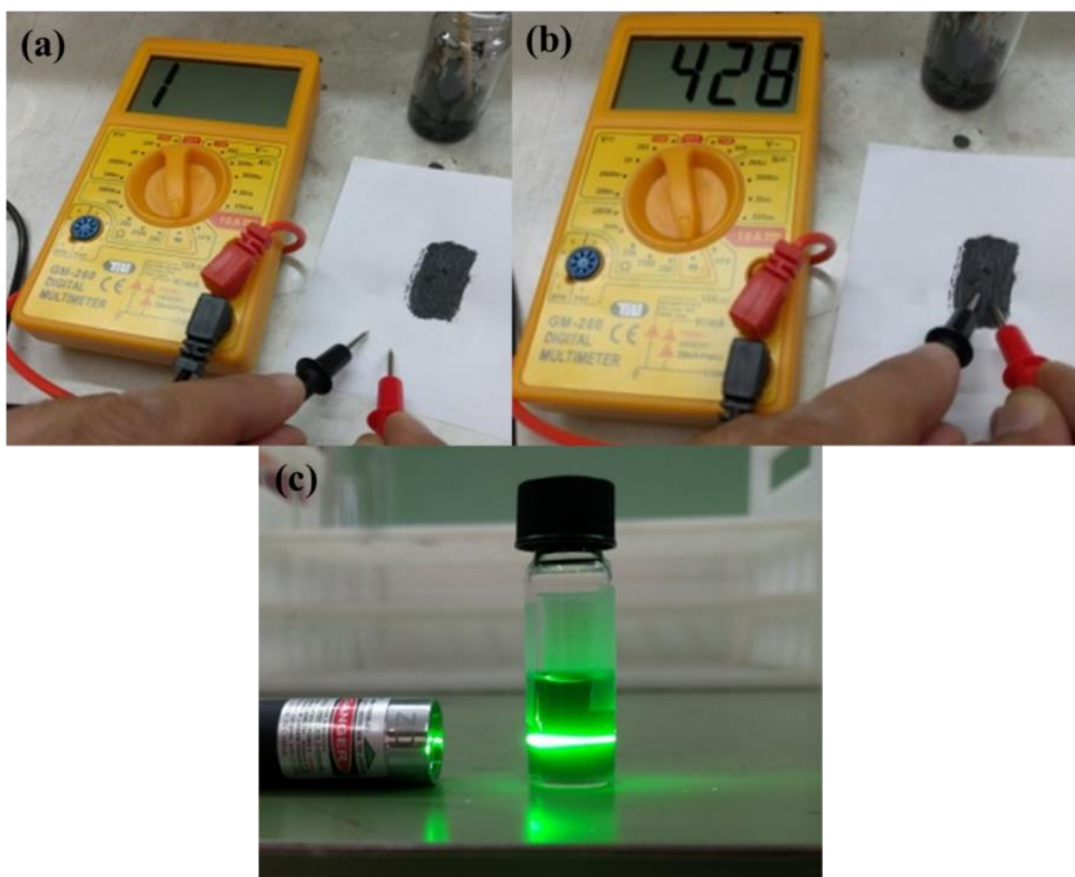


**Σχήμα Γ.8.** Γκρι λαμπερά κομμάτια του συνθετικού γραφίτη.

#### **Γ.4.2 Χρησιμοποίηση του υψηλής κρυσταλλικότητας γραφίτη για λήψη γραφενίου και αγώγιμων μελανιών**

0.1 g συνθετικού γραφίτη διασπάρθηκε σε 25 mL διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και τοποθετήθηκε για 3 ώρες σε λουτρό υπερήχων (130 W) σε ένα σφραγισμένο γυάλινο φιαλίδιο. Το αιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία για 3 ημέρες προκειμένου να κατακαθίσουν τυχόν στερεά σωματίδια και το υπερκείμενο συλλέχθηκε ως ένα διαυγές κολλοειδές διάλυμα με ισχυρή σκέδαση Tyndall, χρησιμοποιώντας ένα πράσινο λέιζερ.

Επιπλέον, δημιουργήθηκε ένα αγώγιμο μελάνι αναμιγνύοντας μια μικρή ποσότητα σκόνης γραφίτη με υδατικό διάλυμα πυριτικού νατρίου (υδρύαλος) ως συνδετικό παράγοντα. Το μελάνι απλώθηκε σε χαρτί αφήνοντας πίσω του ένα εύκαμπτο αγώγιμο ίχνος μετά το στέγνωμα (Σχήμα Γ.9). Το μελάνι εφαρμόστηκε στο χαρτί χρησιμοποιώντας ένα μικρό πινέλο (να σημειωθεί πως το ίδιο το χαρτί είναι μονωτής).



**Σχήμα Γ.9.** (a) Το χαρτί είναι μονωτής (b) το αγώγιο μελάνι από υδρύαλο και συνθετικό γραφίτη. (c) Η κolloειδής διασπορά του γραφενίου σε DMF παρουσιάζει ισχυρή σκέδαση Tyndall.

### Γ.5 Υπεργολικές Αντιδράσεις

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η χρήση των υπερβολικών αντιδράσεων για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία για την ανάπτυξη καινοτόμων δισδιάστατων νανοδομών καθώς και νανοϋλικών του άνθρακα με ποικίλες μορφολογίες (carbon nanosheets, graphite, graphene, fullerenes, hollow spheres, carbon dense spheres κ.λπ.). Η κατηγοριοποίηση τους πραγματοποιήθηκε ως προς το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε (ατμίζον νιτρικό οξύ, υπεροξείδιο του νατρίου, υγρό βρώμιο).

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες που αφορούσαν τη σύνθεση των νανοϋλικών μέσω υπερβολικών αντιδράσεων πραγματοποιήθηκαν μέσα σε απαγωγό από κεραμικά πλακίδια τηρώντας αυστηρούς κανόνες ασφαλείας.

## Γ.5.1 Υπεργολικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το ατμίζον νιτρικό οξύ (100% fuming nitric acid).

### Γ.5.1.1 Υπεργολικό ζεύγος γαντιών νιτριλίου/ατμίζον $\text{HNO}_3$

Ένα γάντι νιτριλίου μιας χρήσης μεσαίου μεγέθους τοποθετήθηκε μέσα σε ένα μεγάλο γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα (διάμετρος: 3 cm, μήκος: 20 cm), ακολουθούμενο από τη γρήγορη προσθήκη 10 mL ατμίζοντος  $\text{HNO}_3$ . Κατά την επαφή, το νιτρικό οξύ και το γάντι νιτριλίου αναφλέχθηκαν αυθόρμητα, απελευθερώνοντας καφέ αέρια (οξειδία του αζώτου) και έντονη φλόγα. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, σχηματίστηκε υπόλειμμα άνθρακα (κάποια μικρά υπολείμματα γαντιών που δεν αντέδρασαν αφαιρέθηκαν). Το υπόλειμμα λειοτριβήθηκε σε μία λεπτόκοκκη σκόνη και στη συνέχεια εκπλύθηκε με διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), τετραϋδροφουράνιο (THF), κορεσμένο υδατικό διάλυμα αιθυλοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA) (EDTA: χηλικός παράγοντας), νερό και τελικά με ακετόνη πριν από τη ξήρανση στους 80 °C για μια μέρα (απόδοση: 5 %). Η ληφθείσα σκόνη θα δηλώνεται ως C-GLOVE στη συνέχεια του κειμένου. Η πειραματική διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.10.



**Σχήμα Γ.10.** Το ατμίζον νιτρικό οξύ προκαλεί ανάφλεξη του γαντιού νιτριλίου, οδηγώντας στο σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα (δεξιά φωτογραφία). Η σύνθλιψη και ο καθαρισμός του υπολείμματος δίνουν μια λεπτόκοκκη σκόνη που αποτελείται από ανθρακικά νανοφυλλίδια (δεξιά, ένθετο).

### Γ.5.1.2 Υπεργολικό ζεύγος αντιδραστήριου T Girard/ατμίζον $\text{HNO}_3$

Για τη σύνθεση των τελειών άνθρακα, 1.5 g αντιδραστήριου Girard T, το οποίο είναι ένα υδραζινικό παράγωγο της βεταΐνης, τοποθετήθηκε σε ένα δοκιμαστικό



σωλήνα (διάμετρος: 1.5 cm και μήκος: 15 cm) και στη συνέχεια ακολούθησε η στάγδην προσθήκη 1.5 mL ατμιζόντος νιτρικού οξέος. Το παράγωγο υδραζίνης αναφλέχθηκε αμέσως κατά την επαφή με το ισχυρό οξειδωτικό, γεγονός το οποίο οδήγησε στην απελευθέρωση καφέ καπνών και έντονης φλόγας (Σχήμα Γ.11). Ταυτόχρονα, σχηματίστηκε ένα καφέ υπόλειμμα στα τοιχώματα του σωλήνα, το οποίο συλλέχθηκε προσεκτικά και διαλύθηκε σε μερικά mL νερού. Το υδατικό διάλυμα διηθήθηκε και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε μεμβράνη διύλισης (MWCO: 14.000) για 48 ώρες σε νερό. Τέλος, το διάλυμα διηθήθηκε για να δώσει μια διαυγή κιτρινωπή υδατική διασπορά των *τελειών άνθρακα* σε νερό (απόδοση: 1 %).



**Σχήμα Γ.11.** Στάγδην προσθήκη του ατμιζόντος νιτρικού οξέος στο αντιδραστήριο T Girard, αναφλέγει το παράγωγο υδραζιδίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός υδατοδιαλυτού καφέ υπολείμματος στα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα (βλέπε ένθετο).

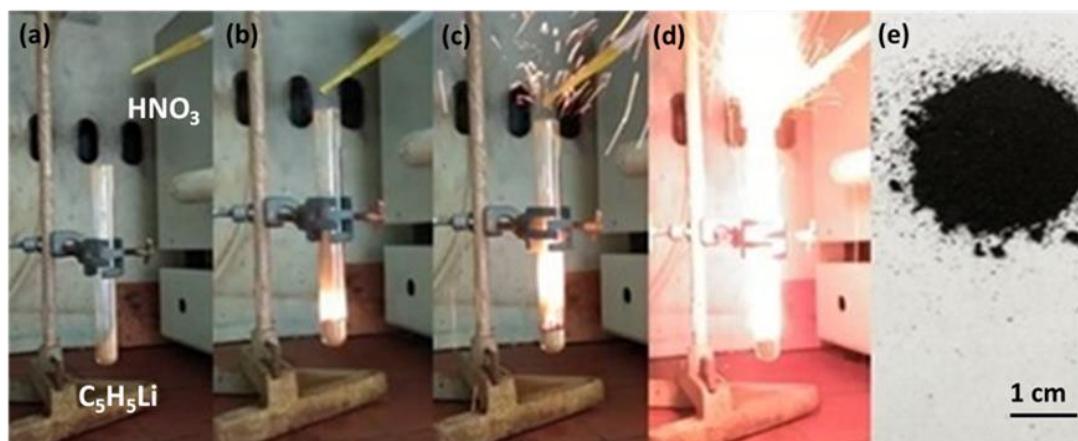
### Γ.5.1.3 Υπεργολικό ζεύγος ανιλίνης/ατμιζόν $\text{HNO}_3$

Στο σημείο αυτό, μια άλλη ενδιαφέρουσα πηγή θερμότητας είναι το υπερβολικό σύστημα ανιλίνης- $\text{HNO}_3$  το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανθρακοποίηση κόκκων καφέ [112, 113]. Το ζεύγος ανιλίνης- $\text{HNO}_3$  αναφλέχθηκε αμέσως, προς τον σχηματισμό διαλυτών προϊόντων, τα οποία κατά τις εκκλύσεις με νερό και ακετόνη δίνουν υπόλειμμα άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, 0.6 g κόκκων στιγμιαίου καφέ διαβρέχθηκαν με 1 mL ανιλίνης στο εσωτερικό ενός δοκιμαστικού σωλήνα ώστε να σχηματιστεί μια πάστα. Σε αυτό το στάδιο, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι δεν

παρατηρήθηκε κάποια αντίδραση μεταξύ της ανιλίνης και των κόκκων καφέ (π.χ. θέρμανση ή αλλαγή χρώματος). Με την προσθήκη 1 mL ατμίζον νιτρικού οξέος, το μείγμα αναφλέχθηκε με μία σύντομη καθυστέρηση και παρήχθη άνθρακας στα τοιχώματα και στο χείλος του δοκιμαστικού σωλήνα. Προφανώς, η ενέργεια που απελευθερώνεται από την αυθόρμητη ανάφλεξη του υπεργολικού μίγματος παρείχε την απαραίτητη θερμότητα για την ανθρακοποίηση των κόκκων του καφέ. Το προϊόν αποξέστηκε, εκπλύθηκε με νερό και ακετόνη και τελικά ξηράνθηκε στους 80° C.

#### Γ.5.1.4 Υπεργολικό ζεύγος κυκλοπενταδιενύλιο του λιθίου /ατμίζον HNO<sub>3</sub>

Σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα (διάμετρος: 1.5 cm · μήκος: 15 cm) προστέθηκε 0.5 g κυκλοπενταδιενύλιο του λιθίου και στη συνέχεια ακολούθησε η αργή, στάγδην προσθήκη 0.5 mL ατμίζον νιτρικού οξέος. Το κυκλοπενταδιενύλιο του λιθίου και το ατμίζον νιτρικό οξύ αναφλέχθηκαν αμέσως κατά την επαφή αφήνοντας ένα υπόλειμμα άνθρακα εντός του δοκιμαστικού σωλήνα. Το υπόλειμμα συλλέχθηκε και εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό, ακετόνη και τετραϋδροφουράνιο, πριν από την ξήρανση στους 80 °C (απόδοση 2 %,  $S_{\text{BET}} = 225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Η όλη διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.12.



**Σχήμα Γ.12.** Η υπεργολική αντίδραση του κυκλοπενταδιενυλίου του λιθίου με ατμίζον νιτρικό οξύ παρήγαγε μια λεπτόκοκκη σκόνη άνθρακα: (a) Ο δοκιμαστικός σωλήνας περιείχε το άλας πριν από την προσθήκη νιτρικού οξέος. (b – d) Στάγδην προσθήκη του οξέος πυροδότησε ανάφλεξη, προκαλώντας την έκλυση έντονης φλόγας. (e) Το υπόλειμμα εντός του δοκιμαστικού σωλήνα συλλέχθηκε και εκπλύθηκε για να προκύψει μια λεπτόκοκκη μαύρη σκόνη.

Ομοίως με το άλας του κυκλοπενταδιενυλίου του λιθίου, το φερροκένιο και το κοβαλτοκένιο αντέδρασαν επίσης υπερβολικά με ατμίζον νιτρικό οξύ προς το σχηματισμό μαγνητικών νανοσωματιδίων,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και μεταλλικού Co, σε απόδοση 10 % ( $S_{\text{BET}} = 36$  και  $28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  για  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και Co, αντίστοιχα. Χαρακτηριστικά, η ανάφλεξη του φερροκενίου με το ατμίζον νιτρικό οξύ απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.13. Λόγω της μικρής απόδοσης, οι αντιδράσεις επαναλήφθηκαν αρκετές φορές προκειμένου να συλλεχθεί αρκετό υλικό για τους απαιτούμενους δομικούς και μορφολογικούς χαρακτηρισμούς. Όλες οι αντιδράσεις ολοκληρώθηκαν σε λιγότερο από ένα λεπτό, επιτρέποντας έτσι ένα γρήγορο σχηματισμό προϊόντος σε συνθήκες περιβάλλοντος.

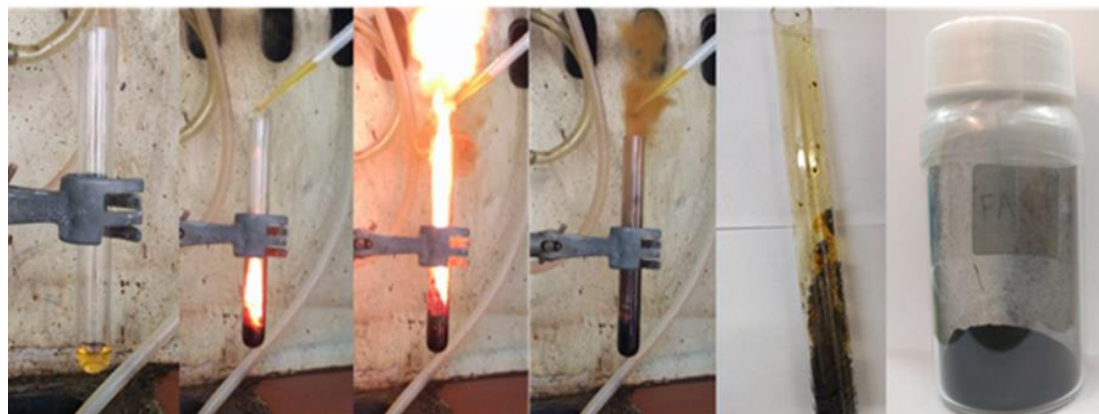


**Σχήμα Γ.13.** Στάγδην προσθήκη του ατμίζοντος νιτρικού οξέος σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει σκόνη φερροκενίου είχε ως αποτέλεσμα την υπερβολική ανάφλεξη της ένωσης από το οξύ και τον επακόλουθο σχηματισμό νανοσωματιδίων  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  στο εσωτερικό του σωλήνα. Το μαγνητικό στερεό ανακτήθηκε με ξύσιμο και διαδοχικές εκπλύσεις του σκούρου καφέ υπολείμματος από το εσωτερικό του σωλήνα.

#### Γ.5.1.5 Υπερβολικό ζεύγος φουρφουριλικής αλκοόλης /ατμίζον $\text{HNO}_3$

Ποσότητα 1 mL φουρφουριλικής αλκοόλης προστέθηκε σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα (διάμετρος: 1.6 cm · μήκος: 16 cm) ακολουθούμενη από τη στάγδην προσθήκη 1 mL ατμίζοντος νιτρικού οξέος. Τα δύο αντιδραστήρια κατά την επαφή τους αντέδρασαν εξώθερμα προς το σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα μέσα στον σωλήνα. Το υπόλειμμα συλλέχθηκε και πλύθηκε με νερό, αιθανόλη και ακετόνη πριν από τη ξήρανση στους  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Το στερεό κονιορτοποιήθηκε με γουδί και γουδοχέρι προκειμένου να σχηματιστεί μία λεπτόκοκκη μαύρη σκόνη σε απόδοση 5 % ( $S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Η απόδοση άνθρακα είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τις

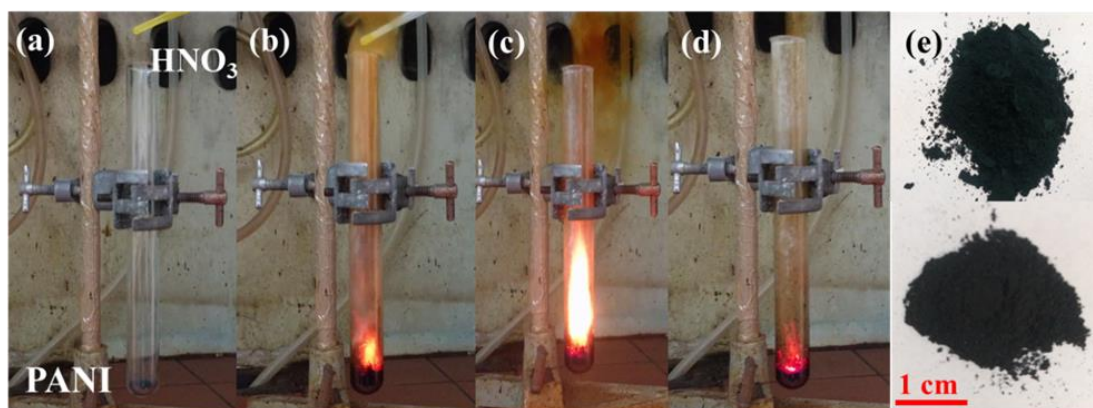
κλασικές μεθόδους ανθρακοποίησης. Αυτό σχετίζεται κυρίως με την πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε στην υπεργολική αντίδραση. Η πειραματική πορεία απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.14.



**Σχήμα Γ.14.** Το ατμίζον νιτρικό οξύ και η φουρφουριλική αλκοόλη αντέδρασαν υπεργολικά κατά την επαφή τους προς το σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα στο εσωτερικό του δοκιμαστικού σωλήνα. Η έκλυση καφέ αερίων οξειδίου του αζώτου ήταν αποτέλεσμα της αποσύνθεσης του νιτρικού οξέος από τη φουρφουριλική αλκοόλη.

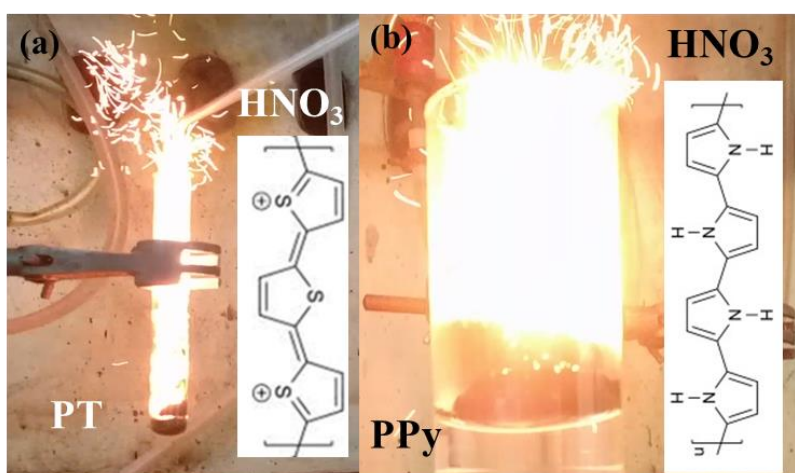
#### **Γ.5.1.6 Υπεργολικές αντιδράσεις ως μέθοδος σύνθεσης δισδιάστατων φυλλιδίων άνθρακα από αγώγιμα πολυμερή**

100 mg αγώγιμης πολυανιλίνης προστέθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα (διάμετρος: 1.5 cm, μήκος: 15 cm) ακολουθούμενο από την αργή, στάγδην προσθήκη 0.25 mL ατμίζοντος νιτρικού οξέος. Τα δύο αντιδραστήρια αναφλέχθηκαν με μία μικρή καθυστέρηση (3 – 5 sec) κατά την επαφή τους προς το σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα. Το υπόλειμμα συλλέχθηκε και εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό, αιθανόλη, N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνη και ακετόνη πριν από τη ξήρανση. Ελήφθη μια λεπτόκοκκη σκόνη άνθρακα σε απόδοση 5 % ( $S_{\text{BET}} = 146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Η πειραματική διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.15. Η αντίδραση διεξήχθη διαδοχικά σε διάφορους δοκιμαστικούς σωλήνες προκειμένου να συλλεχθεί αρκετό υλικό για τους δομικούς και μορφολογικούς χαρακτηρισμούς.



**Σχήμα Γ.15.** (a) Ο δοκιμαστικός σωλήνας που περιέχει την πολυανιλίνη πριν από την προσθήκη του ατμίζοντος νιτρικού οξέος. (b-d) Στάγδην προσθήκη του οξέος πυροδότησε ανάφλεξη, εκλύοντας έντονη φλόγα. (e-πάνω) Η πολυανιλίνη που χρησιμοποιείται για την αντίδραση έχει μία σκούρα πράσινη απόχρωση, η οποία είναι ενδεικτική της αγώγιμης κατάστασής της. (e-κάτω) Το υπόλειμμα μέσα στο σωλήνα συλλέχθηκε και εκπλύθηκε διεξοδικά για να δώσει μια λεπτόκοκκη σκούρα-καφέ σκόνη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί και σε άλλα αγώγιμα πολυμερή εκτός από την πολυανιλίνη προς την παρασκευή νανοδομών άνθρακα διαφορετικής μορφολογίας. Για παράδειγμα, το πολυθειοφαίνιο και το πολυπυρρόλιο αντιδρούν επίσης υπερβολικά με το ατμίζον νιτρικό οξύ για να παράγουν φθορίζουσες τελείες άνθρακα (Σχήμα Γ.16).



**Σχήμα Γ.16.** Η υπερβολική ανάφλεξη (a) του πολυθειοφαίνιου και (b) του πολυπυρρόλιου με ατμίζον νιτρικό οξύ οδηγεί σε φθορίζουσες τελείες άνθρακα.

**Γ.5.2 Υπεργολικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του νατρίου,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (πηγή συμπυκνωμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).**

#### **Γ.5.2.1 Υπεργολικό ζεύγος κόκκων καφέ/ υπεροξείδιο του νατρίου**

Ποσότητα 2 g κόκκων στιγμιαίου καφέ αναμείχθηκαν με 2 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  σε ένα χωνευτήρι πορσελάνης και ακολούθησε ταχεία προσθήκη 1 mL νερού. Η ανάφλεξη ξεκίνησε με μια μικρή καθυστέρηση (30 – 45 δευτερόλεπτα ύστερα από την προσθήκη νερού), εκλύοντας μια έντονη κίτρινη φλόγα λόγω της ύπαρξης των ιόντων νατρίου. Η αντίδραση οδήγησε στο σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα. Ακολούθησαν διεξοδικές εκπλύσεις με νερό, διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και ακετόνη λαμβάνοντας τελικά μια λεπτόκοκκη μαύρη σκόνη που περιείχε νανοφυλλίδια άνθρακα (απόδοση: 2 %). Η όλη διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.17. Οποιοσδήποτε ανόργανες επιμολύνσεις από την πορσελάνη απομακρύνθηκαν μέσω χημικής κατεργασίας του δείγματος με υδατικό διάλυμα υδροφθορίου (48 % HF).



**Σχήμα Γ.17.** Οι κόκκοι του στιγμιαίου καφέ αναμίχθηκαν με  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Επακόλουθη προσθήκη νερού προκάλεσε ανάφλεξη του μίγματος προς το σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα. Μετά από εκπλύσεις, ελήφθη μια λεπτόκοκκη σκόνη που περιείχε νανοφυλλίδια άνθρακα.

#### **Γ.5.2.2 Υπεργολικό ζεύγος φουλερενίων/ υπεροξείδιο του νατρίου**

Ποσότητα 150 mg σκόνης φουλερενίων ( $\text{C}_{60}$ ) συνθλίβονται παρουσία 1.7 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  χρησιμοποιώντας ένα μεταλλικό γουδί από ανοξείδωτο χάλυβα και γουδοχέρι. Λόγω της ταχείας οξείδωσης των συστάδων του άνθρακα από το  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , το μείγμα αναφλέχθηκε αυθόρμητα μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Το προϊόν εκπλύθηκε με υδατικό διάλυμα HCl (37 %), προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια του  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,

με νερό και τελικά ακετόνη. Με τον τρόπο αυτό σχηματίστηκε μία λεπτόκοκκη σκούρα καστανή σκόνη (απόδοση: 10 %). Το παραγόμενο προϊόν (υδροξυλιωμένα φουλερένια ή αλλιώς φουλερόλια) ήταν διαλυτό στο νερό με αλκαλική επεξεργασία με υδροξείδιου του νατρίου (NaOH) και χρήση υδατόλουτρου υπερήχων, λόγω της εξουδετέρωσης των όξινων φαινολικών πρωτονίων σε ιοντικές φαινολικές ομάδες [114]. Η πειραματική διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.18. Αξίζει να αναφερθεί ότι για τη σύνθλιψη των πολύ σκληρών σφαιριδίων του Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε μεταλλικό γουδί και γουδοχέρι, στα οποία δεν παρατηρήθηκε καμία ανάφλεξη κατά τη σύνθλιψη του Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> απουσία φουλερενίων, υποδηλώνοντας ότι δεν λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση μεταξύ του υπεροξειδίου του νατρίου και των τοιχωμάτων του μεταλλικού δοχείου. Γενικά, ο σχηματισμός φουλερολίων από τα C<sub>60</sub> απαιτεί την ταυτόχρονη παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και NaOH [115]. Στην περίπτωση μας, και οι δύο προαναφερθείσες χημικές ουσίες απελευθερώθηκαν in situ μέσω της υδρόλυσης του υπεροξειδίου του νατρίου (π.χ. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2NaOH).



**Σχήμα Γ.18.** Η σύνθλιψη των φουλερενίων παρουσία Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε ένα γουδί από ανοξείδωτο χάλυβα προκάλεσε ανάφλεξη του μείγματος. Το πλούσιμο του προϊόντος οδήγησε σε σκόνη σκούρου καφέ χρώματος υδατοδιαλυτά υδροξυλιωμένα φουλερένια.

### Γ.5.3 Υπεργολικές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το υγρό βρώμιο ( $\text{Br}_2$ )

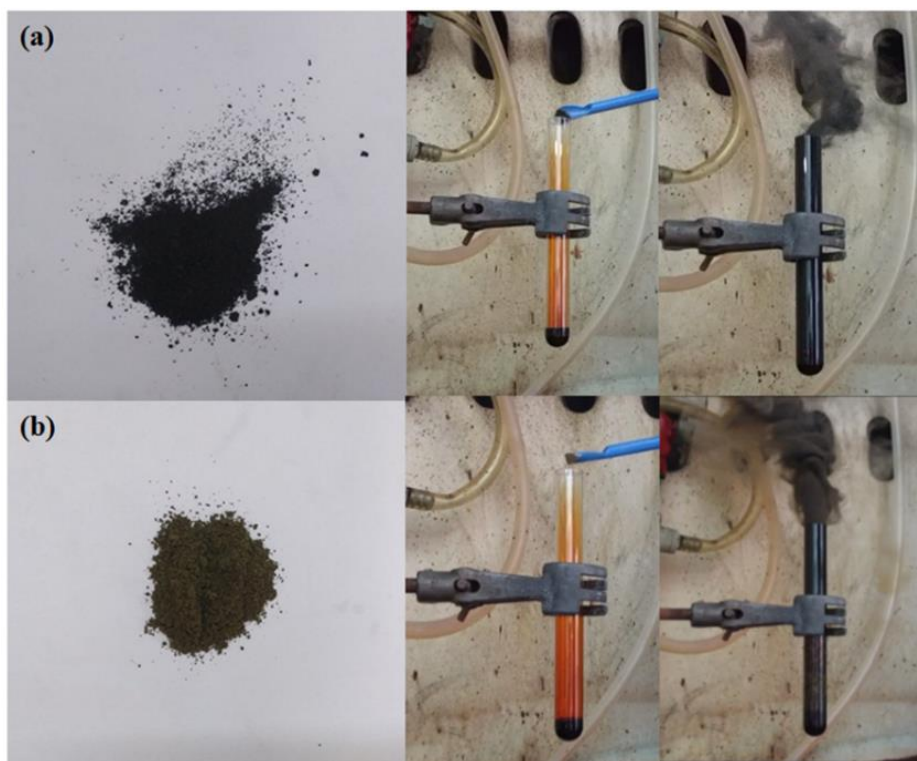
#### Γ.5.3.1 Υπεργολικό ζεύγος φερροκενίου/υγρό βρώμιο

Σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα (διάμετρος: 1.5 cm · μήκος: 15 cm) προστέθηκε 1 mL υγρού βρωμίου και ακολούθησε η σταδιακή προσθήκη 1 g φερροκενίου σε δόσεις των 250 mg. Το φερροκένιο και το βρώμιο αντέδρασαν γρήγορα και εξώθερμα κατά την επαφή για να ελευθερώσουν άνθρακα που εναποτίθεται στα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα. Το προϊόν αποξέστηκε από τα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα και μετά πλύθηκε με ακετόνη, νερό, τετραϋδροφουράνιο και χλωροφόρμιο, πριν από τη ξήρανση στους 80 °C για μια ημέρα. Με τον τρόπο αυτό παράχθηκε μια λεπτόκοκκη μαύρη σκόνη σε απόδοση 15 %. Η πειραματική διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα Γ.19. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι σκόνες κοβαλτοκενίου και νικελοκενίου αντέδρασαν παρόμοια, καταδεικνύοντας έτσι το γενικό χαρακτήρα της μεθόδου (Σχήμα Γ.20).



**Σχήμα Γ.19.** Η προσθήκη φερροκενίου σε υγρό βρώμιο οδήγησε στην ελευθέρωση αιθάλης άνθρακα που εναποτέθηκε εν μέρει στα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα. Μετά τη συλλογή και το πλύσιμο του υπολείμματος άνθρακα, ελήφθη μια λεπτόκοκκη σκόνη.





**Σχήμα Γ.20.** Το κοβαλτοκένιο (α) και το νικελοκένιο (β) αντέδρασαν παρόμοια με υγρό βρώμιο προς την ελευθέρωση αιθάλης άνθρακα.

Η παρουσία δεσμών C–Br στο υλικό προσέφερε τη δυνατότητα τροποποίησής του μέσω αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Για παράδειγμα, το βρώμιο αντικαταστάθηκε από μια πυρηνόφιλη αμίνη, τη διγλυκολαμίνη ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



### **Γ.6 Πειραματικές διατάξεις των οργάνων χαρακτηρισμού και προετοιμασία δειγμάτων**

Για τη σύνθεση των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εργαστηριακές συσκευές: θερμαινόμενοι αναδευτήρες, φυγόκεντροι, πυριαντήρια Venticell 55, ξηραντήρας, αναλυτικός ζυγός ακριβείας  $0.1\text{ mg}$  Kern–770, πεχάμετρο GLP 21 της εταιρείας Crison, φούρνος της Nambertherm ( $\text{max } 1280\text{ }^\circ\text{C}$ ), συσκευή υπερκάθαρου

νερού με ειδική αντίσταση 18.5 MΩ το οποίο παράχθηκε με τη συσκευή Simplicity Ultrapure Water System.

Για την ανάπτυξη των υβριδικών μονοστρωματικών και πολυστρωματικών υμενίων χρησιμοποιήθηκε η Langmuir–Blodgett συσκευή. Για το χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: περίθλαση ακτίνων  $-X$  (XRD), ανακλαστικότητα ακτίνων  $-X$  (XRR), φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR), φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FTIR), φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (UV–vis), ποροσιμετρία προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$ , φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων  $-X$  (XPS), μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA–TGA), μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) καθώς και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).

### **Γ.6.1 Συσκευή Langmuir – Blodgett**

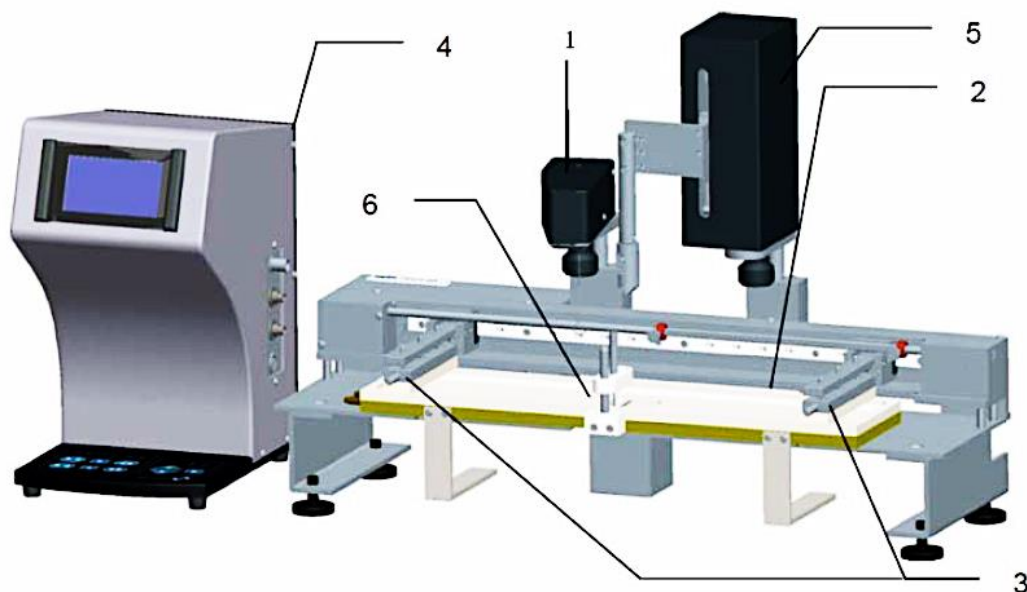
Για το σχηματισμό των υβριδικών μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Langmuir – Blodgett KSV2000 της εταιρίας KSV–NIMA (Σχήμα Γ.21). Η LB δεξαμενή (LB trough), καθώς και οι κινούμενες μπάρες είναι κατασκευασμένες από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon). Η επιφανειακή περιοχή της δεξαμενής LB είναι  $870 \text{ cm}^2$  και η συνολική χωρητικότητα της υποφάσης είναι 1172 ml, ενώ οι διαστάσεις της είναι  $L580 \times W117 \times D90 \text{ mm}^3$ . Οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ ο αισθητήρας ο οποίος καταγράφει την επιφανειακή πίεση αποτελείται από μία πλάκα από λευκόχρυσο (wilhemy plate) διαστάσεων  $L19.62 \times W10$ . Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με αυτόματο σύστημα εμβάπτισης (Dipper), πλήρως ελεγχόμενο από ηλεκτρονικό υπολογιστή (fully automatic and software controlled operation) για τις LB εμβαπτίσεις. Παρόλο αυτά, για τις διαδοχικές εμβαπτίσεις και τη δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων χρησιμοποιείται ένα καρτεσιανό ρομποτικό σύστημα (της εταιρίας Condor Robotics S.A), το οποίο είναι άμεσα συνδεδεμένο με τη συσκευή εναπόθεσης LB. Με τη χρήση του ρομποτικού συστήματος πραγματοποιούνται τόσο πολλαπλές εναποθέσεις υμενίων στη δεξαμενή LB (ανάπτυξη πολυστρωματικών υπερδομών), όσο και εναποθέσεις σε ποτήρια ζέσεως, τα οποία περιέχουν διαλύματα

διαφόρων χημικών ουσιών, γνωστή και ως *τεχνική αυτοοργάνωσης (self assembly, S.A)*.



**Σχήμα Γ.21.** Συσκευή Langmuir-Blodgett και καρτεσιανό ρομποτικό σύστημα (Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνικής Σχολής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων).

Η τεχνική Langmuir–Blodgett (LB) είναι μια μέθοδος για την παραγωγή λεπτών (μονοστρωματικών και πολυστρωματικών) υμενίων, με ακριβή έλεγχο του πάχους, ομοιογενή εναπόθεση σε μεγάλες περιοχές ενώ παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης πολυστρωματικών δομών με μεγάλη ποικιλία στρωμάτων. Τα υμένια μπορούν να εναποτεθούν σχεδόν σε οποιοδήποτε είδος στερεού υποστρώματος. Στο Σχήμα Γ.22 φαίνονται τα βασικά τμήματα της συσκευής Langmuir – Blodgett (LB).



**Σχήμα Γ.22.** Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής Langmuir-Blodgett (LB).

1. Σταθερός βραχίονας στην άκρη του οποίου τοποθετείται ένα πλακίδιο (Wilhemmy plate) κατασκευασμένο από λευκόχρυσο (Pt) ή από χαρτί, μέσω του οποίου το σύστημα ελέγχει την επιφανειακή τάση.
2. Το δοχείο στο οποίο τοποθετείται ο κύριος όγκος του υγρού (συνήθως υπερκάθαρο νερό ή υδατικό αιώρημα) που αποτελεί την υποφάση (sub phase).
3. Μπάρες, οι οποίες κινούνται παράλληλα με την επιφάνεια και παρασύρουν τα μόρια της τασιενεργής ένωσης που τοποθετείται πάνω από την υποφάση μεταβάλλοντας με αυτό τον τρόπο την επιφανειακή τάση.
4. Συνδεδεμένος πίνακας ελέγχου μέσω του οποίου δίνονται οι εντολές για τη δημιουργία των υμενίων. Συνήθως, η όλη διαδικασία ελέγχεται μέσω ενός κατάλληλου λειτουργικού προγράμματος από ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τη συσκευή Langmuir – Blodgett (LB).
5. Κινούμενος βραχίονας που είναι τοποθετημένος στον κάθετο άξονα στην άκρη του οποίου υπάρχει ένας κατάλληλος υποδοχέας (6) για να συγκρατούνται (στηρίζονται) τα υποστρώματα (πλακίδια).

### **Γ.6.2 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  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ . Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών ( $2\theta$ ) από  $2^\circ$  έως  $80^\circ$ , με βήμα  $0.02^\circ$  και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Τα δείγματα, τα οποία βρίσκονταν υπό τη 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 όπως εναποτέθηκαν στη συσκευή LB.

### **Γ.6.3 Ανακλαστικότητα ακτίνων –X (XRR)**

Η ανακλαστικότητα ακτίνων –X (XRR) πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα δέσμης που προέρχεται από έναν καθρέφτη Gobbel και ακτινοβολία Cu με  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ . Τα διαγράμματα καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών ( $2\theta$ ) από  $0^\circ$  έως  $10^\circ$ , με βήμα  $0.02^\circ$  και με χρόνο 20 δευτερολέπτων το κάθε βήμα.

### **Γ.6.4 Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR)**

Οι μετρήσεις αποσβεννύμενης ολικής ανανάκλασης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με χρήση μικροσκοπίου Jasco IRT-5000, συζευγμένου με φασματοφωτόμετρο FT / IR-4100. Το πρίσμα ZnSe του στόχου ATR είχε επιφάνεια  $250 \mu\text{m}$  σε επαφή με το δείγμα. Τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή των  $700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Το υπόβαθρο αφαιρέθηκε και η γραμμή βάσης διορθώθηκε για όλα τα φάσματα.

### **Γ.6.5 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FTIR)**

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 δείγματα ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμείχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5 % κ.β.) και σκόνη KBr (95 % κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ένα ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση και η ομογενοποίηση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή προκειμένου 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 κόκκων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (10 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1 – 1.5 mm.

#### **Γ.6.6 Φασματοσκοπία Raman**

Για τα φάσματα Raman των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman Renishaw 1000 με δέσμη laser στα 532 nm του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση. 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 1  $\mu\text{m}$ . Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Τα δείγματα που προήλθαν από την εναπόθεση LB βρίσκονταν υπό τη μορφή υμενίων (σε υπόστρωμα πυριτίου) και μετρήθηκαν ως είχαν.

#### **Γ.6.7 Φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (UV-vis)**

Τα φάσματα ορατού υπεριώδους (UV-vis) των αιωρημάτων μετρήθηκαν σε κυψελίδα χαλαζία με ένα φασματοφωτόμετρο UV-2401(PC)-Shimadzu στην περιοχή 200 – 800 nm με βήμα 0.5 nm, χρησιμοποιώντας λάμπα αλογόνου. Τα αιωρήματα μετρήθηκαν ύστερα από τη χρήση υδατόλουτρου υπερίχων για 10 λεπτά.

### **Γ.6.8 Ποροσιμετρία προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub>**

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N<sub>2</sub>) καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) με το ποροσίμετρο Thermo Finnigan Sorptomatic 1990 του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων προσδιορίστηκε με τη 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 τη 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).

### **Γ.6.9 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS)**

Τα φάσματα XPS ελήφθησαν σε συνθήκες υπερ-υψηλού κενού με ένα SPECS GmbH στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το όργανο είναι εξοπλισμένο με μία μονοχρωματική πηγή ακτίνων –X MgKα (hν = 1253.6 eV) και έναν ημισφαιρικό αναλυτή Phoibos –100.

### **Γ.6.10 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA–TGA)**

Για τις μετρήσεις διαφορικής θερμικής (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin-Elmer Pyris-Diamond του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~ 5 mg 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 °C min<sup>-1</sup> σε ατμόσφαιρα αέρα.

### Γ.6.11 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Οι εικόνες ελήφθησαν με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης Bruker Multimode Nanoscope 3D του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Σχήμα Γ.23). Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των εικόνων ήταν αυτή της περιοδικής επαφής (Tapping Mode) με χρήση ακίδων πυριτίου τύπου TAP300-G συχνότητας  $<10$  nm και σταθερά δύναμης  $\sim 20 - 75$  N m<sup>-1</sup>. Τα μονοατομικά υμένα που μετρήθηκαν εναποτέθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου (Si-wafers) με την τεχνική LB. Όσον αφορά τα δείγματα που ήταν υπό μορφή σκόνης, η μέτρηση AFM πραγματοποιήθηκε ύστερα από την εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος με drop-casting σε πλακίδιο πυριτίου (Si-wafer), διαστάσεων 1 x 1 cm και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο αποτύπωμα (ίχνος) της σταγόνας.



**Σχήμα Γ.23.** Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), Bruker Multimode Nanoscope 3D, του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



### **Γ.6.12 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)**

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) της εταιρείας JEOL τύπου JSM6510-LV με νήμα από εξαβοριούχο λανθάνιο (LaB<sub>6</sub>) και μέγιστη διακριτική ικανότητα τουλάχιστον 3 nm στα 20 kV, 8 nm στα 3 kV και 15 nm στο 1 kV χρησιμοποιήθηκε. Το δείγμα τοποθετήθηκε με τη μέθοδο drop casting σε υπόστρωμα αλουμινίου.

### **Γ.6.13 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)**

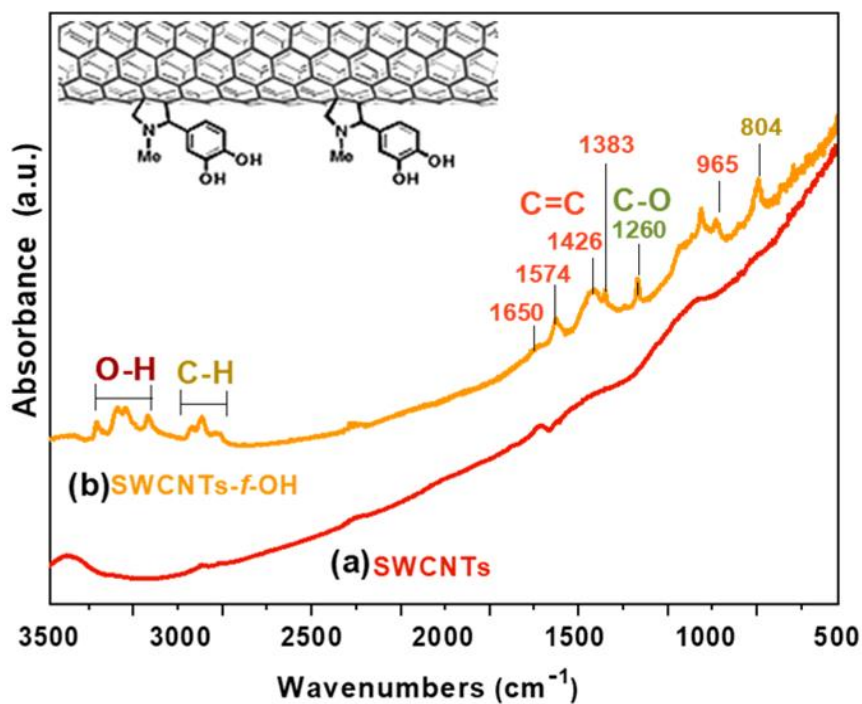
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης χρησιμοποιήθηκε για το μορφολογικό χαρακτηρισμό των νανοδομημένων υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή είναι το μοντέλο JEOL-2100 της εταιρείας JEOL. Η διαφορά δυναμικού για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 200 kV. Τα δείγματα εναποτέθηκαν σε carbon grid με τη μέθοδο drop casting.

## Δ. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

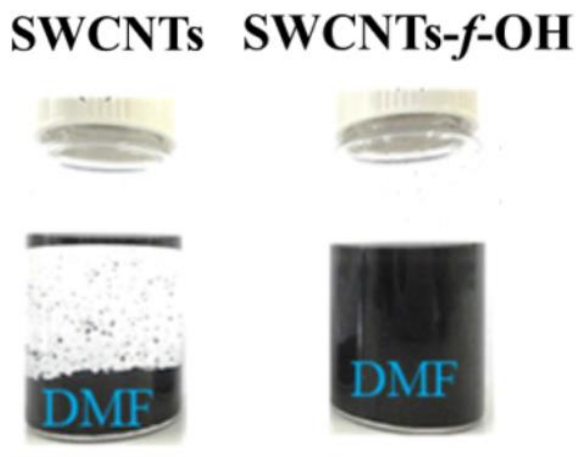
### **Δ.1 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των SWCNTs-*f*-OH**

#### **Δ.1.1 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου**

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου (FTIR) των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (SWCNTs) και των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος που φέρουν υδροξυλομάδες στη δομή τους (SWCNTs-*f*-OH) παρατίθενται στο Σχήμα Δ.1. Σε αντίθεση με τους SWCNTs, οι οποίοι είναι ανενεργοί στο IR, στο φάσμα των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων (SWCNTs-*f*-OH) παρατηρείται η εμφάνιση μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές στα 804, 2800 και 3000  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις παραμόρφωσης και έκτασης των δεσμών C-H, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία στη νανοδομή. Η δόνηση έκτασης του δεσμού C=C παρατηρείται στην περιοχή 1380 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ οι κορυφές που διακρίνονται στα 1260 και 3320  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O και O-H αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα δονητικά δακτυλικά αποτυπώματα καταδεικνύουν την επιτυχή χημική τροποποίηση των SWCNTs με φαινόλες. Επιπλέον, ως αποτέλεσμα της ομοιοπολικής χημικής πρόσδεσης των υδροξυλομάδων στα τοιχώματα των νανοσωλήνων μέσω της 1,3 αντίδρασης διπολικής κυκλοπροσθήκης [116-118], η ικανότητα διασποράς των SWCNTs-*f*-OH σε πολικούς διαλύτες είναι υψηλότερη σε σύγκριση με εκείνη των SWCNTs [116] όπως παρατηρείται στο Σχήμα Δ.2.



**Σχήμα Δ.1.** Φάσματα μέσου υπερύθρου (FTIR) των (a) SWCNTs και (b) SWCNTs-*f*-OH.

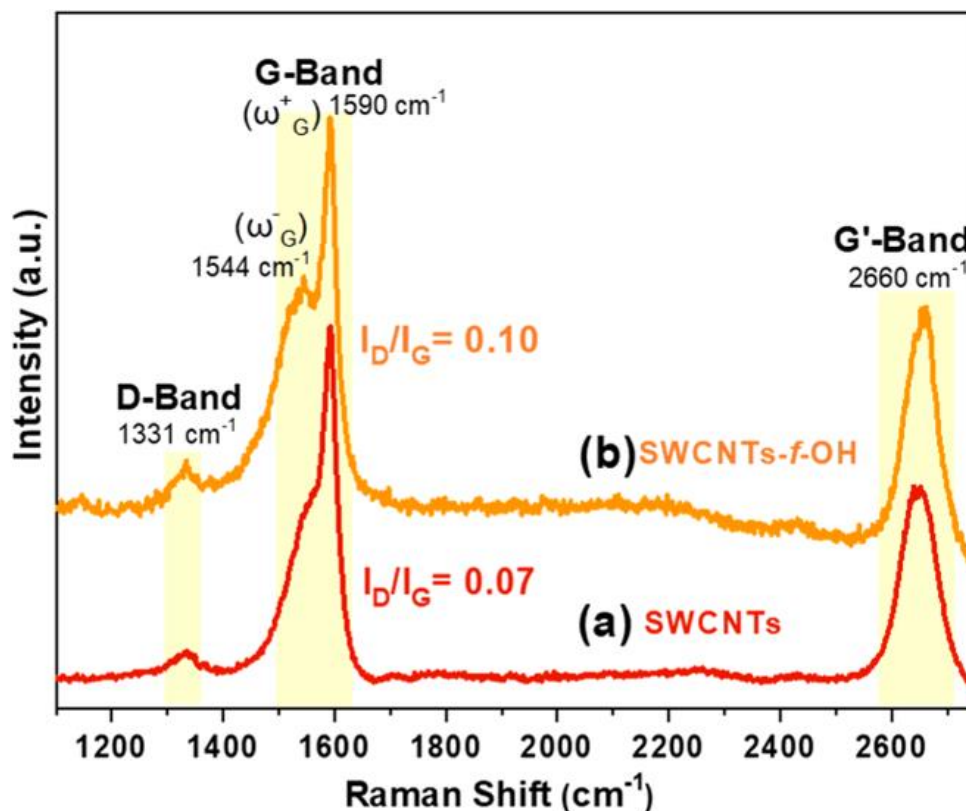


**Σχήμα Δ.2.** Ικανότητα διασποράς των SWCNTs-*f*-OH σε πολικούς διαλύτες σε σύγκριση με εκείνη των αρχικών SWCNTs.

### Δ.1.2 Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων με δραστικές ομάδες -OH (SWCNTs-*f*-OH) και των SWCNTs παρατίθενται στο σχήμα Δ.3. Για τα δύο υλικά αυτά, η D ταινία, η οποία προκαλείται από ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος

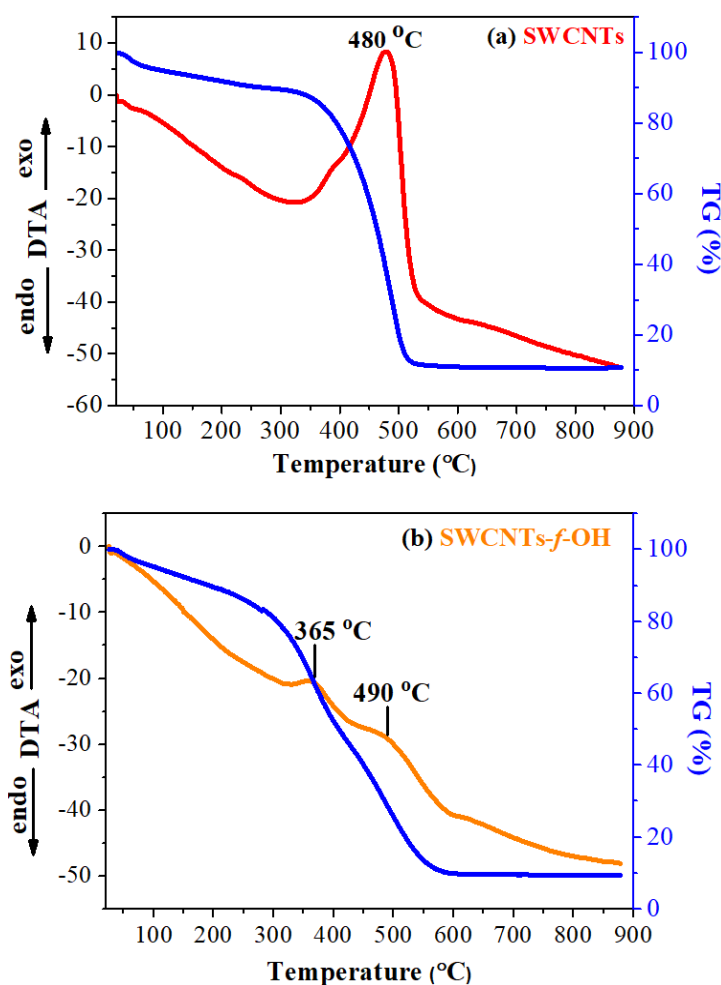
εμφανίζεται στους  $1335\text{ cm}^{-1}$ , ενώ παράλληλα η G ταινία διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους, την  $\omega_G^-$  στα  $1545\text{ cm}^{-1}$  και την  $\omega_G^+$  στα  $1590\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα, που προκύπτει από το χαρακτηριστικό περιορισμό και την καμπυλότητα της δομής των νανοσωλήνων άνθρακα [119-126]. Η σχετική ένταση της D προς τη G κορυφή ( $I_D / I_G$ ), αποκαλύπτει το βαθμό αταξίας του γραφιτικού πλέγματος. Ο λόγος  $I_D / I_G$  των SWCNTs και των SWCNTs-*f*-OH υπολογίσθηκε σε  $I_D / I_G = 0.07$  και  $I_D / I_G = 0.10$ , αντίστοιχα. Η ελαφρώς υψηλότερη τιμή όσον αφορά τους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες είναι σε συμφωνία με την αλλαγή στον υβριδισμό που προκύπτει ύστερα από την ομοιοπολική πρόσδεση των φαινολικών ομάδων στο πλευρικό τοίχωμα των νανοσωλήνων. Ωστόσο, ο λόγος  $I_D / I_G$  των SWCNTs-*f*-OH είναι πολύ χαμηλός γεγονός που επιβεβαιώνει την σύνθεση μιας γραφιτικής δομής υψηλής ποιότητας [118].



**Σχήμα Δ.3.** Φάσματα Raman των (a) SWCNTs και (b) SWCNTs-*f*-OH.

### Δ.1.3 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA-TGA)

Οι μετρήσεις θερμικής ανάλυσης των SWCNTs, πριν και μετά τη χημική τροποποίησή τους, παρατίθενται στο σχήμα Δ.4. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι που δεν έχουν υποστεί κάποια χημική τροποποίηση, παρατηρείται μια απότομη εξώθερμη κορυφή στους 480 °C, ακολουθούμενη από την πλήρη αποσύνθεση του γραφιτικού πλέγματος, ενώ για τους SWCNTs-*f*-OH, εμφανίζονται δύο κύριες εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη κορυφή στους 365 °C, αποδίδεται στην απομάκρυνση των οργανικών ομάδων και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας σε ~ 33 % κ.β., ενώ η δεύτερη κορυφή στους 490 °C αντιστοιχεί στη θερμική αποσύνθεση του γραφιτικού πλέγματος, η οποία συνοδεύεται με απώλεια μάζας ~ 51 % κ.β. (Σχήμα Δ.4). Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα των δομικών χαρακτηρισμών επιβεβαιώνουν την επιτυχή χημική ομοιοπολική τροποποίηση των SWCNTs.



Σχήμα Δ.4. Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/ TG) των (a) SWCNTs και (b) SWCNTs-*f*-OH.

## Δ.2 π-A ισόθερμες των φυλλόμορφων υμενίων Langmuir

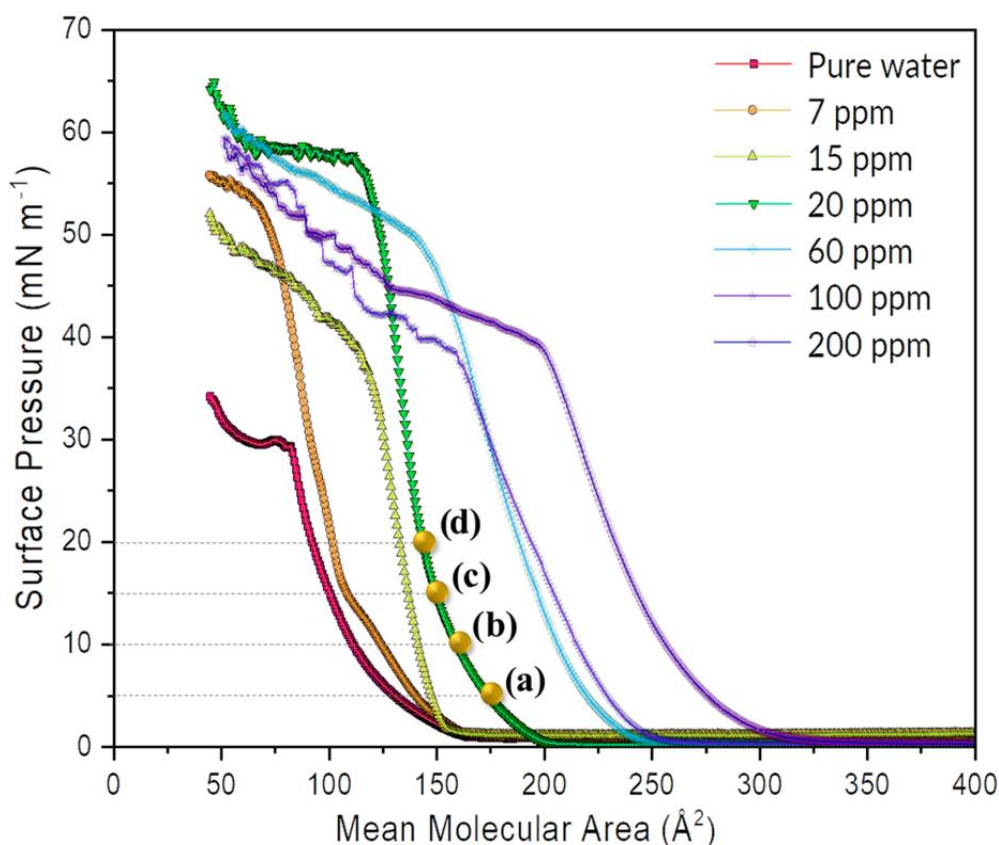
Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται η μελέτη των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir των υβριδικών φυλλόμορφων νανοδομών, στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα. Ο στόχος της έρευνας αυτής είναι η κατανόηση της συμπεριφοράς των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir μέσω της καταγραφής των π-A ισόθερμων. Το φυλλόμορφο υλικό που μελετήθηκε ήταν η φυλλόμορφος άργιλος (μοντομοριλλονίτης-Kunipia F), η οποία συνδυάστηκε με τασιενεργές ενώσεις με μεγάλο μήκος ανθρακικής αλυσίδας όπως το βρωμιούχο διμεθυλοδιδεκαοκτυλαμμώνιο (DODA).

### Δ.2.1 Μελέτη π-A ισόθερμων φυλλόμορφών μονομοριακών υμενίων αργίλου

Στο σχήμα Δ.5 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες της επιφανειακής πίεσης συναρτήσει της μοριακής επιφάνειας (molecular area) του μονοστρώματος DODA σε καθαρό νερό, καθώς και των υδατικών αιωρημάτων της αργίλου (Kunipia F) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στην περίπτωση απουσίας της φυλλόμορφου αργίλου από την υποφάση, η επιφανειακή πίεση του μονοστρώματος (μονοστοιβάδα) DODA, αυξάνει ομαλά σε όλο το εύρος της μοριακής επιφάνειας, με σημείο της περιοχής ανέλκυσης στα  $164 \text{ \AA}^2$ . Όταν η τασιενεργή ένωση διασπείρεται επάνω στην επιφάνεια της υποφάσης που περιέχει την φυλλόμορφο άργιλο (Kunipia F), το συνολικό σχήμα των π-A ισόθερμων μεταβάλλεται, δείχνοντας μια απότομη αύξηση της περιοχής ανέλκυσης (lift-off area). Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται η προσρόφιση των κατιόντων DODA στα νανοφυλλίδια του αργίλου και συνεπώς τον υβριδισμό των νανοφυλλιδίων με τα μόρια της τασιενεργής ένωσης [127]. Η περιοχή ανά μόριο, στην οποία η πίεση παίρνει τις πρώτες τιμές πάνω από το μηδέν (άξονας x) καλείται σημείο **περιοχής ανέλκυσης (lift-off area)** και καθορίζει τη μετάβαση του συστήματος προς την υγρή φάση. Το σημείο αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στη βαθμονόμηση ενός δεδομένου συστήματος, καθώς αποτελεί ένα σημαντικό μέτρο της ποσότητας του υλικού που υπάρχει στην επιφάνεια νερού-αέρα. Επιπλέον, με την πραγματοποίηση κύκλων ισοθέμων, η μεταβολή στο σημείο της περιοχής ανέλκυσης υποδηλώνει ότι υπήρξε απώλεια υλικού κατά τη συμπίεση είτε λόγω κατάρρευσης του υμενίου είτε λόγω διαρροής γύρω από τις μπάρες.

Αυξημένες συγκεντρώσεις αργίλου αυξάνουν την πιθανότητα αλληλεπίδρασής τους στη διεπιφάνεια νερού – αέρα, συνεπώς η τασιενεργή ένωση υβριδοποιείται με λιγότερο συμπαγή τρόπο συγκριτικά με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις αργίλου

[127, 128]. Πράγματι, σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρήματος αργίλου στο σύστημα DODA–clay, η διεργασία υβριδοποίησης συμβαίνει σε υψηλότερο ποσοστό εξαιτίας της μεγαλύτερης πιθανότητας αλληλεπίδρασης [129]. Αντίθετα, τα μόρια της τασιενεργής ένωσης σε μικρές συγκεντρώσεις αργίλου είναι λιγότερο πιθανό να αλληλεπιδρούν με την άργιλο έχοντας ως συνέπεια να αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο και να αναδιοργανώνονται σε πιο συμπαγείς περιοχές πριν προσροφηθούν από τα φύλλα του μοντμοριλλονίτη (Σχήμα Δ.5) [108]. Κατά συνέπεια, όταν η συγκέντρωση αργίλου στην υποφάση αυξάνεται, η πυκνότητα της τασιενεργής ένωσης μειώνεται (αύξηση της μοριακής περιοχής). Μία πρόσθετη αύξηση στη συγκέντρωση της αργίλου θα δημιουργήσει μια δεύτερη μείωση της μοριακής πυκνότητας, συνεπώς και μία μεταβολή στο σχήμα της ισόθερμης καμπύλης, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία μιας σημαντικής ποσότητας συσσωματωμάτων αργίλου στην υποφάση [108].



**Σχήμα Δ.5.** π–Α ισόθερμες καμπύλες του **επιπλέοντος μονοστρώματος** (floating monolayer) DODA σε καθαρό νερό καθώς και σε διάφορες συγκεντρώσεις υδατικών αιωρημάτων μοντμοριλλονίτη (kunipia F).

### **Δ.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων.**

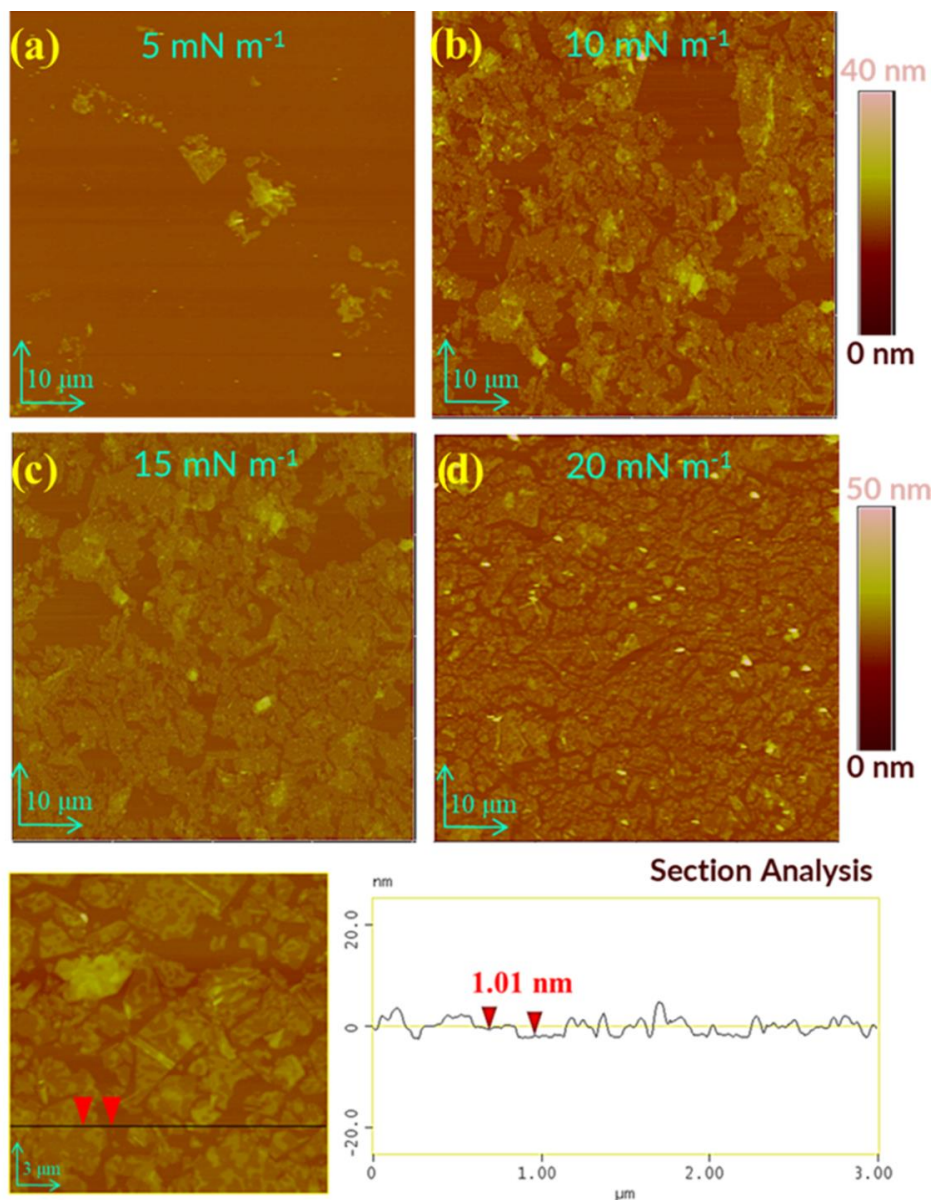
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των υβριδικών μονοστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών, τα οποία αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται τόσο στη Langmuir – Schaefer εναπόθεση (LS) όσο και στην αυτο-οργάνωση ή αυτοδιάταξη (self-assembly), για τον προσδιορισμό των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Τα υβριδικά υμένια αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας φυλλόμορφη άργιλο ως μήτρα σε συνδυασμό με μία απλή τασιενεργή ένωση (DODA), καθώς και χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNTs-*f*-OH).

#### **Δ.3.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών υμενίων αργίλου, DODA-clay**

Στο σχήμα Δ.5 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υβριδικών υμενίων του συστήματος DODA-clay το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υδρόφοβου υποστρώματος πυριτίου στη συσκευή LB σε επιφανειακές πιέσεις της τάξης των 0, 5, 10, 15 και 20  $\text{mN m}^{-1}$ . Από τις εικόνες AFM διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών, τα οποία καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Οι *πλευρικές διαστάσεις* (lateral dimensions) κυμαίνονται μεταξύ 200 και 500 nm ενώ κάποια έχουν μεγαλύτερα μεγέθη, τα οποία φτάνουν μέχρι και το 1  $\mu\text{m}$ . Πιο συγκεκριμένα, οι εικόνες AFM των μονοατομικών υμενίων DODA-clay που έχουν εναποτεθεί στη χαμηλότερη επιφανειακή πίεση (Σχήμα Δ.6a) αποκαλύπτουν την ανομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων αργίλου, τα οποία είναι λίγα σε αριθμό, απομονωμένα, ενώ η επικάλυψη του υποστρώματος είναι μηδενική. Όταν το υμένιο Langmuir συμπίεστηκε στα 10  $\text{mN m}^{-1}$  (Σχήμα Δ.6b) και πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση, τα νανοφυλλίδια αρχίζουν να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους αλλά ακόμη έχοντας αρκετά μεγάλα κενά μεταξύ τους. Η εναπόθεση σε ακόμη υψηλότερες επιφανειακές πιέσεις 15  $\text{mN m}^{-1}$  (Το Σχήμα Δ.6c) και 20  $\text{mN m}^{-1}$  (Σχήμα Δ.6d) οδηγεί σε ένα πιο πυκνό και πιο συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων της αργίλου. Επιπλέον, μερικά (λίγα σε αριθμό) φυλλίδια αλληλοεπικαλύπτονται στα άκρα τους. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη σχετικά υψηλή επιφανειακή τάση (20  $\text{mN m}^{-1}$ ) που επιλέχθηκε για τη δημιουργία των μονοστρωματικών υμενίων (Σχήμα Δ.6d). Το μέσο πάχος όλων των εναποτιθέμενων



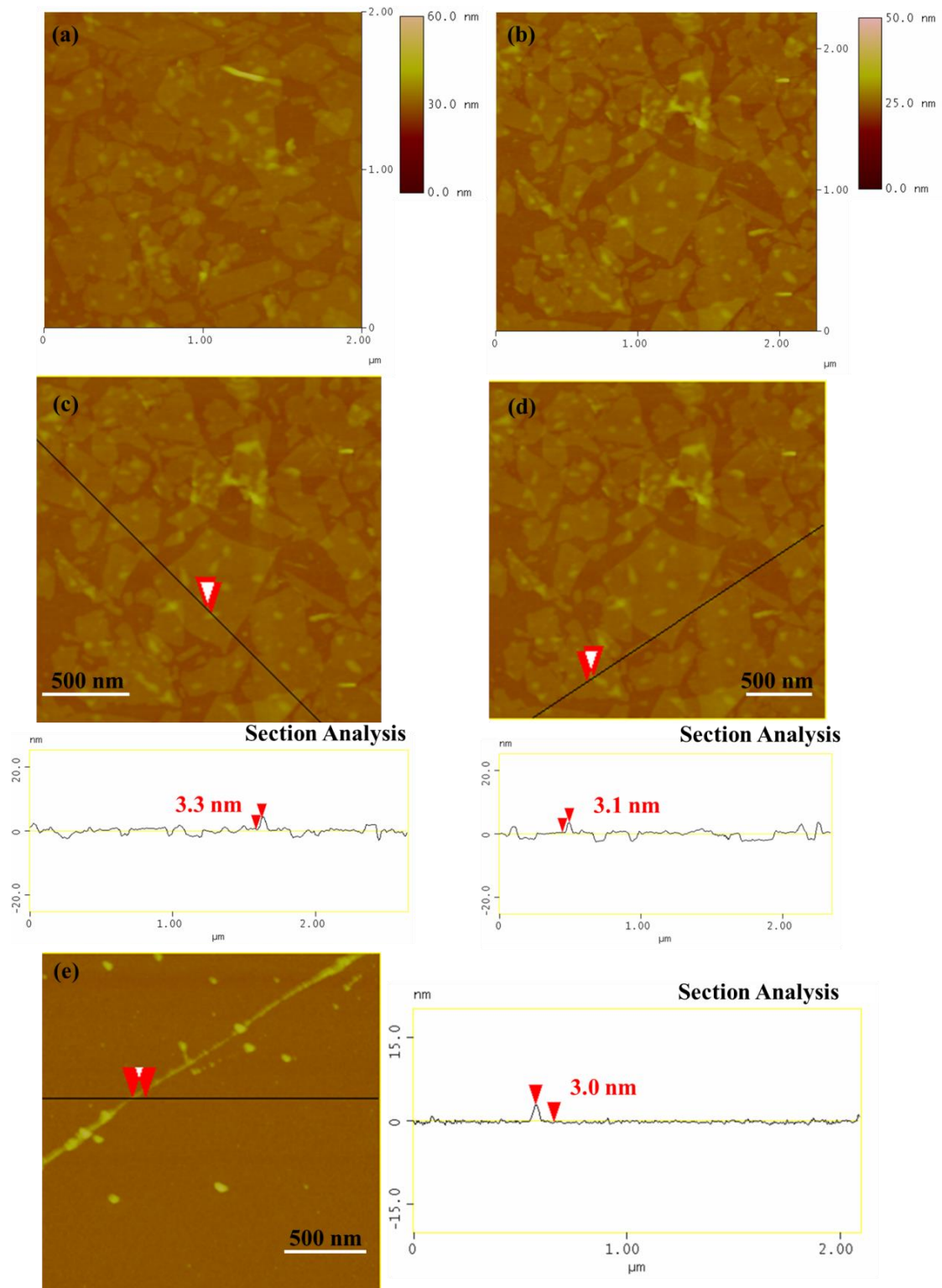
μονοστρωματικών υμενίων του DODA–clay κυμαίνεται από 1 ως 1.5 nm όπως προκύπτει από τις AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων οργανόφιλης αργίλου (DODA–clay) [128]. Οι τιμές αυτές είναι αναμενόμενες αν λάβουμε υπόψη το πραγματικό πάχος ενός μονοατομικού φύλλου αργίλου (9.6 Å) και το μοριακό μέγεθος του DODA, ενώ βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα από την ανακλαστικότητα ακτίνων  $-X$  [128].



**Σχήμα 4.6.** AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ των μονοστρωματικών υμενίων DODA–clay που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική LS σε Si-wafers σε επιφανειακές πιέσεις των (a) 5 mN m<sup>-1</sup>, (b) 10 mN m<sup>-1</sup>, (c) 15 mN m<sup>-1</sup>, και (d) 20 mN m<sup>-1</sup>.

### Δ.3.2 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων DODA–clay–SWCNTs-*f*-OH .

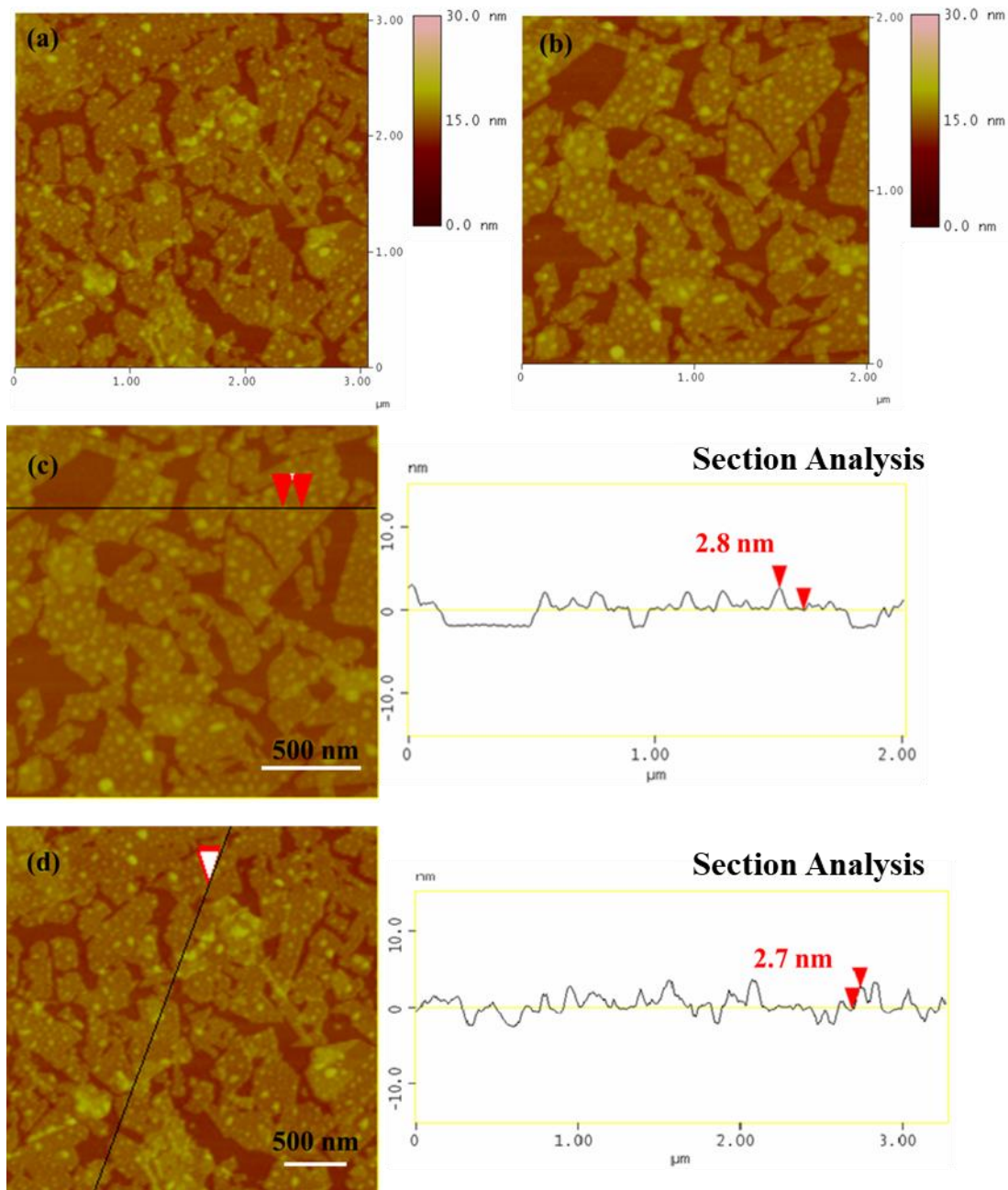
Στο σχήμα Δ.7 παρουσιάζονται οι AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ των υβριδικών μονοστρωματικών υμενίων του συστήματος DODA–clay–SWCNTs-*f*-OH, το οποίο προήλθε μετά από εμφάνιση του υδρόφοβου υποστρώματος πυριτίου στη συσκευή LB σε σταθερή επιφανειακή πίεση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Από τις εικόνες διακρίνονται φυλλίδια αρκετά μεγάλων μεγεθών (μέχρι και  $1 \mu\text{m}$ ), τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Από τις εικόνες AFM του τοπογραφικού προφίλ υπολογίζεται ότι το πάχος των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος με υδροξυλομάδες κυμαίνεται στην περιοχή των  $3.0 - 3.2 \text{ nm}$ . (Σχήμα Δ.7, c, d), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το μέγεθος των SWCNTs-*f*-OH (Σχήμα Δ.7, e) που έχουν εναποτεθεί με drop-casting σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-wafer). Οι SWCNT-*f*-OH, οι οποίοι έχουν προσαρτηθεί στα φύλλα του υμενίου DODA–clay είναι μικρότεροι σε μέγεθος (σε πλευρικές διαστάσεις) από τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες επειδή κατά την επεξεργασία με υπερήχους (sonication), τα ακουστικά κύματα προκαλούν το σπάσιμο/τομή των νανοσωλήνων άνθρακα [130]. Επιπλέον, κατά τη Langmuir – Schaefer εναπόθεση, οι νανοσωλήνες άνθρακα χαμηλότερου μοριακού βάρους επιπλέον στην επιφάνεια όταν το υπόστρωμα βυθίζεται στο υδατικό αιώρημά τους με αποτέλεσμα οι μεγαλύτεροι σε μέγεθος και ταυτόχρονα βαρύτεροι νανοσωλήνες να καταβυθίζονται και να μην αλληλεπιδρούν με το υπόστρωμα.



**Σχήμα Δ.7.** AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ του υβριδικού μονοστρωματικού υμενίου DODA–clay–SWCNTs-*f*-OH (a, b, c, d) και των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων, SWCNTs-*f*-OH (e).

### **Δ.3.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών υμενίων, DODA–clay–DODA .**

Στο παρακάτω σχήμα Δ.8 παρουσιάζονται οι AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ των υβριδικών μονοστρωματικών υμενίων του συστήματος DODA–clay–DODA, το οποίο προήλθε μετά από εμφάνιση υδρόφοβου υποστρώματος πυριτίου πρώτα στη συσκευή LB ( $SP = 20 \text{ mN m}^{-1}$ ) και μετά σε αιθανολικό διάλυμα της τασιενεργής ένωσης DODA (στάδιο αυτό-οργάνωσης, self-assembly). Στις εικόνες διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Η διαφορά σε σχέση με τις εικόνες του συστήματος DODA–clay είναι ότι εδώ στις επιφάνειες των φύλλων παρατηρούνται εμφανή στίγματα, τα οποία οφείλονται στα σωματίδια της τασιενεργής ένωσης και τα οποία έχουν προέλθει από τη συσσωμάτωση oligομερών (2-5) μορίων DODA στις επιφάνειες των φυλλιδίων της αργίλου. Από τις εικόνες τοπογραφικού προφίλ παρατηρείται ότι το μέγεθος των στιγμάτων αυτών κυμαίνεται από 2 nm έως 2.5 nm όσο ακριβώς και το μέγεθος των μορίων DODA (βλ. παράγραφο Δ.4.1).



**Σχήμα Δ.8.** AFM εικόνες ύψους (a, b) και τοπογραφικού προφίλ (c, d) του υβριδικού μονοστρωματικού υμενίου DODA–clay–DODA.

#### **Δ.4 Μελέτη υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών**

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών που αναπτύχθηκαν, χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται στη Langmuir – Schaefer εναπόθεση (LS) και στην αυτο-οργάνωση (SA), για τον προσδιορισμό των δομικών τους

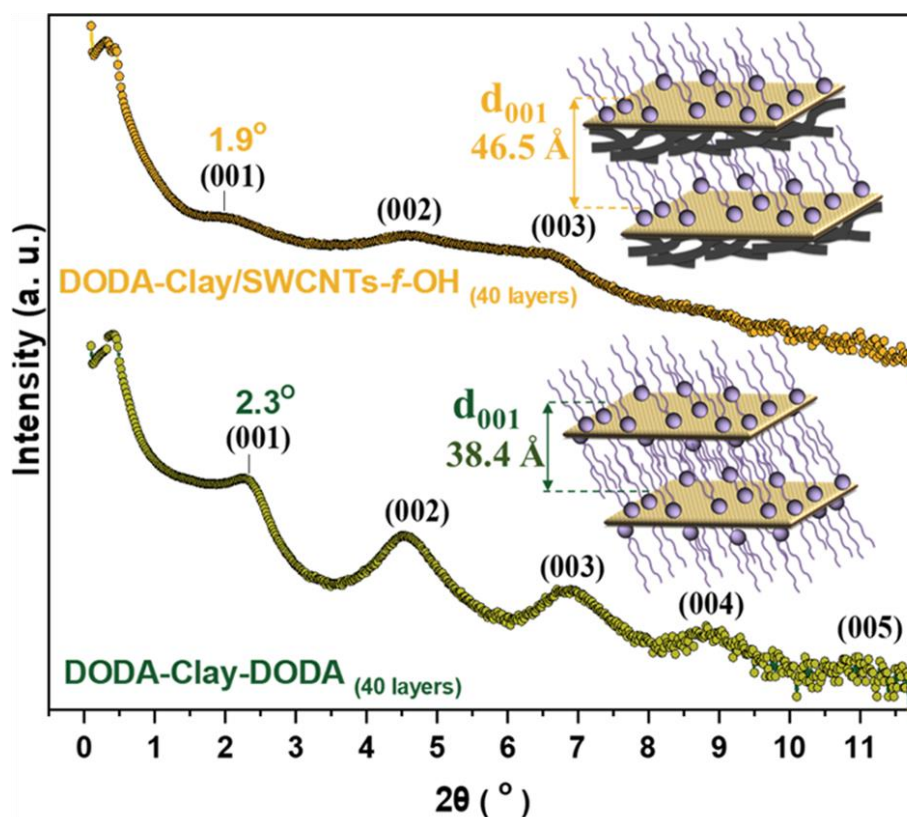
χαρακτηριστικών. Οι υβριδικές πολυστρωματικές υπερδομές δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας πρόδρομα φυλλόμορφα υλικά όπως η φυλλόμορφη άργιλος παρουσία απλών τασιενεργών ενώσεων (DODA) και χημικών τροποποιημένων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος με υδροξυλομάδες μέσω της αντίδρασης της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης.

#### **Δ.4.1 Ανακλαστικότητα ακτίνων -X (XRR) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής οργανόφιλου αργίλου, DODA-clay-DODA**

Στο σχήμα Δ.9 παρατίθενται τα διαγράμματα ανακλαστικότητας ακτίνων -X (XRR) του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου DODA-clay-SWCNTS-*f*-OH. Στο ίδιο διάγραμμα για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται το ανάλογο υβριδικό πολυστρωματικό υμένιο με τον ίδιο αριθμό layers (DODA-clay-DODA). Στην περίπτωση του πολυστρωματικού υμενίου DODA-clay-DODA μετά την υβριδοποίηση των φυλλιδίων της αργίλου με τα μόρια της τασιενεργής ένωσης, διακρίνεται η κύρια ανάκλαση (001), όπως επίσης και οι ανακλάσεις των πλεγματικών επιπέδων (002), (003), (004) και (005). Πιο συγκεκριμένα, η (001) ανάκλαση εμφανίζεται στις  $2.3^\circ (\pm 0.1^\circ)$  δίνοντας τιμή ενδοστρωματικής απόστασης ίση με  $d_{001} = 38.4 \text{ \AA}$ , όπως υπολογίστηκε από το νόμο Bragg και γνωρίζοντας το πάχος ενός μονοατομικού φύλλου αργίλου ( $9.6 \text{ \AA}$ ) δύναται να υπολογιστεί η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου  $\Delta = 38.4 - 9.6 = 28.8 \text{ \AA}$ . Η τιμή αυτή υποδηλώνει ότι τα μόρια της τασιενεργής ένωσης (DODA) βρίσκονται εντεθειμένα εντός των φύλλων της αργίλου υπό γωνία αν λάβουμε υπόψη το ‘μοριακό’ μήκος της τασιενεργής που είναι περίπου  $26 \text{ \AA}$ . Η παρουσία των ανακλάσεων αυτών αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο της υψηλής τάξης του παραγόμενου πολυστρωματικού υλικού. Η ύπαρξη της δεύτερης, τρίτης, τέταρτης και πέμπτης τάξης ανάκλασης (σε συνδυασμό με την ακριβή ενδοστρωματική απόσταση σε σχέση με το bulk υλικό) είναι αρκετά σημαντική αν λάβουμε υπόψη ότι το υβριδικό υλικό αναπτύχθηκε στρώμα-με-στρώμα (επίπεδο-με-επίπεδο, layer-by-layer) υιοθετώντας με τον τρόπο αυτό μια υψηλής τάξης δομή. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το μέγεθος της τασιενεργής συνάδουν απόλυτα με τις AFM εικόνες που ελήφθησαν για το μονοατομικό υμένιο DODA-clay-DODA (βλ. Κεφάλαιο Δ.3.3)

#### Δ.4.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων -X (XRR) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής, DODA-clay-SWCNTs-f-OH

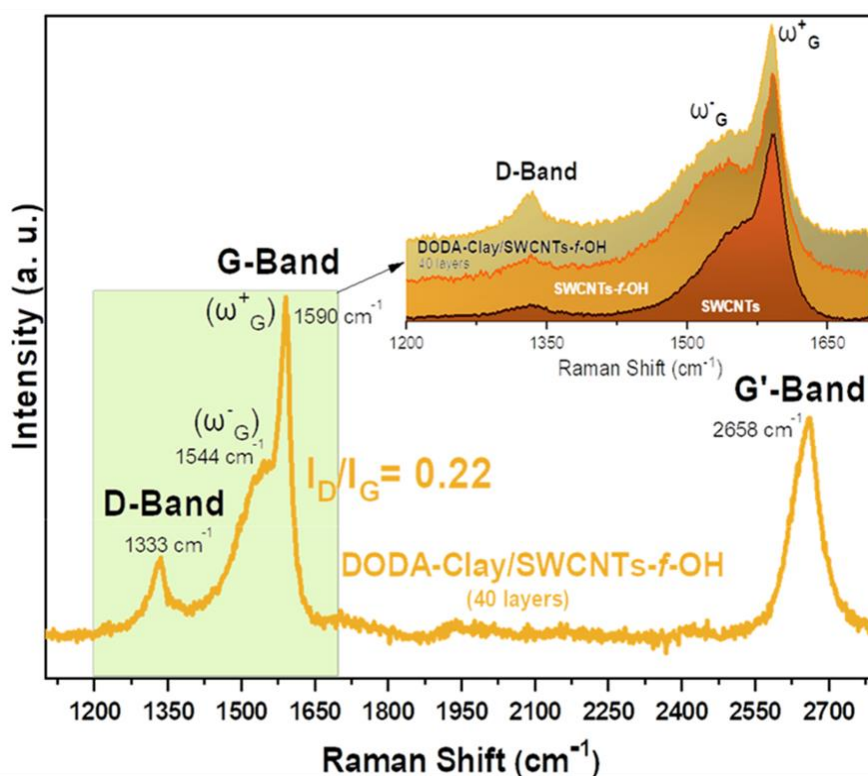
Όσον αφορά το υβριδικό πολυστρωματικό υμένιο DODA-clay-SWCNTs-f-OH, η (001) ανάκλαση μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες. Πιο συγκεκριμένα η (001) ανάκλαση διακρίνεται στις  $2\theta = 1.9^\circ (\pm 0.1^\circ)$  και σύμφωνα με το νόμο του Bragg δίνει απόσταση  $d_{001} = 46.5 \text{ \AA}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε μία απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου  $\Delta = 46.5 - 9.6 = 36.9 \text{ \AA}$  γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων (SWCNTs-f-OH) ανάμεσα από τα νανοφυλλίδια της αργίλου [128]. Στην περίπτωση αυτή η ανακλάσεις είναι πιο ευρείες λόγω της ενσωμάτωσης των τροποποιημένων νανοσωλήνων στο υμένιο DODA-clay.



**Σχήμα Δ.9.** Διαγράμματα ανακλαστικότητας ακτίνων-X (XRD) των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων DODA-clay-SWCNTs-f-OH (40 στρώματα) σε σύγκριση με το σύστημα DODA-Clay-DODA (40 στρώματα). Επίσης απεικονίζονται οι διευθετήσεις των αντίστοιχων πολυστρωματικών υβριδικών υμενίων.

#### Δ.4.3 Φασματοσκοπία Raman της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής, DODA–clay–SWCNTs-*f*-OH

Τα γραφικά χαρακτηριστικά του πολυστρωματικού υμενίου DODA–clay–SWCNTs-*f*-OH (40 στρώματα) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman (σχήμα Δ.10). Η D ταινία, η οποία εμφανίζεται στα  $1333\text{ cm}^{-1}$ , αντιστοιχεί σε άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό λόγω ατελειών ή της στρέβλωσης του γραφικού κρυσταλλικού πλέγματος. Επίσης, εμφανίζονται οι δύο εκφυλισμένες μπάντες της ζώνης G,  $\omega_G^-$  και  $\omega_G^+$ , στα  $1544$  και  $1590\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Η σχετική ένταση της D προς τη G κορυφή ( $I_D/I_G$ ), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφικού πλέγματος. Η μικρή αύξηση του λόγου  $I_D/I_G = 0.22$  στο υβριδικό πολυστρωματικό υμένιο DODA–clay–SWCNTs-*f*-OH σε σύγκριση με εκείνον του SWCNTs-*f*-OH ( $I_D/I_G = 0.10$ ) αποδίδεται στο μικρότερο μήκος των SWCNTs-*f*-OH οι οποίοι εναποτέθηκαν μεταξύ των νανοφυλλιδίων της φυλλόμορφης αργίλου [131, 132] όπως αποδείχθηκε και από τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), (βλ. Δ.3.2).



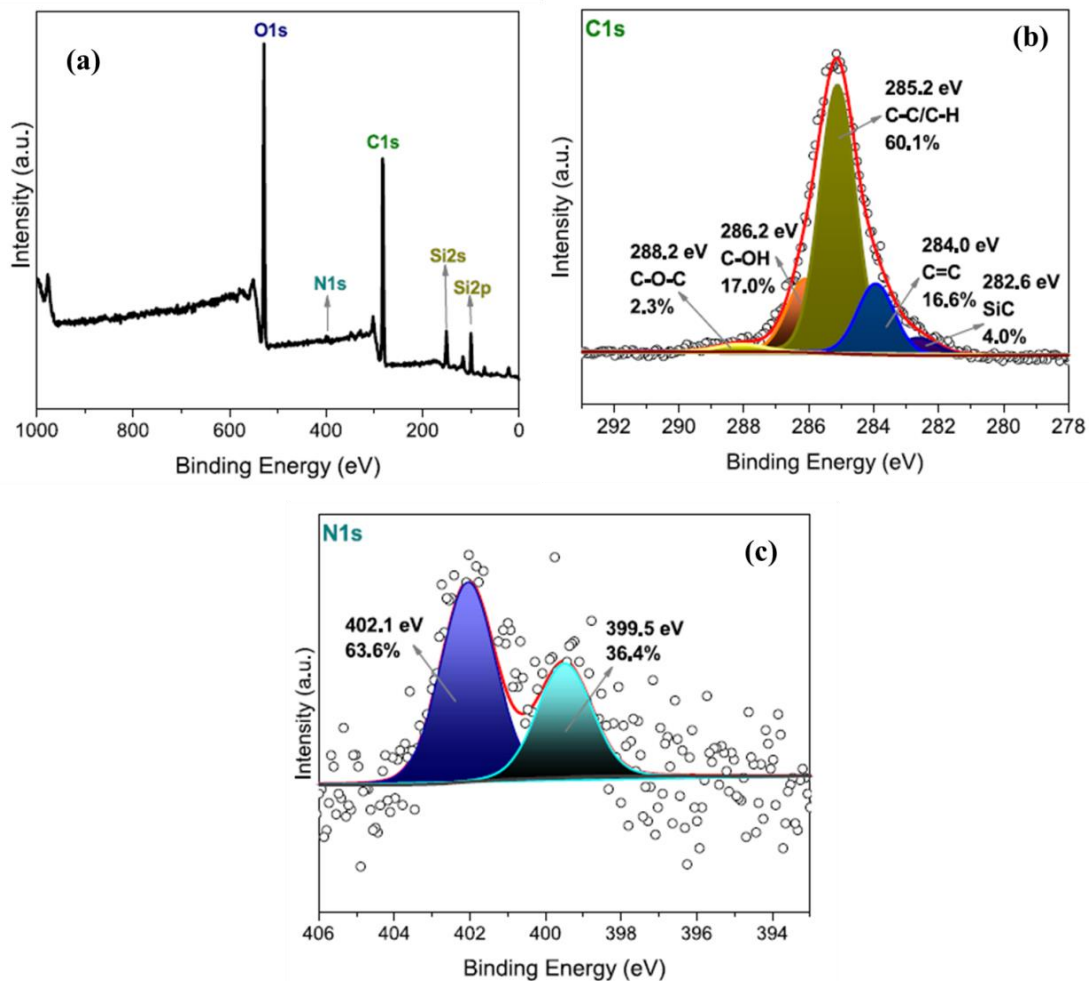
**Σχήμα Δ.10.** Φάσματα Raman του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου DODA–clay–SWCNTs-*f*-OH (40 στρώματα). Στο ένθετο παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι D και G ταινίες.



#### Δ.4.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής, DODA-clay-SWCNTs-f-OH

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα Δ.11) παρατίθενται τα φάσματα XPS του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου DODA-clay-SWCNTs-f-OH. Το XPS φάσμα επιφάνειας (survey) της υβριδικής υπερδομής κατέδειξε την παρουσία ατόμων C, O, Si και N σε ποσοστά 58.5 %, 29.0 %, 11.0 % και 1.5 % αντίστοιχα.

Το φάσμα υψηλής ευκρίνειας C1s αποτελείται συνολικά από πέντε συνιστώσες. Πιο συγκεκριμένα, διακρίνονται δύο κορυφές στις δεσμικές ενέργειες των 284.0 και 285.2 eV λόγω της παρουσίας των δεσμών C=C και C-C/C-H αντίστοιχα, οι οποίες δύναται να αποδοθούν στα  $sp^2$  και  $sp^3$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα που προέρχονται τόσο από τους νανοσωλήνες όσο και από τις C-C οργανικές αλυσίδες των μορίων της τασιενεργής ένωσης (DODA). Οι δύο αυτές κορυφές αντιπροσωπεύουν το 76.7 % της συνολικής ποσότητας άνθρακα στην υβριδική πολυστρωματική υπερδομή. Η κορυφή, η οποία διακρίνεται στα 286.2 eV οφείλεται στη χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με υδροξυλομάδες μέσω της 1,3 αντίδρασης διπολικής κυκλοπροσθήκης (Σχήμα Δ.11 b). Η κορυφή αυτή καταλαμβάνει το 17 % του συνολικού άνθρακα και επιβεβαιώνει την επιτυχή σύνδεση των ομάδων υδροξυλίων στους νανοσωλήνες. Επίσης διακρίνεται μια αδύναμη κορυφή στα 288.2 eV (2.3 %) που μπορεί να αποδοθεί στις ομάδες C-O-C ή -COOH λόγω παρουσίας ατελειών και ακαθαρσιών στους νανοσωλήνες. Τέλος, εμφανίζεται επίσης μια αδύναμη κορυφή σε πολύ χαμηλές δεσμικές ενέργειες λόγω της παρουσίας του δεσμού C-Si, ο οποίος μπορεί να αποδοθεί είτε στο υπόστρωμα πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε είτε στις ακαθαρσίες/προσμίξεις, οι οποίες προέρχονται από την φυλλόμορφη άργιλο (αργιλοπυριτικό ορυκτό). Το φάσμα υψηλής ευκρίνειας N1s (Σχήμα 11, c) επιβεβαιώνει την παρουσία χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα μεταξύ των νανοφυλλιδίων της αργίλλου (σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRR, βλ. Δ.4.2) λόγω της παρουσίας των δακτυλίων της πυρρολιδίνης στους τροποποιημένους νανοσωλήνες. Η κορυφή στα 402.1 eV, η οποία αντιπροσωπεύει το 63.6 % της συνολικής φασματικής έντασης του N1s, προέρχεται από το πρωτονιωμένο άζωτο των αμινών της πυρρολιδίνης των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων (SWCNTs-f-OH). Αντίστοιχα οι μη πρωτονιωμένες αμίνες της πυρρολιδίνης είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση της κορυφής στα 399.5 eV και αντιπροσωπεύουν το 36.4% της συνολικής ποσότητας αζώτου στην υβριδική πολυστρωματική υπερδομή [116].



**Σχήμα Δ.11.** (a) Φάσμα XPS της επιφάνειας (b) C1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας και (c) N1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας της πολυστρωματικής υπερδομής DODA-clay-SWCNTs-f-OH.

Αυτές οι νέες υβριδικές υπερδομές είναι υποψήφιες για ποικίλες εφαρμογές όπως για παράδειγμα ως βελτιωτές ηλεκτρικής αγωγιμότητας [133, 134], ως παράγοντες που είναι ικανοί να ρυθμίζουν τις μηχανικές ιδιότητες [135, 136], ως νανοπρόσθετα σε κυψέλες καυσίμου ή ακόμη και ως νανοϋλικό απομάκρυνσης ρύπων [137]. Επιπλέον η προσθήκη ενός τέτοιου υβριδικού συστήματος δύναται να δράσει ως θερμο-προστατευτικό στρώμα σε ηλεκτρονικά συστήματα [138]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που συνδέονται με τα νανοφυλλίδια της φυλλόμορφης αργίλου αποτελούν επίσης ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό για την ενίσχυση πολυμερών [139, 140]. Επίσης, η ειδική επιφάνεια αυτών των υβριδικών νανοϋλικών μπορεί να αξιοποιηθεί για την αφαίρεση επιμολύνσεων από βακτηριακά στελέχη σε μολυσμένα ύδατα [141]. Γενικότερα, μία ενσωματωμένη 1D νανοδομή (όπως π.χ. χημικά τροποποιημένοι

νανοσωλήνες άνθρακα) μπορεί να λειτουργήσει ως διαχωριστικό ή πυλώνας μεταξύ των υμενίων της αργίλου, γεγονός που δρα αποτελεσματικά στην αποφυγή του φαινομένου του στοιβάγματος των φύλλων (stacking). Με τον τρόπο αυτό η διευθέτηση των νανοσωλήνων άνθρακα επιτρέπουν ανάμεσα στα φυλλίδια της αργίλου επιτρέπουν την ταχύτερη διάχυση ή και ένθεση των ιόντων. Επίσης, τα νανοφυλλίδια βρίσκονται σε άμεση επαφή με τους αγώγιμους νανοσωλήνες προς τον σχηματισμό ενός συνεχούς δικτύου, το οποίο θα εξασφάλιζε καλή ηλεκτρική σύνδεση προκειμένου να καθίσταται ευνοϊκή η γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων στο επίπεδο (κατά μήκος των φύλλων) και εκτός επιπέδου (μεταξύ των φύλλων). Επιπλέον, η ύπαρξη μιας 1D νανοδομής στον ενδοστρωματικό μιας 2D νανοδομής μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική ενίσχυση στις μηχανικές ιδιότητες.

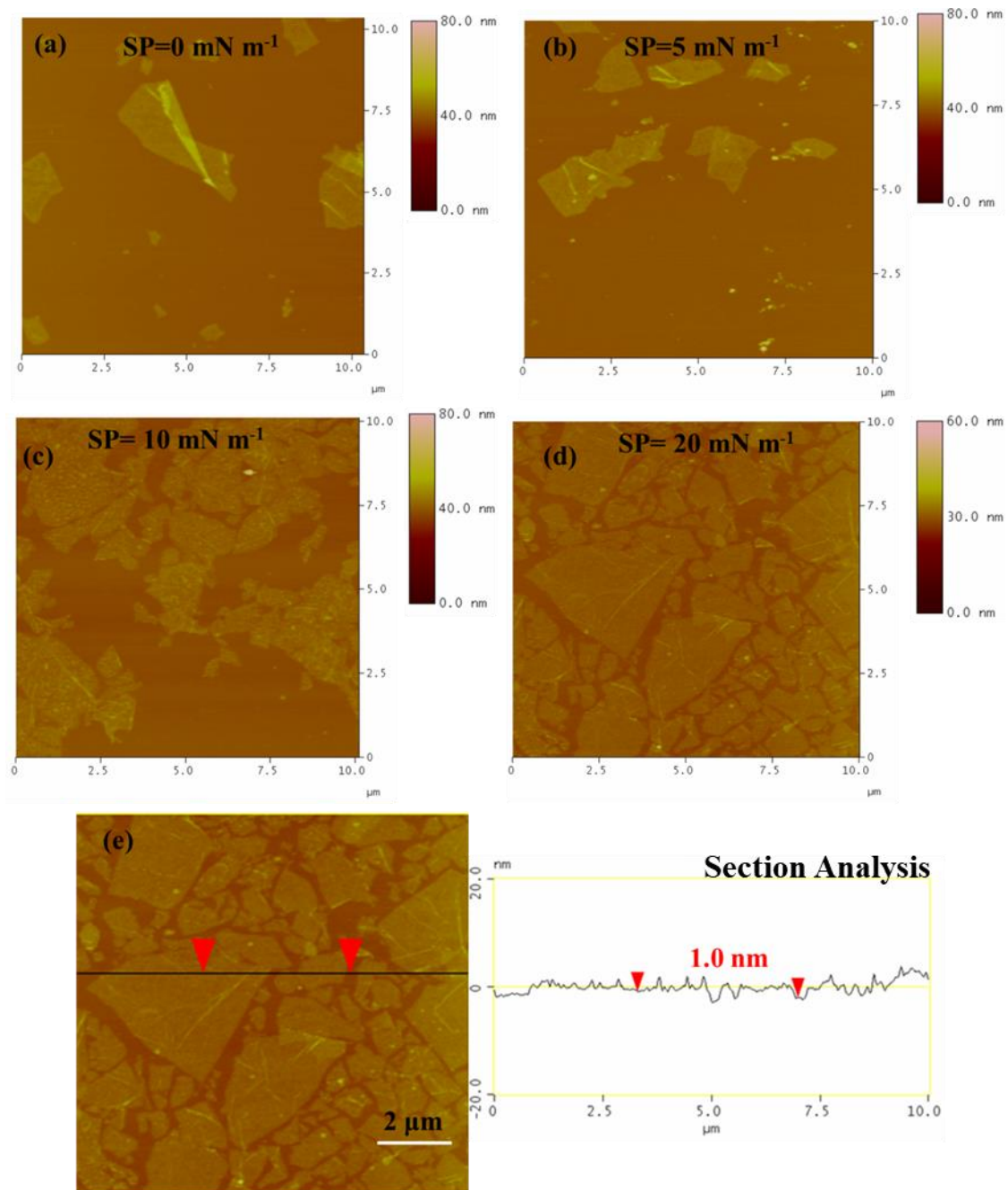
#### **Δ.5 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων.**

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των υβριδικών μονοστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών, τα οποία αναπτύχθηκαν, χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται τόσο στη Langmuir – Schaefer εναπόθεση (LS) όσο και στην αυτο-οργάνωση ή αυτοδιάταξη (self-assembly), για τον προσδιορισμό των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Οι υβριδικές μονοστρωματικές νανοδομές δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας πρόδρομα φυλλόμορφα υλικά όπως το *οξειδίο του γραφενίου* παρουσία ή/και απουσία απλών τασιενεργών ενώσεων (ODA) καθώς και *πρωτεϊνικά μόρια* (κυτόχρωμα c).

##### **Δ.5.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών υμενίων οξειδίου του γραφενίου, ODA-GO**

Στο σχήμα Δ.12 παρουσιάζονται οι AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ των μονοστρωματικών υβριδικών υμενίων του συστήματος ODA-GO, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση του υδρόφοβου υποστρώματος πυριτίου (Si-wafer) στη συσκευή LB σε επιφανειακές πιέσεις των 0, 5, 10 και 20 mN m<sup>-1</sup>. Από τις εικόνες διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα πλευρικά μεγέθη (lateral dimensions) των φυλλιδίων κυμαίνονται μεταξύ 1 και 3 μm, ενώ κάποια έχουν μεγαλύτερα μεγέθη, τα οποία φτάνουν μέχρι και τα 5 μm. Τα περισσότερα από τα φυλλίδια του οξειδίου του γραφενίου είναι απομονωμένα και δεν έρχονται σε επαφή

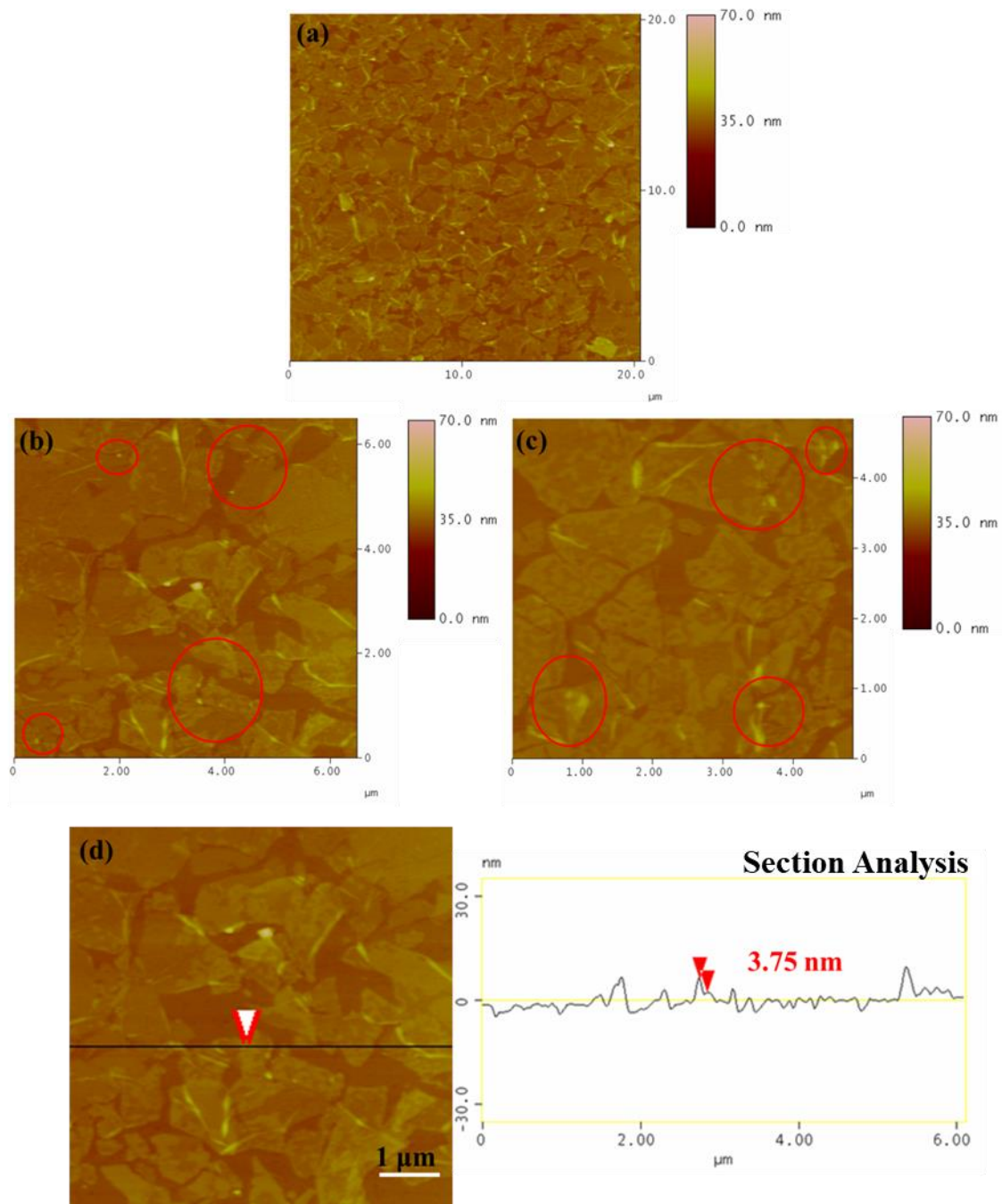
με τα γειτονικά φύλλα, ενώ κάποιος πολύ μικρός αριθμός από φύλλα επικαλύπτονται στα άκρα τους. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη σχετικά επιφανειακή τάση ( $20 \text{ mN m}^{-1}$ ) που επιλέχθηκε για τη δημιουργία των υμενίων (Σχήμα Δ.12 d). Πιο συγκεκριμένα, οι εικόνες AFM των μονοατομικών υμενίων της νανοδομής ODA–GO που έχουν εναποτεθεί στη χαμηλότερη επιφανειακή πίεση (Σχήμα Δ.12 a) αποκαλύπτει την ανομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου, τα οποία είναι λίγα σε αριθμό και απομακρυσμένα με τα διπλανά τους, ενώ η επικάλυψη του υποστρώματος είναι μηδενική. Όταν το υμένιο Langmuir συμπιέστηκε στην επιφανειακή πίεση των  $5 \text{ mN m}^{-1}$  (Σχήμα Δ.12b) και πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση, τα νανοφυλλίδια αρχίζουν να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους αλλά ακόμη έχοντας αρκετά μεγάλα κενά μεταξύ τους. Η εναπόθεση σε ακόμη υψηλότερες επιφανειακές πιέσεις  $10 \text{ mN m}^{-1}$  (Σχήμα Δ.12 c) και  $20 \text{ mN m}^{-1}$  (Σχήμα Δ.12 d) οδηγεί σε ένα πιο πυκνό και πιο συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου. Το μέσο πάχος όλων των εναποτιθέμενων μονοστρωματικών υμενίων της νανοδομής ODA–GO κυμαίνεται από 0.8 ως 1.2 nm, όπως προκύπτει από τις AFM εικόνες του τοπογραφικού προφίλ, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων οξειδίου του γραφενίου (ODA–GO). Οι τιμές αυτές είναι αναμενόμενες αν λάβουμε υπόψη ότι το πραγματικό πάχος ενός μονοατομικού φύλλου οξειδίου του γραφενίου είναι  $6.1 \text{ \AA}$ , όπως επίσης την προσρόφιση μορίων νερού στα νανοφυλλίδια καθώς και το μοριακό μέγεθος του ODA, ενώ βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα από την ανακλαστικότητα ακτίνων  $-X$  (βλ. παράγραφο Δ.7.1).



**Σχήμα Δ.12.** AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ των μονοστρωματικών υμενίων ODA-GO που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική Langmuir-Schaefer σε υδρόφοβα υποστρώματα πυριτίου (Si-wafers) σε επιφανειακές πιέσεις των (a)  $0 \text{ mN m}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mN m}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mN m}^{-1}$  και (d)  $20 \text{ mN m}^{-1}$ .

### Δ.5.2 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων ODA–GO–Cytochrome c.

Στο σχήμα Δ.13 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υβριδικών υμενίων του συστήματος ODA–GO–Cytochrome c, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υδρόφοβου υποστρώματος πυριτίου στη συσκευή LB σε σταθερή επιφανειακή τάση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$  και μετά σε υδατικό διάλυμα του κυροχρώματος c, συγκέντρωσης  $0.2 \text{ mg/ml}$  (στάδιο αυτό-οργάνωσης, self-assembly). Από τις AFM εικόνες ύψους διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών, τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα μεγέθη κυμαίνονται μεταξύ  $50$  και  $500 \text{ nm}$  ενώ κάποια (σχετικά λίγα) έχουν μεγαλύτερα μεγέθη και τα οποία φτάνουν μέχρι και το  $2 \text{ }\mu\text{m}$ . Από τις AFM εικόνες ύψους παρατηρείται ότι όλη η επιφάνεια του υποστρώματος είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένη από φύλλα του οξειδίου του γραφενίου ενδεικτικό της επιτυχημένης εναπόθεσης μέσω της Langmuir – Schaefer τεχνικής στην επιφανειακή πίεση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από  $1.0 - 1.5 \text{ nm}$ , γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων του συστήματος ODA–GO–Cytochrome c (Σχήμα Δ.13). Οι τιμές αυτές είναι αναμενόμενες αν λάβουμε υπόψη τόσο το πραγματικό πάχος ενός μονοατομικού φύλλου οξειδίου του γραφενίου ( $0.34 \text{ nm}$ ), όσο και την παρουσία της τασιενεργής ένωσης καθώς και τα προσροφημένα μόρια νερού. Τα εμφανή στίγματα στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου οφείλονται στην παρουσία της πρωτεΐνης, τα οποία έχουν προέλθει από τη συσσωμάτωση ολιγομερών μορίων της πρωτεΐνης στις επιφάνειες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα Δ.13 b,c). Από τις εικόνες AFM του τοπογραφικού προφίλ παρατηρείται ότι το μέγεθος των στιγμάτων αυτών κυμαίνεται από  $2 - 4 \text{ nm}$  (Σχήμα Δ.13,d), γεγονός που είναι σε απόλυτη συμφωνία με το μέγεθος της πρωτεΐνης (βλ. Σχήμα Δ.14). Επιπλέον, στις εικόνες διακρίνονται οι πτυχώσεις ('τσακίσεις') που εμφανίζει το γραφικό φύλλο σε αρκετές περιοχές του, ενδεικτικό της υψηλής ευκρίνειας των παραγόμενων AFM εικόνων.

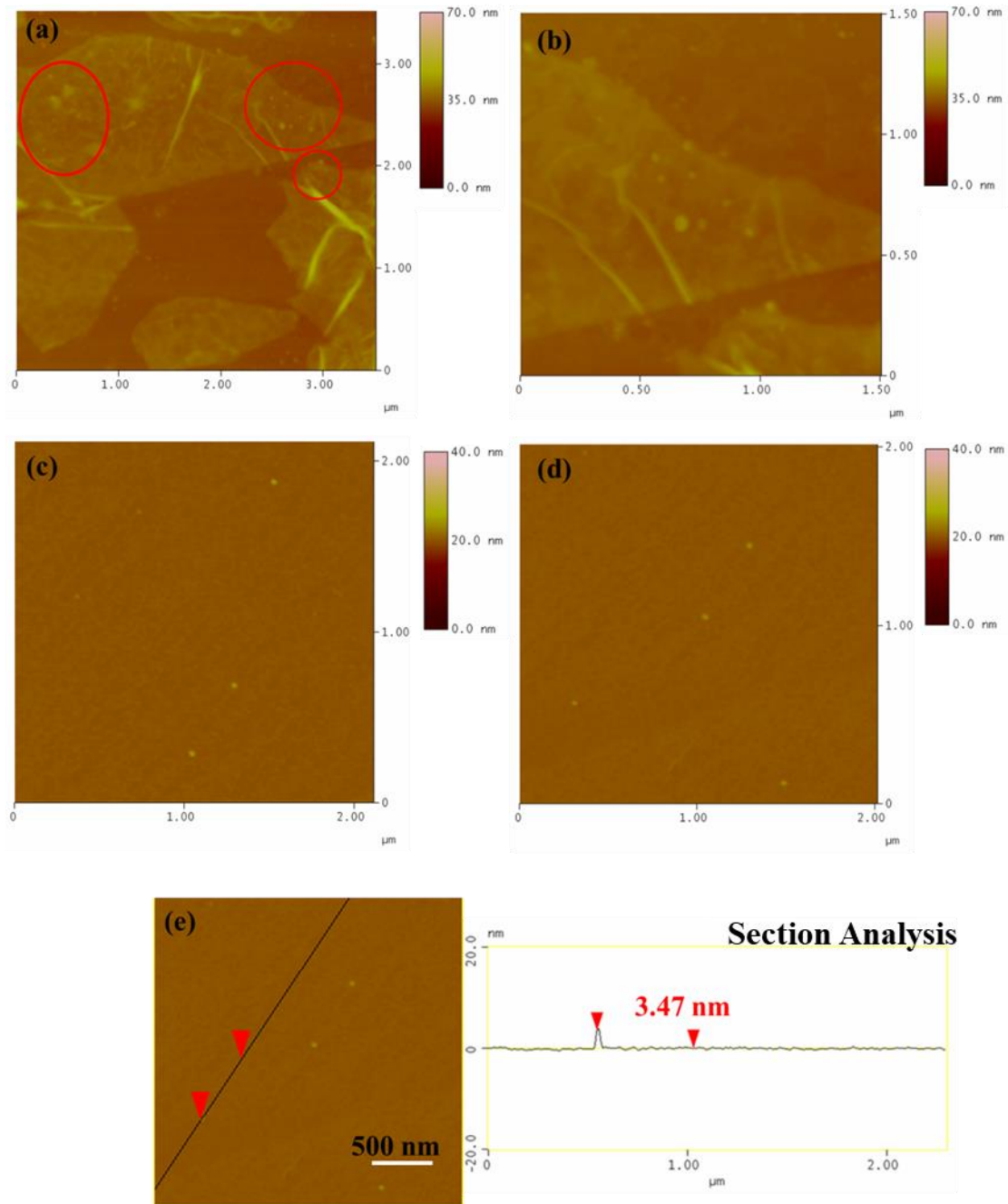


**Σχήμα Δ.13.** AFM εικόνες ύψους (a, b, c, d) και τοπογραφικού προφίλ (d) του υβριδικού μονοστρωματικού υμενίου ODA–GO–Cytochrome c που έχουν εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-wafer) στην επιφανειακή πίεση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ .

### **Δ.5.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων GO–Cytochrome c.**

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα Δ.14) παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υβριδικών υμενίων του συστήματος GO–Cytochrome c, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υδρόφιλου υποστρώματος στη συσκευή LB σε σταθερή επιφανειακή πίεση των  $15 \text{ mN m}^{-1}$ . Από τις εικόνες AFM του ύψους της υβριδικής μονοστρωματικής νανοδομής διακρίνονται κάποια στίγματα στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου, τα οποία αποδίδονται στην παρουσία του κυτοχρώματος c. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι εκτός των στιγμάτων διακρίνονται και κάποια συσσωματώματα ολιγομερών μορίων της πρωτεΐνης. Η χωροθέτηση τους δείχνει ότι βρίσκονται κοντά στις άκρες των νανοφυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου. Τα παραπάνω έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τις AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ που ελήφθησαν για λόγους σύγκρισης στην πρωτεΐνη ύστερα από drop-casting. Από τις εικόνες αυτές παρατηρείται ότι η πρωτεΐνη οργανώνεται σε σωματίδια σφαιρικής μορφολογίας τα οποία είναι πανομοιότυπα σε σύγκριση με τις εικόνες που ελήφθησαν για την υβριδική μονοστρωματική νανοδομή GO–Cytochrome c. Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ το μέγεθος της πρωτεΐνης υπολογίζεται ότι κυμαίνεται από 2 – 4 nm.





**Σχήμα Δ.14.** AFM εικόνες ύψους (a, b) της υβριδικής μονοστρωματικής νανοδομής GO-Cytochrome c που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-wafer) στην επιφανειακή πίεση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Επίσης παρουσιάζονται οι AFM εικόνες ύψους (c, d) και τοπογραφικού προφίλ (e) του Cytochrome c που έχουν προέλθει από drop-casting σε Si-wafer.

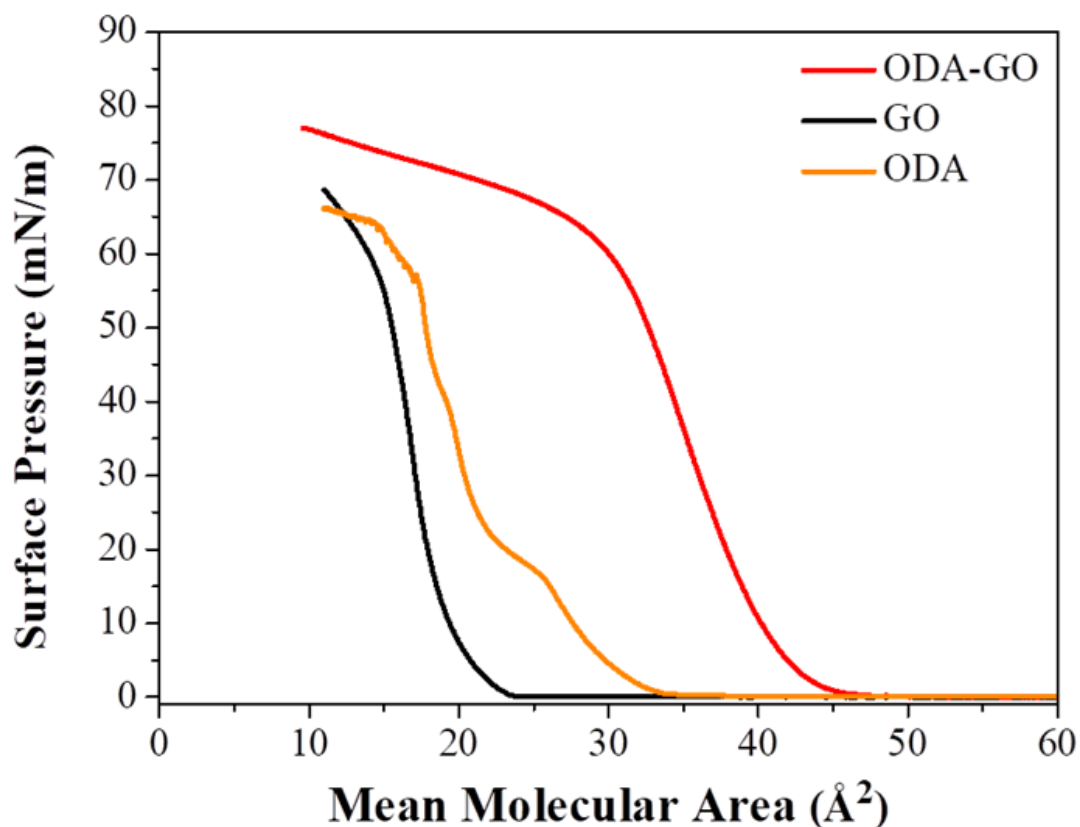
## Δ.6 π-A ισόθερμες των φυλλόμορφων υμενίων Langmuir

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται η μελέτη των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir των υβριδικών φυλλόμορφων νανοδομών, στη διεπιφάνεια νερού – αέρα. Ο στόχος της έρευνας αυτής είναι η κατανόηση της συμπεριφοράς των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir του οξειδίου του γραφενίου, μέσω της καταγραφής των ισόθερμων π-A.

### Δ.6.1 Μελέτη π-A ισόθερμων φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων οξειδίου του γραφενίου

Στο σχήμα Δ.15 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες της επιφανειακής πίεσης συναρτήσει της μοριακής επιφάνειας (molecular area) του μονοστρώματος ODA (τασιενεργή ένωση) σε καθαρό νερό (πορτοκαλί καμπύλη), του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου στη συγκέντρωση των 20 ppm παρουσία της τασιενεργής ένωσης (κόκκινη καμπύλη) καθώς και του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου απουσία της τασιενεργής ένωσης (μαύρη καμπύλη). Στην περίπτωση απουσίας του φυλλόμορφου υλικού από την υποφάση, η επιφανειακή πίεση του μονοστρώματος (μονοστοιβάδα) ODA, αυξάνει ομαλά σε όλο το εύρος της μοριακής επιφάνειας, με σημείο ανέλκυσης στα  $33 \text{ \AA}^2$ . Όταν η τασιενεργή ένωση διασπείρεται επάνω στην επιφάνεια της υποφάσης που περιέχει το οξείδιο του γραφενίου το συνολικό σχήμα των π-A ισόθερμων μεταβάλλεται, δείχνοντας μια απότομη αύξηση της περιοχής ανέλκυσης (lift-off area). Οι π-A ισόθερμες δείχνουν μία αλλαγή της κλίσης η οποία αντιστοιχεί στη μεταβολή φάσης από την αέρια φάση (2D gas) σε συμπυκνωμένη υγρή (condensed liquid) και στη συνέχεια στη στερεή κατά τη διαδικασία της συμπίεσης του μονοστρώματος. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται η προσρόφηση κατιόντων ODA στα νανοφυλλίδια και κατ'επέκταση ο υβριδισμός των νανοφυλλιδίων με τα μόρια της τασιενεργής ένωσης με ομοιοπολικό δεσμό εξαιτίας της αμινομάδας της τασιενεργής ένωσης. Πιο συγκεκριμένα με την προσθήκη του αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου στη συγκέντρωση των 20 ppm παρατηρείται μία μεταβολή του σημείου ανέλκυσης στα  $47 \text{ \AA}^2$ . Η περιοχή ανά μόριο, στην οποία η πίεση παίρνει τις πρώτες τιμές πάνω από το μηδέν καλείται σημείο περιοχής ανέλκυσης (lift-off area) και καθορίζει τη μετάβαση του συστήματος προς την υγρή φάση. Το σημείο αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στη βαθμονόμηση ενός δεδομένου συστήματος καθώς είναι ένα σημαντικό μέτρο της ποσότητας του υλικού που υπάρχει

στη διεπιφάνεια νερού–αέρα. Αντίστοιχα, η απουσία της τασιενεργής ένωσης επηρεάζει σημαντικά το σημείο ανέλκυσης καθώς το τελευταίο μετατοπίζεται στα  $23 \text{ \AA}^2$



**Σχήμα Δ.15.** π-Α ισόθερμες καμπύλες των επιπλέοντων μονοστρωμάτων (floating monolayer): ODA σε καθαρό νερό (πορτοκαλί καμπύλη), υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου παρουσία τασιενεργής ένωσης (κόκκινη καμπύλη) και υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου (μαύρη καμπύλη).

#### **Δ.7 Μελέτη δομικών χαρακτηριστικών υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών**

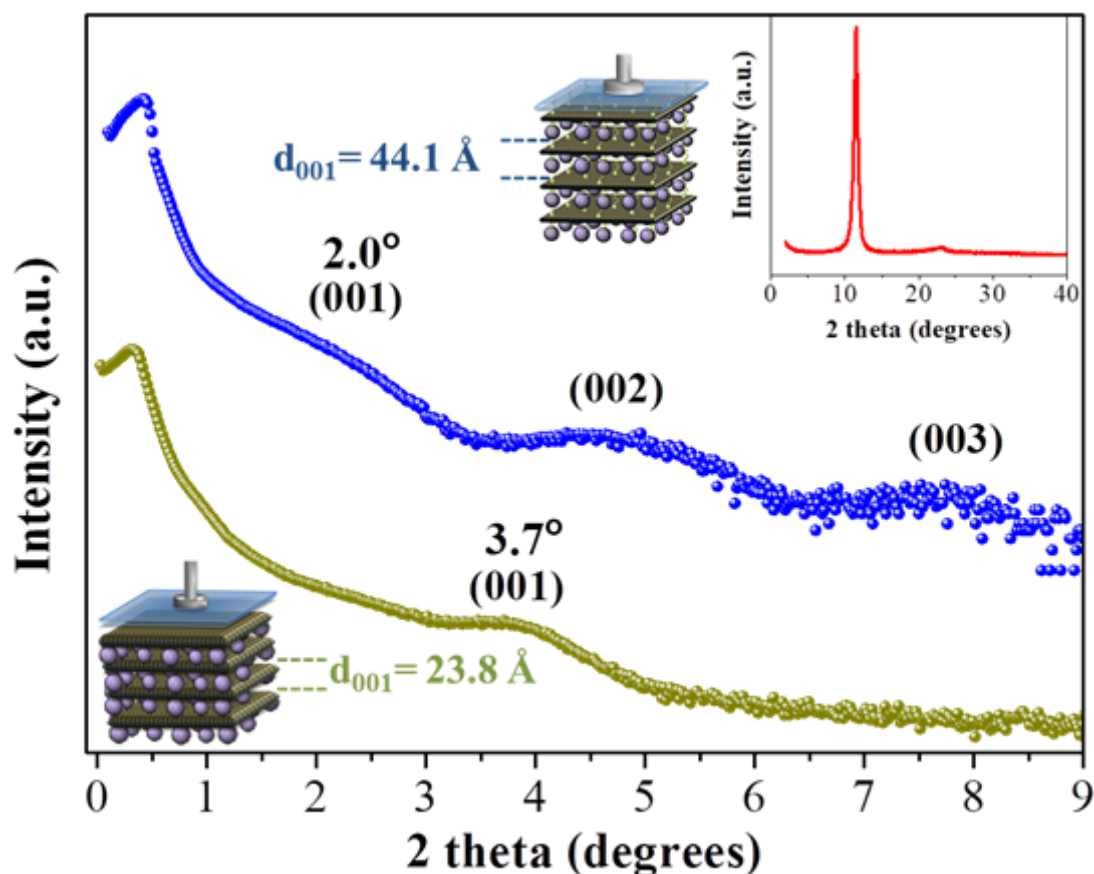
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών που αναπτύχθηκαν, χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο η οποία βασίζεται στη Langmuir – Schaefer εναπόθεση (LS) και στην αυτο-οργάνωση (SA), για τον προσδιορισμό των δομικών τους χαρακτηριστικών. Οι υβριδικές πολυστρωματικές υπερδομές δημιουργήθηκαν

χρησιμοποιώντας πρόδρομα φυλλόμορφα υλικά όπως το οξείδιο του γραφενίου παρουσία ή/και απουσία απλών τασιενεργών ενώσεων (ODA) καθώς και οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με υδροξυλομάδες.

#### **Δ.7.1 Ανακλαστικότητα ακτίνων -X (XRR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών, ODA-GO-Cytochrome c και GO-Cytochrome c**

Όσον αφορά το υβριδικό πολυστρωματικό υμένιο, στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί η ενσωμάτωση πρωτεϊνικών μορίων (κυτόχρωμα c), η (001) ανάκλαση μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες. Πιο συγκεκριμένα η (001) ανάκλαση διακρίνεται στις  $2\theta = 2^\circ$  ( $\pm 0.1^\circ$ ) και σύμφωνα με το νόμο Bragg δίνει απόσταση  $d_{001} = 44.1 \text{ \AA}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε μία απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου  $\Delta = 44.1 - 6.1 = 38 \text{ \AA}$  γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία των πρωτεϊνικών μορίων κυτοχρώματος c ανάμεσα από τα νανοφυλλίδια του GO. Η τιμή, η οποία προκύπτει βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τις εικόνες AFM στις οποίες έχει μετρηθεί το μέγεθος της πρωτεΐνης (βλ. Σχήμα Δ.14).

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα ανακλαστικότητας ακτίνων -X του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου, στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί η ενσωμάτωση πρωτεϊνικών μορίων απουσία της τασιενεργής ένωσης, της οκταδεκυλαμίνης (ODA). Η (001) ανάκλαση διακρίνεται πλέον σε μεγαλύτερες γωνίες ( $2\theta = 3.7^\circ$ ) εξαιτίας της απουσίας της τασιενεργής ένωσης. Αυτό οδηγεί σε μία μείωση του ενδοστρωματικού χώρου,  $d_{001} = 23.8 \text{ \AA}$ . Με βάση το παραπάνω συμπεραίνεται ότι η παρουσία των τασιενεργών ενώσεων βοηθάει στην καλύτερη διεύθυνση των νανοφυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου, καθώς δρουν ως κολώνες «υποστήλωσης» με αποτέλεσμα την τοποθέτηση των μονοατομικών φύλλων του γραφενίου σε μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ τους. Για το λόγο αυτό στην παρούσα περίπτωση, η απόσταση των φύλλων είναι μικρότερη με αποτέλεσμα ο ενδοστρωματικός χώρος να είναι μικρότερος και να εισέρχονται τα μικρότερα πρωτεϊνικά μόρια, τα οποία τοποθετούνται κυρίως στις άκρες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου όπως αποδεικνύεται και από τις εικόνες AFM (βλ. Σχήμα Δ.14.)

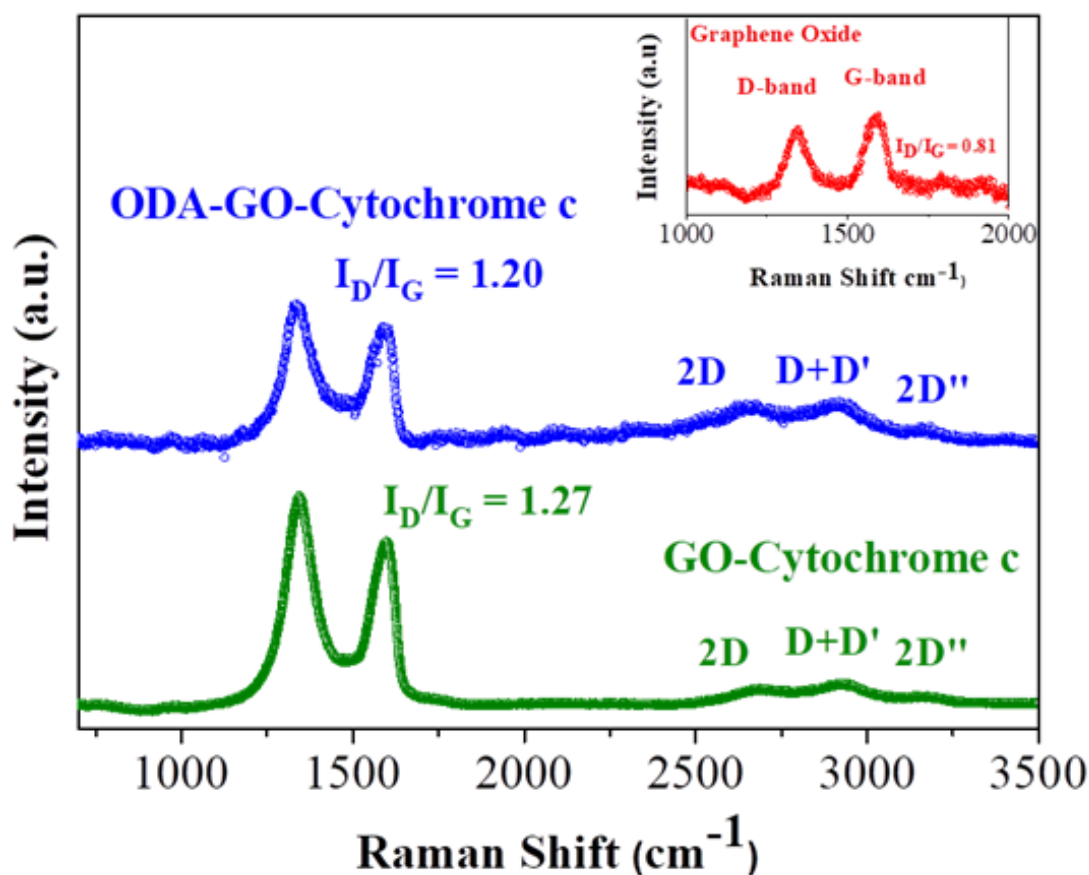


**Σχήμα Δ.16.** Διαγράμματα ανακλαστικότητας ακτίνων  $-X$  (XRR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών ODA-GO-Cytochrome c (60 στρώματα) σε σύγκριση με το σύστημα GO-Cytochrome c (60 στρώματα). Στο ένθετο παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $-X$  του οξειδίου του γραφενίου. Επίσης, απεικονίζονται οι διευθετήσεις των αντίστοιχων υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών.

#### Δ.7.4 Φασματοσκοπία Raman των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών

Τα γραφικά χαρακτηριστικά των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων ODA-GO-Cytochrome c και GO-Cytochrome c μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman (Σχήμα Δ.18). Η κορυφή στα  $1595\text{ cm}^{-1}$  (G band), αντιστοιχεί σε ενεργές δονήσεις τύπου  $E_{2g}$  των  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ εμφανίζεται μία κορυφή στα  $1346\text{ cm}^{-1}$  (D band), η οποία αντιστοιχεί σε άτομα άνθρακα με  $sp^3$  υβριδισμό λόγω ατελειών ή της στρέβλωσης του γραφικού κρυσταλλικού πλέγματος. Η σχετική

ένταση της D προς την G κορυφή ( $I_D / I_G$ ), αποκαλύπτει το βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος. Οι λόγοι των εντάσεων των υβριδικών υπερδομών ODA–GO–Cytochrome c και GO–Cytochrome c ανέρχονται σε 1.20 και 1.27, αντίστοιχα. Αυτή η αύξηση στην τιμή των λόγων επιβεβαιώνει την παρουσία και την ενσωμάτωση της πρωτεΐνης επάνω στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου. Ο αντίστοιχος λόγος  $I_D / I_G$  στην περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου ανέρχεται σε 0.81. Επιπλέον, σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται τρεις ευρείες μπάντες στα  $\sim 2700$ ,  $\sim 2930$  και  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες συσχετίζονται με τη 2D ταινία (ή αλλιώς G'), τη D + D' και τη 2D'' αντίστοιχα. Με βάση τα παραπάνω η αύξηση του λόγου  $I_D / I_G$  κατέδειξε την επιτυχή προσάρτηση των πρωτεϊνικών μορίων στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου.

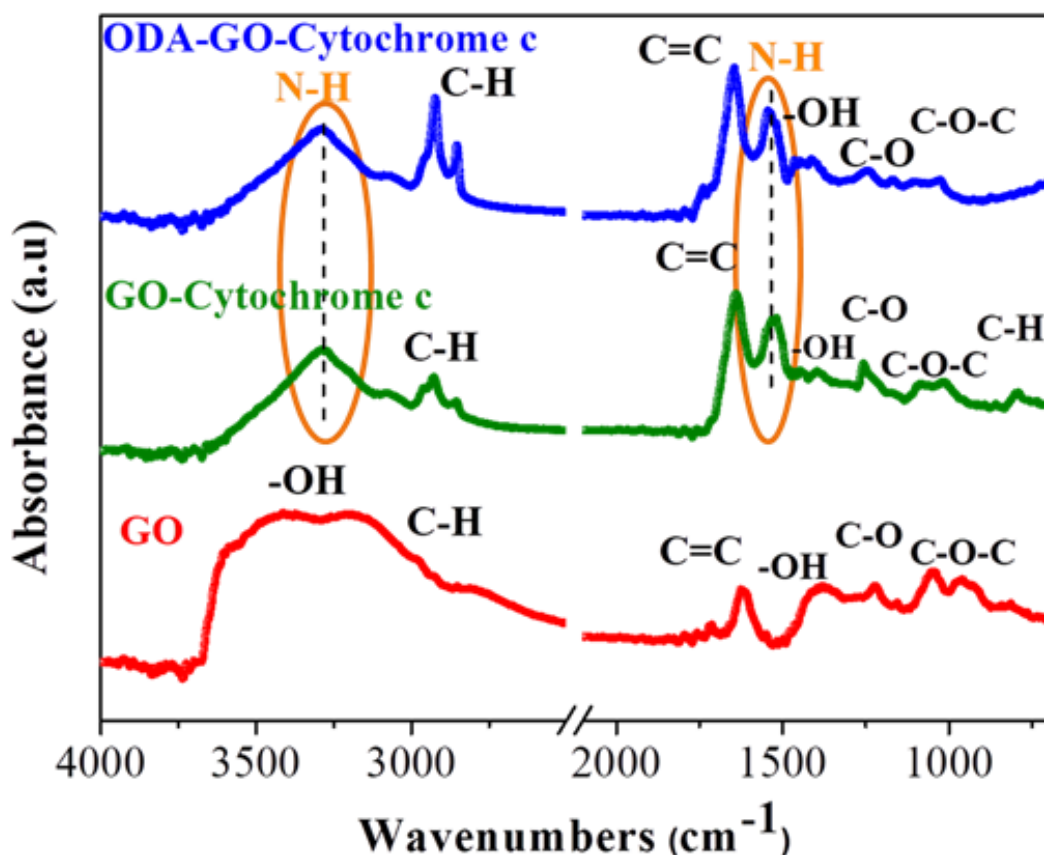


**Σχήμα Δ.17.** Φάσματα Raman των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων ODA–GO–Cytochrome c (60 στρώματα) και GO–Cytochrome c (60 στρώματα). Στο ένθετο παρουσιάζεται το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου.

#### **Δ.7.5 Φασματοσκοπία αποσβεγνόμενης ολικής ανάκλασης (ATR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών**

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα Δ.19) παρουσιάζονται τα φάσματα ATR των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών ODA–GO–Cytochrome c, GO–Cytochrome c καθώς και του οξειδίου του γραφενίου. Στο φάσμα του GO διακρίνεται μία έντονη κορυφή στα  $1625\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στη δόνηση έκτασης των δεσμών C=C του γραφιτικού πλέγματος. Επιπλέον, σε χαμηλότερους κυματάρθμους εμφανίζονται κάποιες ευρείες κορυφές. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές στα  $1224$  και  $1044\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (C–O, C–O–C αντίστοιχα). Επίσης είναι ευδιάκριτες οι κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των υδροξυλομάδων. Η κορυφή που εμφανίζεται στα  $1376\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης των υδροξυλίων και ο έντονος ώμος στα  $3400\text{ cm}^{-1}$  στη δόνηση έκτασης των αντίστοιχων ομάδων (–OH).

Στα υβριδικά πολυστρωματικά υμένα ODA–GO–Cytochrome c και GO–Cytochrome c, η ενσωμάτωση των πρωτεϊνικών μορίων στο οξείδιο του γραφενίου επιβεβαιώνεται από την παρουσία των δονήσεων έκτασης και κάμψης των αμινομάδων στα  $3270\text{ cm}^{-1}$  και  $1540\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα, οι οποίες και απουσιάζουν από το φάσμα του οξειδίου του γραφενίου. Επιπλέον και στις δύο υπερδομές εμφανίζονται στα  $2850\text{ cm}^{-1}$  και  $2930\text{ cm}^{-1}$  οι δονήσεις έκτασης των δεσμών C–H (αλειφατικά) καθώς και οι δονήσεις των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (παρόμοια με το οξείδιο του γραφενίου).



**Σχήμα Δ.18.** Φάσματα ATR των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων ODA–GO–Cytochrome c (μπλε γραμμή) και GO–Cytochrome c (πράσινη γραμμή) με τον ίδιο αριθμό στρωμάτων καθώς και του οξειδίου του γραφενίου (κόκκινη γραμμή).

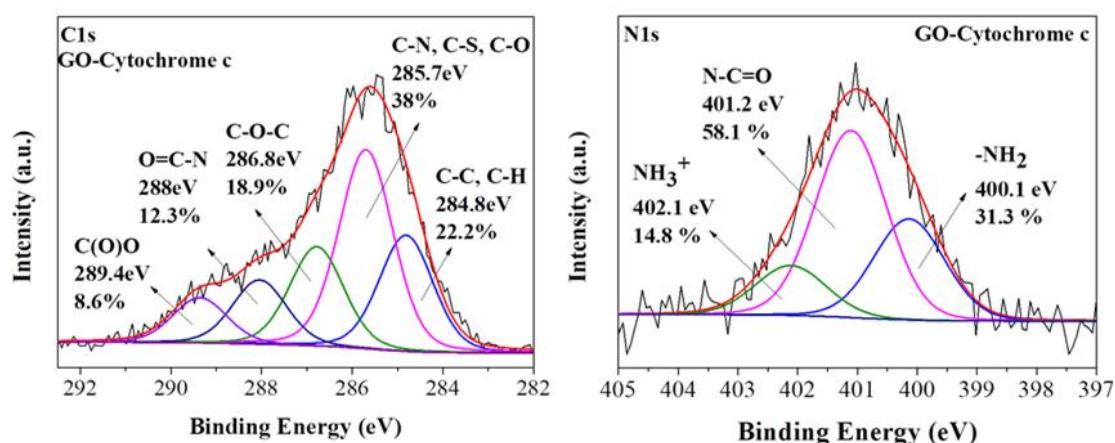
#### Δ.7.6 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS)

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα Δ.19) παρουσιάζονται τα φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s και N1s του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου GO–Cytochrome c, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η παρουσία της πρωτεΐνης. Η κορυφή στα 284.6 eV οφείλεται στην παρουσία των δεσμών C–C και C–H, ενώ η κορυφή στα 285.7 eV (38 %) οφείλεται στους δεσμούς C–N και C–S της πρωτεΐνης καθώς και στους δεσμούς C–O από το GO. Η κορυφή στα 286.8 eV προέρχεται από τις εποξυ-ομάδες του GO και αντιπροσωπεύει το 18.9 % της συνολικής ποσότητας άνθρακα. Η ύπαρξη αυτής της κορυφής αποτελεί ένδειξη ότι οι εποξυ-ομάδες δεν συμμετείχαν στην αντίδραση διάνοιξης του δακτυλίου με τις τερματικές αμινομάδες της πρωτεΐνης. Στα 288 eV παρατηρείται η κορυφή που προκύπτει από τις αμιδικές ομάδες του



κυτοχρώματος (12.3 %), γεγονός που αποτελεί μια σαφής ένδειξη ότι τα μόρια της πρωτεΐνης συνυπάρχουν με τα φύλλα του οξειδίου γραφενίου. Τέλος, στα 289.4 eV παρατηρείται η κορυφή λόγω της ύπαρξης των καρβοξυλικών ομάδων του GO καθώς επίσης και του κυτοχρώματος c.

Η περιοχή N1s, αποκαλύπτει τους διαφορετικούς χημικούς δεσμούς του αζώτου. Η κορυφή στα 400.1 eV οφείλεται στις αμινομάδες που αντιπροσωπεύουν το 31.3 % της ποσότητας του αζώτου. Μια δεύτερη κορυφή που βρίσκεται στα 401.2 eV προέρχεται από το σχηματισμό του αμιδίου της πρωτεΐνης (58.1 %). Τέλος, η τελευταία κορυφή που αντιπροσωπεύει το 14.8 % της συνολικής ποσότητας αζώτου οφείλεται στις πρωτονιωμένες αμίνες. Μέσω της προσαρμογής βέλτιστων δεδομένων (fitting) αποδεικνύεται ότι ο τύπος της αλληλεπίδρασης μεταξύ των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου και της πρωτεΐνης είναι ηλεκτροστατικός. Δεν υπάρχουν ενδείξεις χημικής πρόσδεσης στις εποξυ-ομάδες, οι οποίες δημιουργούν δεσμούς C–N–C.

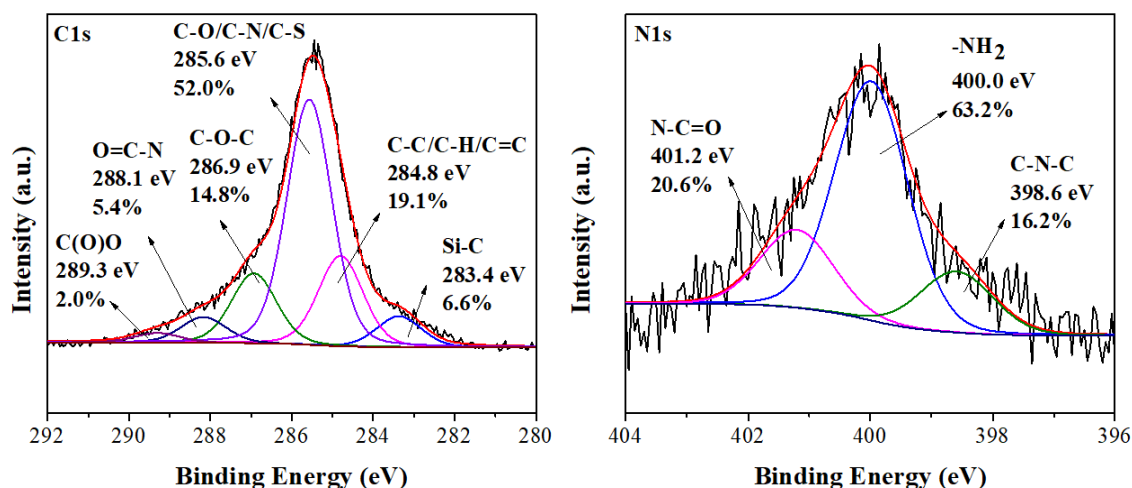


**Σχήμα Δ.19.** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s (αριστερά) και N1s (δεξιά) της πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c.

Αντίστοιχα, στην υβριδική πολυστρωματική υπερδομή ODA–GO–Cytochrome c, το φάσμα υψηλής ευκρίνειας C1s αποκαλύπτει ομοιότητες με το αντίστοιχο φάσμα C1s του GO–Cytochrome c. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 284.8 eV αποδίδεται στους δεσμούς C–C και C–H, ενώ η κορυφή στα 285.6 eV (52 %) αποδίδεται στους δεσμούς C–N, CO και C–S του κυτοχρώματος c, όπως επίσης και στους δεσμούς δεσμούς C–O που προέρχονται από το οξείδιο του γραφενίου. Η κορυφή στα 286.9 eV προέρχεται από τις εποξυ-ομάδες του GO (14.8 %). Επιπλέον, στα 288.1 eV, διακρίνεται μία κορυφή, η οποία οφείλεται στις αμιδικές ομάδες του κυτοχρώματος c

(5.4 %), ενδεικτική της συνύπαρξης του κυτοχρώματος με τα φύλλα του γραφενίου. Τέλος, στα 289.3 eV παρατηρείται μία κορυφή λόγω της παρουσίας των καρβοξυλικών ομάδων του GO και του κυτοχρώματος c.

Το φάσμα υψηλής ευκρίνειας N1s αποκαλύπτει τις διαφορετικές χημικές μορφές αζώτου στο κυτόχρωμα c. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 400.1 eV αντιστοιχεί στην παρουσία των αμινομάδων, ενώ η δεύτερη κορυφή στα 401.2 eV προέρχεται από τον σχηματισμό του αμιδίου του κυτοχρώματος c (63.2 %). Ωστόσο, στην περίπτωση της υπερδομής ODA–GO–Cytochrome c (σε αντίθεση με το GO–Cytochrome c), παρατηρείται μία κορυφή σε χαμηλότερες ενέργειες δέσμησης, η οποία αποκαλύπτει την ύπαρξη δεσμού C–N–C, λόγω της σύνδεσης των μορίων της τασιενεργής ένωσης (ODA) με τις επόξυ-ομάδες του οξειδίου του γραφενίου [105].



**Σχήμα Δ.20.** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s (αριστερά) και N1s (δεξιά) της πολυστρωματικής υπερδομής ODA–GO–Cytochrome c.

#### Δ.8 Εφαρμογές της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βιοκαταλυτικές μετρήσεις (δραστηκότητα, αποχρωματισμός οργανικών βαφών, επαναχρησιμοποίηση σε συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών που αποτελούνται από εναλλασσόμενα νανοφυλλίδια οξειδίου του γραφενίου και πρωτεϊνικά μόρια κυτοχρώματος c, (GO–Cytochrome c - μη ομοιοπολική ακινητοποίηση). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν οι ανάλογες μετρήσεις των βιοκαταλυτικών χαρακτηριστικών της δομής, στην οποία τα πρωτεϊνικά μόρια του κυτοχρώματος c είχαν ακινητοποιηθεί ομοιοπολικά πάνω στις επιφάνειες των

νανοφυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου. Το τελευταίο, πραγματοποιήθηκε κάνοντας χρήση του EDC/NHS και εισάγοντας ακόμη ένα βήμα στο στάδιο της αυτό-οργάνωσης (2<sup>nd</sup> self-assembly step), (βλ. παράγραφο Γ.3.5). Για όλες τις βιοκαταλυτικές μετρήσεις ως υπόστρωμα στη Langmuir – Schaefer τεχνική χρησιμοποιήθηκε το διαξονικώς προσανατολισμένο τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο ή αλλιώς πολυεστερικό mylar διαστάσεων 3.0 x 1.5 cm.

### **Δ.8.1 Πρωτόκολλα βιοκαταλυτικών μετρήσεων**

#### **Δ.8.1.1 Ενζυμική σταθερότητα**

Η σταθερότητα των πολυστρωματικών υβριδικών υπερδομών GO–Cytochrome c διερευνήθηκε μετά από επώαση του ως 24 ώρες σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (phosphate buffer, 50 mM, pH 7.0) στους 60 °C, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.20. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο οξείδωσης του διαμμωνιακού άλατος (2,2'-αζινο-δι(3-αιθυλοβενζοθιαζολινο-6-σουλφονικού οξέος) (ABTS), παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η δραστηριότητα ελέγχθηκε σε υδατικό διάλυμα. Η αντίδραση παρακολουθείται φωτομετρικά στα 405 nm, όπου απορροφά το προϊόν οξείδωσης του ABTS. Επιπλέον, η εναπομένουσα δραστηριότητα των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων υπολογίστηκε μετά από επώαση στους 60 °C για 4 και 24 h αντίστοιχα. Τέλος, η επαναχρησιμοποίηση της πολυστρωματικής υπερδομής προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την οξείδωση του ABTS για τρεις συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους. Ανάμεσα από κάθε κύκλο αντίδρασης, πραγματοποιούνταν έκπλυση του mylar με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (phosphate buffer 50 mM, pH 7.0).

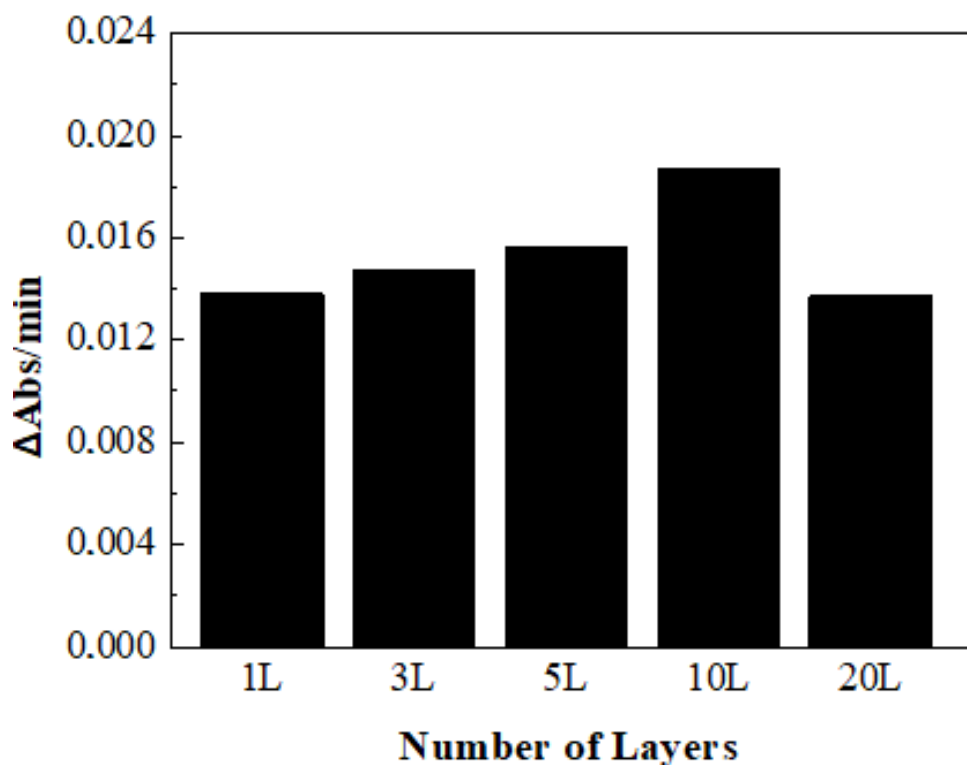
#### **Δ.8.1.2 Αποχρωματισμός βαφών μέσω της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c**

Η δράση αποχρωματισμού των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων μετρήθηκε παρακολουθώντας τη μείωση του χρώματος του χλωριδίου της πινακυανόλης σε phosphate buffer (50 mM, pH 7.0). Το διαξονικώς προσανατολισμένο τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο ή αλλιώς πολυεστερικό mylar διαστάσεων 3.0 x 1.5 cm, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι εναποθέσεις, εμβαπτίστηκε σε ένα υδατικό διάλυμα που περιείχε χλωρίδιο της πινακυανόλης (19 μM) και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.018 % v/v). Σε

προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, λαμβανόταν δείγματα και πραγματοποιούνταν μέτρηση της απορρόφησης στα 603 nm.

### **Δ.8.2 Επίδραση του αριθμού των υμενίων στη δραστικότητα της υπερδομής**

Η ενζυμική δράση της πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c, η οποία αναπτύχθηκε μέσω μη ομοιοπολικής ακινητοποίησης (δηλαδή χωρίς χρήση EDC/NHS) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την οξείδωση του ABTS. Η προσθήκη επιπλέον υμενίων από την προαναφερθείσα υπερδομή έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή αύξηση στην αρχική ταχύτητα του τελικού νανοβιοκαταλύτη, με τη μεγαλύτερη δραστικότητα να παρατηρείται στην περίπτωση των δέκα (10) εναλλασσόμενων φύλλων γραφενίου και κυτοχρώματος c (Σχήμα Δ.21). Ωστόσο, η προσθήκη περισσότερων στρωμάτων (layers) δεν ενίσχυσε σημαντικά την ενζυμική δραστικότητα. Η αρχική ταχύτητα της υπερδομής των δέκα στρωμάτων (10 layers) αυξήθηκε κατά ~ 27 %, συγκριτικά με τη μονοστρωματική δομή (1 layer), ενώ η ποσότητα του κυτοχρώματος c αυξήθηκε κατά 10 φορές. Παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση των υμενίων Langmuir της λακτάσης, όπου η δραστικότητα μιας δομής που αποτελούνταν από επτά (7) στρώματα/υμένια αυξήθηκε κατά 20 %, συγκριτικά με τη μονοστρωματική δομή [142]. Η δυσαναλογία που παρατηρείται πιθανώς να προκύπτει λόγω της παρουσίας των επιπλέον υμενίων του οξειδίου του γραφενίου που ενδεχομένως να οδηγεί σε μειωμένη διαθεσιμότητα του υποστρώματος προς τα εσωτερικά στρώματα του κυτοχρώματος c, όπως έχει προταθεί και στην περίπτωση των υπερδομών της λακτάσης-χημικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου [143]. Παρόλα αυτά, λόγω της υψηλής καταλυτικής δράσης, η υβριδική πολυστρωματική δομή GO–Cytochrome c, που αποτελούνταν από **δέκα (10)** υμένια επιλέχθηκε για τη συνέχιση της μελέτης.

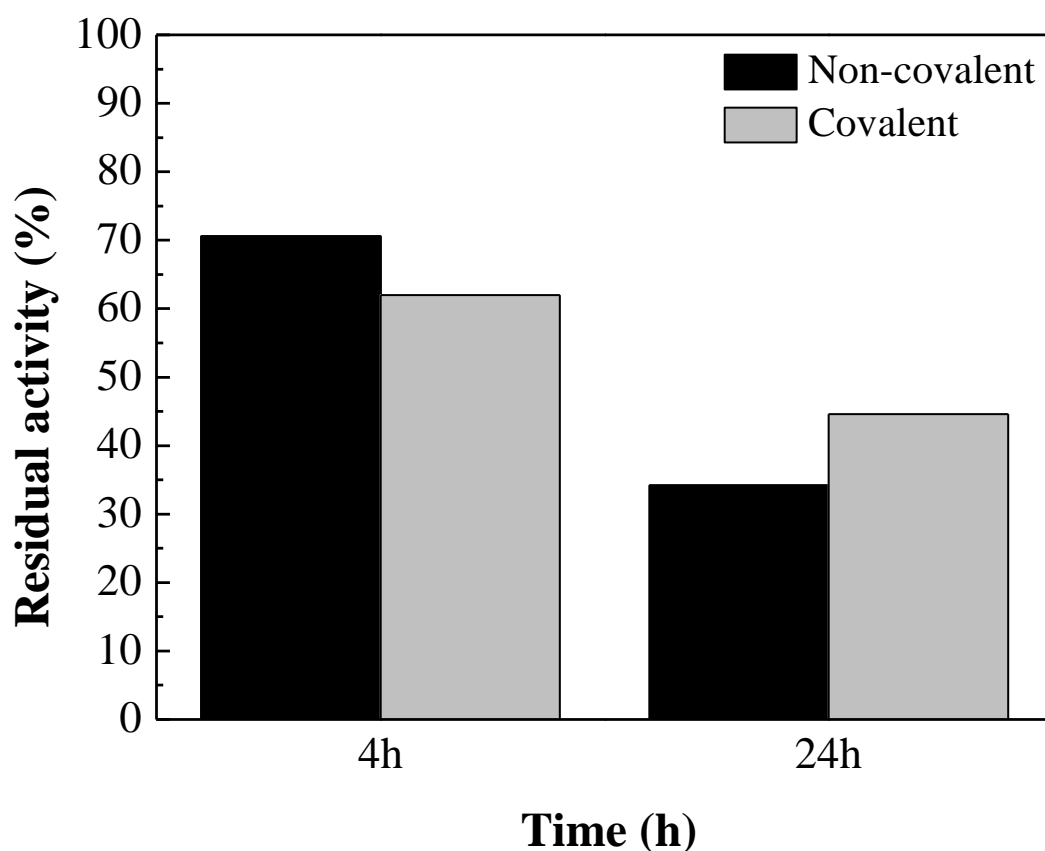


**Σχήμα Δ.21.** Επίδραση του αριθμού των υμενίων (layers) στη δραστικότητα της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c που αναπτύχθηκε μέσω μη ομοιοπολικής ακινητοποίησης (δηλαδή χωρίς χρήση EDC/NHS).

### Δ.8.3 Σταθερότητα της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c

Η σταθερότητα της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c που αποτελούνταν από δέκα στρώματα (layers), που προέκυψε τόσο ομοιοπολικά (χρήση EDC/NHS) όσο και μη ομοιοπολικά, διερευνήθηκε μετά από επώαση έως και 24 ώρες σε phosphate buffer στους 60 °C και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.22. Οι δομές αυτές, κατάφεραν να διατηρήσουν τη δραστικότητά τους μέχρι και 70 % μετά από 4 ώρες επώασης, ενώ η εναπομένουσα δραστικότητά τους παρέμεινε στο 45 % μετά από 24 ώρες, αποδεικνύοντας ότι το GO προστατεύει το κυτόχρωμα c από τη θερμική απενεργοποίηση, καθώς το ελεύθερο κυτόχρωμα c (σε μορφή διαλύματος) έχει αναφερθεί ότι διατηρεί λιγότερο από το 40 % της αρχικής του ταχύτητας μετά από 24 ώρες επώασης στους 60 °C [144]. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του GO και της πρωτεΐνης, είτε κατά τη διάρκεια της μη ομοιοπολικής είτε

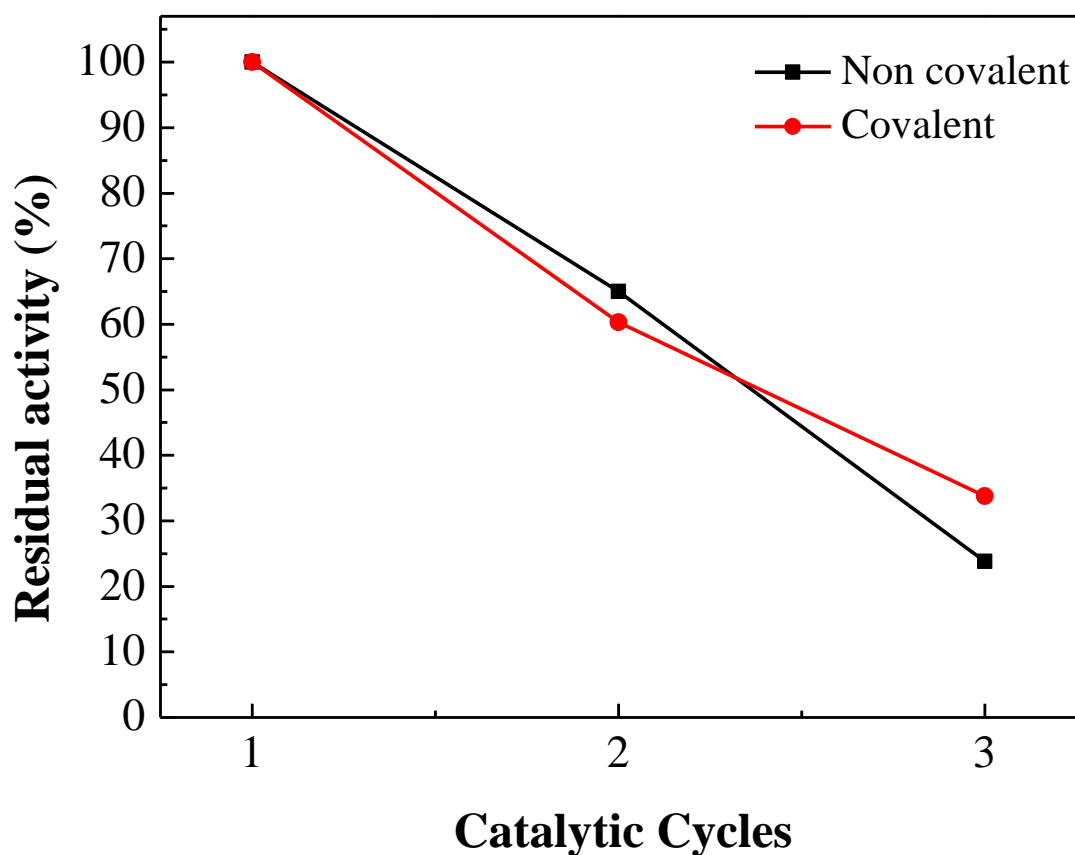
της ομοιοπολικής ακινητοποίησης, επιτρέπει στην πρωτεΐνη να είναι καλύτερα τοποθετημένη και πακεταρισμένη στα υμένια Langmuir, διατηρώντας με αυτόν τον τρόπο τη διαμόρφωσή της και κατ' επέκταση επιτρέποντας μόνο μια μικρή απώλεια της εναπομένουσας δραστηριότητας. Το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες οι οποίες αφορούσαν την ανάπτυξη υβριδικών υμενίων Langmuir ουρεάσης–CNT [145] και λυσοζύμης-φυλλόμορφου αργίλου [146]. Συγκρίνοντας τους δύο τρόπους ακινητοποίησης, όταν το κυτόχρωμα c ακινητοποιήθηκε στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση EDC/NHS (ομοιοπολική ακινητοποίηση), η εναπομένουσα δραστηριότητα διατηρήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό μετά από 24 ώρες επώασης. Η δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών έχει ως αποτέλεσμα μια πιο προσανατολισμένη σύνδεση της πρωτεΐνης, επιτρέποντας στο κυτόχρωμα c να διατηρήσει τη διαμόρφωσή του, η οποία είναι απαραίτητη για τη δράση του [147]. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί ότι το ελεύθερο κυτόχρωμα c διατηρεί λιγότερο από 40 % της αρχικής του ταχύτητας μετά από 24 ώρες επώασης.



**Σχήμα Δ.22.** Σταθερότητα της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c σε phosphate buffer μετά από επώαση τους 60 °C.

#### Δ.8.4 Επαναχρησιμοποίηση της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c

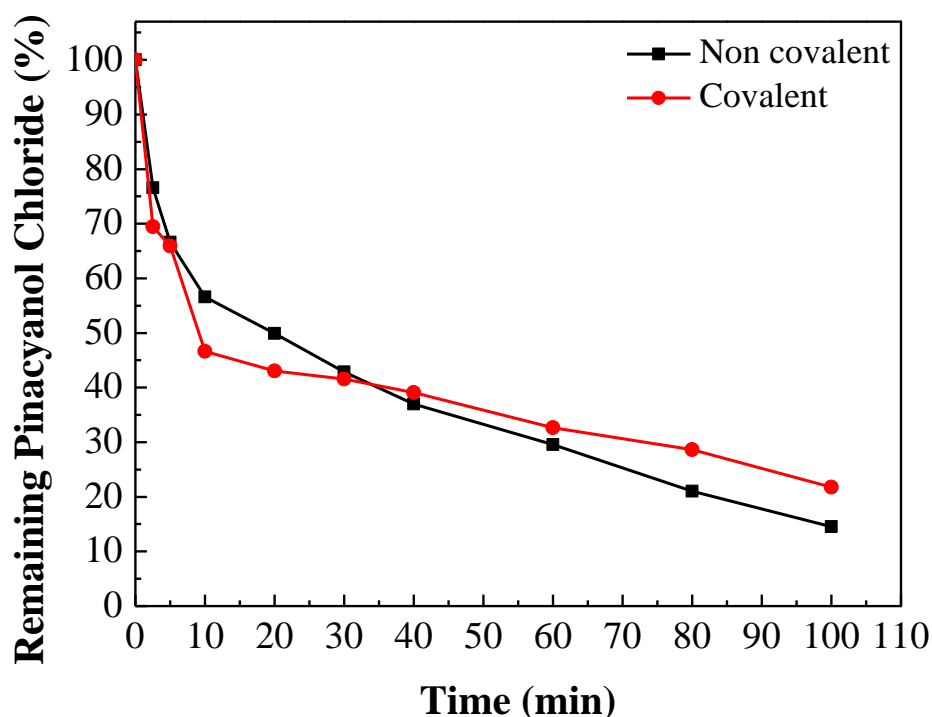
Τα υβριδικά συστήματα που αναπτύχθηκαν τόσο μέσω της ομοιοπολικής ακινητοποίησης όσο και μέσω της μη ομοιοπολικής ακινητοποίησης του κυτοχρώματος c μελετήθηκαν επίσης ως προς την ικανότητα τους να χρησιμοποιούνται σε συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους, μέσω της αντίδρασης οξείδωσης του ABTS. Στο Σχήμα Δ.23 καταδεικνύεται ότι οι υπερδομές στις οποίες τα πρωτεϊνικά μόρια του κυτοχρώματος c είχαν συνδεθεί μη ομοιοπολικά και ομοιοπολικά στην επιφάνεια των νανοφυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου διατήρησαν το 65 και 63 % της αρχικής τους ταχύτητας, αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου αντίδρασης, ενώ μετά από τρεις συνεχόμενους κύκλους η εναπομένουσα δραστηριότητα τους μειώθηκε στο 24 και 34 %, αντίστοιχα. Αυτή η παρατηρούμενη μείωση πιθανώς να οφείλεται στην αποδέσμευση της πρωτεΐνης από τη δομή, ως αποτέλεσμα των εκπλύσεων μεταξύ του κάθε κύκλου.



Σχήμα Δ.23. Επαναχρησιμοποίηση της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c στην αντίδραση οξείδωσης του ABTS.

### Δ.8.5 Αποχρωματισμός (%) του χλωριδίου της πινακυανόλης μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών GO–Cytochrome c

Οι υβριδικές υπερδομές που αναπτύχθηκαν και με τους δύο τρόπους σύνδεσης των πρωτεϊνικών μορίων του κυτοχρώματος c (ομοιοπολικά και μη ομοιοπολικά), χρησιμοποιήθηκαν επίσης στον αποχρωματισμό του χλωριδίου της πινακυανόλης, μιας χρωστικής που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία [148]. Το κυτόχρωμα c δύναται να καταλύσει την αντίδραση αποχρωματισμού της χρωστικής αυτής, παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [149]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα Δ.24 και οι δύο υβριδικές υπερδομές μπορούν να καταλύσουν τον αποχρωματισμό του υποστρώματος. Η απόδοση της αντίδρασης στα 20 λεπτά υπολογίστηκε στο 50 και 57 %, για το μη ομοιοπολικά και ομοιοπολικά ακινητοποιημένο κυτόχρωμα c, αντίστοιχα, ενώ μετά από 100 λεπτά αντίδρασης, η απόδοση έφτασε μέχρι και 86 %. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη διαφορά στη δραστηριότητα των δύο δομών, γεγονός που καταδεικνύει ότι η μέθοδος ακινητοποίησης δεν επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού.



**Σχήμα Δ.24.** Αποχρωματισμός (%) του χλωριδίου της πινακυανόλης των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών GO–Cytochrome c, στις οποίες τα πρωτεϊνικά μόρια του κυτοχρώματος c συνδέονται με ομοιοπολικό (κόκκινη καμπύλη) και με μη ομοιοπολικό τρόπο (μαύρη καμπύλη).



Συνοπτικά, όλα τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι αυτές οι υβριδικές υπερδομές των χαμηλοδιάστατων υμενίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιοκαταλυτικές αντιδράσεις, επιδεικνύοντας σχετικώς υψηλή επίδοση.

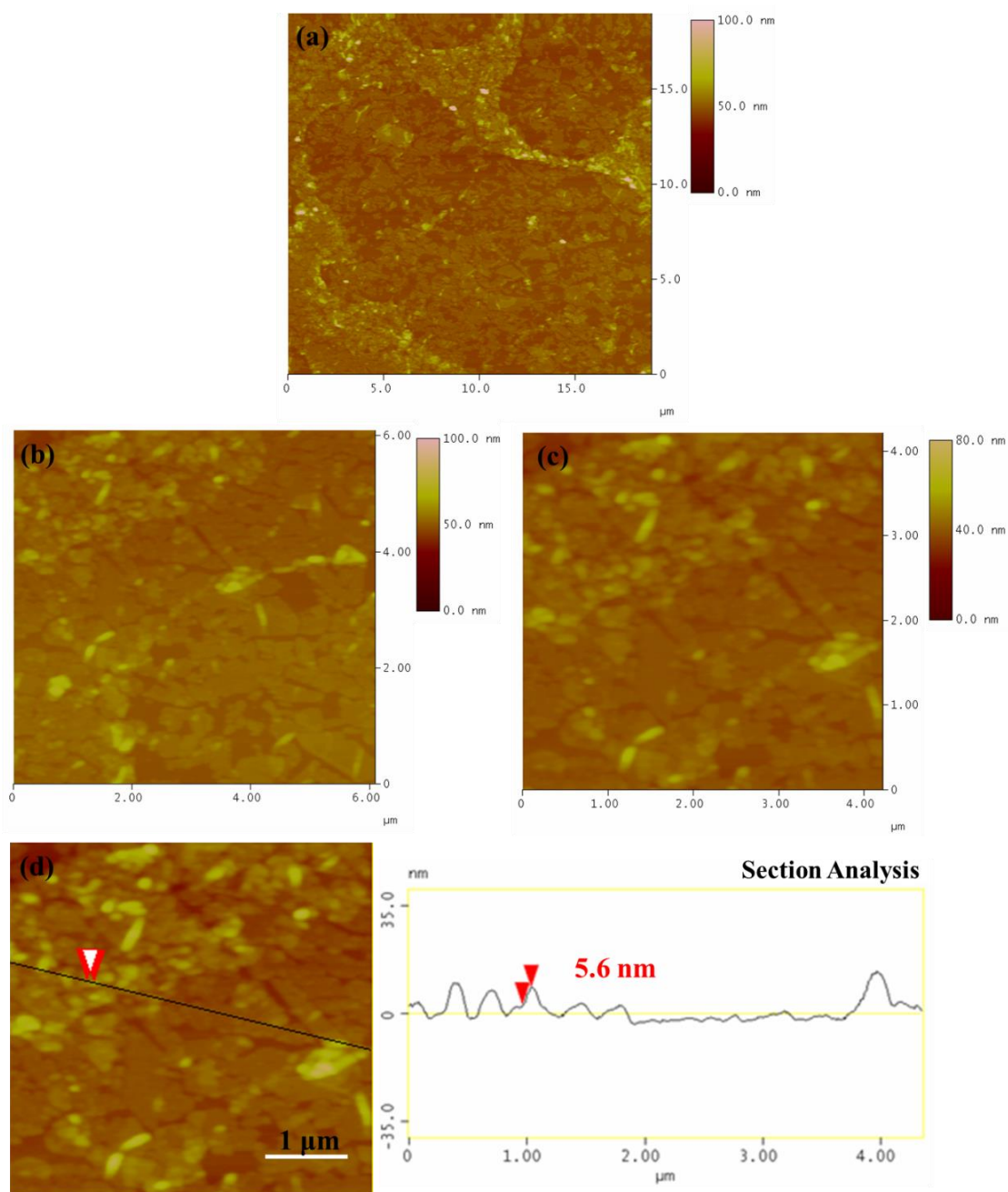
## **Δ.9 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων.**

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των υβριδικών μονοστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών, τα οποία αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται τόσο στη Langmuir – Schaefer εναπόθεση (LS) όσο και στην αυτο-οργάνωση ή αυτοδιάταξη (self-assembly) για τον προσδιορισμό των δομικών τους χαρακτηριστικών. Τα υβριδικά υμένια αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας φυλλόμορφη άργιλο ως μήτρα σε συνδυασμό με μία απλή τασιενεργή ένωση (DODA) παρουσία πρωτεϊνικών μορίων.

### **Δ.9.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των υβριδικών μονομοριακών υμενίων της νανοδομής, DODA–Clay–Cytochrome c.**

Στο σχήμα Δ.25 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υβριδικών υμενίων του συστήματος DODA–Clay–Cytochrome c, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υδρόφοβου υποστρώματος πυριτίου στη συσκευή LB σε σταθερή επιφανειακή τάση  $20 \text{ mN m}^{-1}$  και μετά σε υδατικό διάλυμα του ενζύμου κυτόχρωμα c συγκέντρωσης  $0.2 \text{ mg/ml}$  (στάδιο αυτό-οργάνωσης, self-assembly). Από τις AFM εικόνες ύψους διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα μεγέθη κυμαίνονται μεταξύ 50 και 500 nm. Από τις AFM εικόνες ύψους παρατηρείται ότι σχεδόν όλη η επιφάνεια του υποστρώματος είναι καλυμμένη από φύλλα της άργιλου ενδεικτικό της επιτυχημένης εναπόθεσης μέσω της Langmuir – Schaefer τεχνικής στην επιφανειακή πίεση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Τα εμφανή στίγματα στην επιφάνεια των φύλλων οφείλονται στην παρουσία της πρωτεΐνης, τα οποία έχουν προέλθει από τη συσσωμάτωση ολιγομερών μορίων της πρωτεΐνης στις επιφάνειες των νοφυλλιδίων (Σχήμα Δ.25 b,c). Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρούμε ότι τα μόρια της πρωτεΐνης κυμαίνονται από 5 – 8 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι

η πρωτεΐνη έχει ενσωματωθεί στις επιφάνειες των φύλλων της αργίλου υπό τη μορφή συσσωματωμάτων.



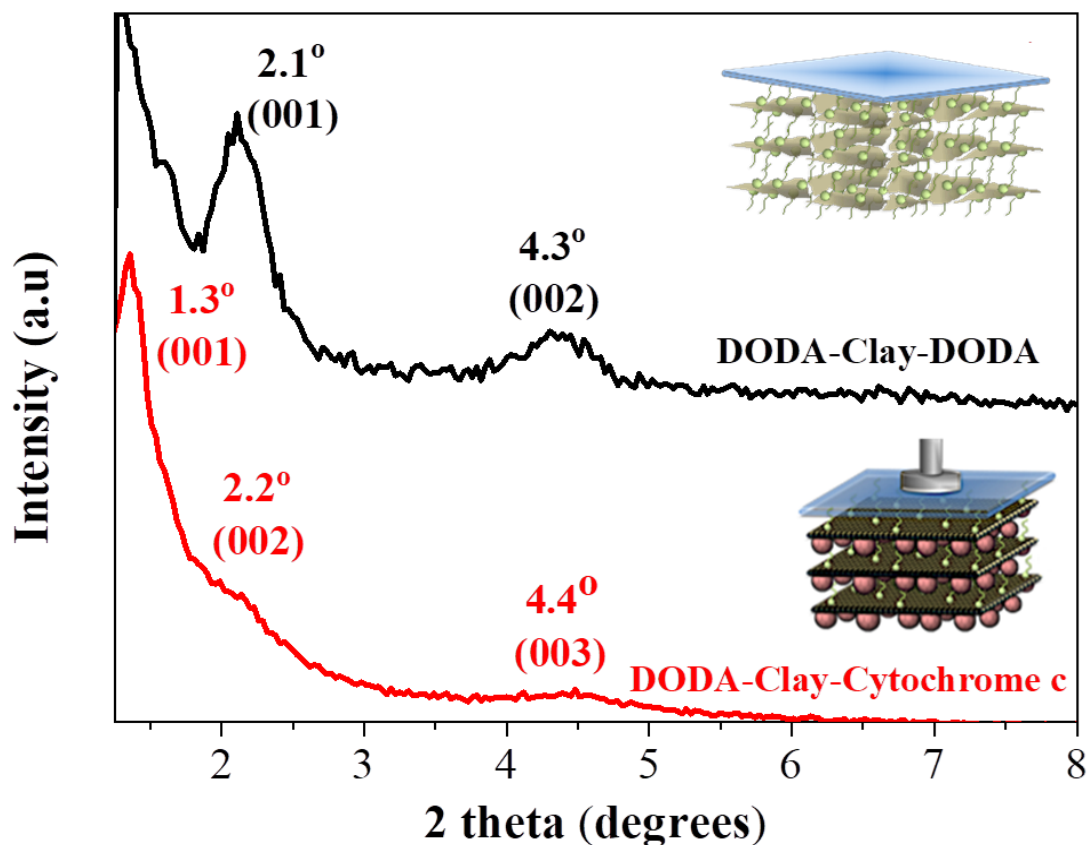
**Σχήμα Δ.25.** AFM εικόνες ύψους (a, b, c) και τοπογραφικού προφίλ (d) του μονοστρωματικού υμενίου DODA-clay-Cytochrome c που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-wafer) στην επιφανειακή πίεση των  $20 \text{ mN m}^{-1}$ .

## **Δ.10 Μελέτη υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών**

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών που αναπτύχθηκαν, χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο η οποία βασίζεται στη Langmuir – Schaefer εναπόθεση (LS) και στην αυτο-οργάνωση (SA), για τον προσδιορισμό των δομικών τους χαρακτηριστικών. Οι υβριδικές πολυστρωματικές υπερδομές δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας πρόδρομα φυλλόμορφα υλικά όπως η *φυλλόμορφη άργιλος* παρουσία απλών τασιενεργών ενώσεων (DODA) καθώς και με *πρωτεϊνικά μόρια* (Cytochrome c).

### **Δ.10.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών DODA–clay–DODA και DODA–Clay–Cytochrome c**

Στο σχήμα Δ.26 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων –X (XRD) των υβριδικών πολυστρωματικού υμενίων DODA–Clay–Cytochrome c και DODA–Clay–DODA με τον ίδιο αριθμό στρωμάτων (layers). Στην περίπτωση του πολυστρωματικού υμενίου DODA–Clay–DODA, διακρίνεται η κύρια ανάκλαση (001), όπως επίσης και η ανάκλαση του πλεγματικού επιπέδου (002). Πιο συγκεκριμένα, η (001) ανάκλαση εμφανίζεται στις  $2.1^\circ$  δίνοντας τιμή ενδοστρωματικής απόστασης ίση με  $d_{001} = 42 \text{ \AA}$  όπως υπολογίστηκε από το νόμο Bragg και γνωρίζοντας το πάχος ενός φύλλου από το οξείδιο του γραφενίου ( $9.6 \text{ \AA}$ ) μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου  $L = 42 - 9.6 = 32.4 \text{ \AA}$ . Όσον αφορά το υβριδικό πολυστρωματικό υμένιο DODA–clay–Cytochrome c, η (001) ανάκλαση μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες. Πιο συγκεκριμένα η (001) ανάκλαση διακρίνεται στις  $2\theta = 1.3^\circ$  και σύμφωνα με το νόμο Bragg δίνει απόσταση  $d_{001} = 67 \text{ \AA}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε μία απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου  $\Delta = 67 - 9.6 = 57.4 \text{ \AA}$ , γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία μορίων της πρωτεΐνης ανάμεσα από τα νανοφυλλίδια της αργίλου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή του ενδοστρωματικού χώρου είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν αναφερθεί, δείγμα της πλήρους αποφυλλοποίησης της αργίλου όπως επίσης και της διευθέτησης των τασιενεργών ενώσεων υπό μεγάλες γωνίες (σχεδόν κάθετα με αποτέλεσμα το άνοιγμα και ταυτόχρονα τη χωροθέτηση των φύλλων σε μεγάλες αποστάσεις).

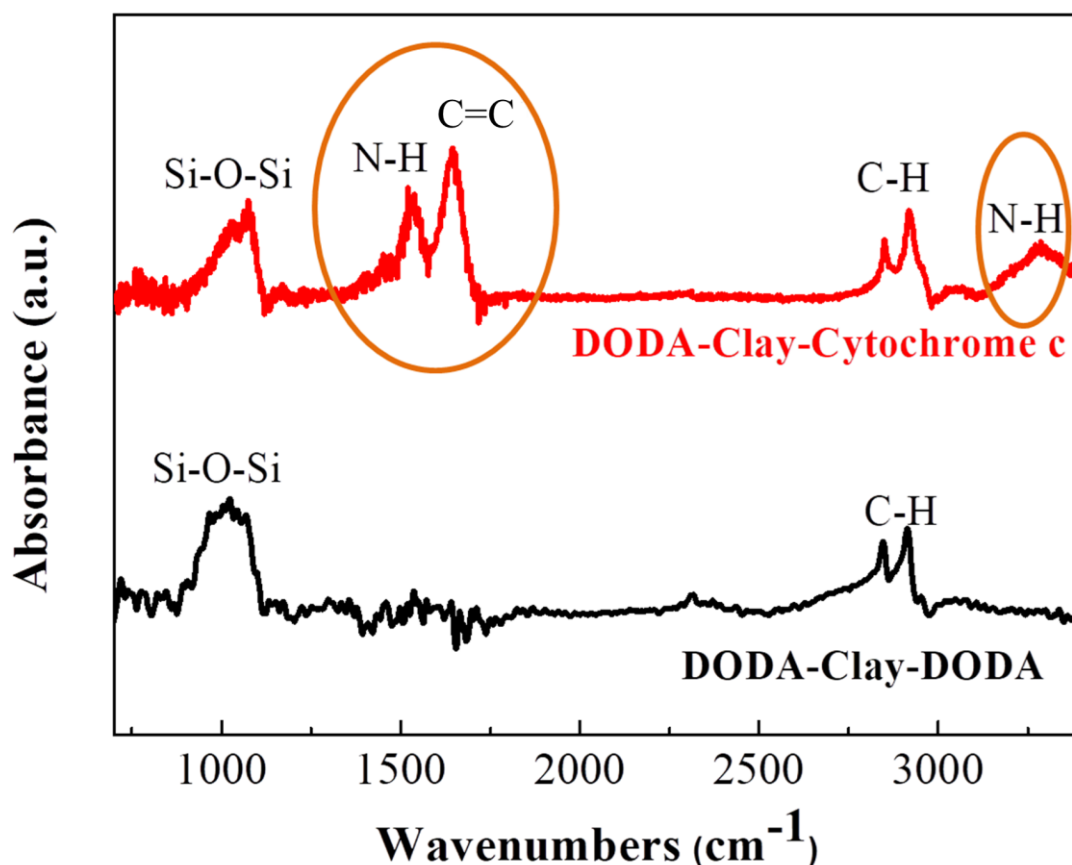


**Σχήμα Δ.26.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων  $X$  (XRD) των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων DODA-Clay-Cytochrome c (40 στρώματα) σε σύγκριση με το σύστημα DODA-Clay-DODA (40 στρώματα). Επίσης απεικονίζονται οι διευθετήσεις των αντίστοιχων πολυστρωματικών υβριδικών υμενίων.

#### **Δ.10.2 Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών, DODA-clay-DODA και DODA-Clay-Cytochrome c**

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα Δ.27) παρουσιάζονται τα φάσματα (ATR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών DODA-Clay-Cytochrome c και DODA-Clay-DODA (ως συγκριτικό). Η παρουσία των πρωτεϊνικών μορίων στην πολυστρωματική υπερδομή επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του αμιδικού δεσμού στα  $1521$  και  $1643\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και έκτασης των δεσμών N-H και C=C, αντίστοιχα. Επίσης,

διακρίνεται η δόνηση έκτασης του δεσμού N–H, στα  $3287\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης, και στα δύο φάσματα εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή στα  $1100\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στη δόνηση έκτασης του δεσμού Si–O–Si, εξαιτίας της παρουσίας της φυλλόμορφης αργίλου και στις δύο νανοδομές, καθώς και η παρουσία των δονήσεων έκτασης του δεσμού C–H λόγω της τασιενεργής ένωσης.



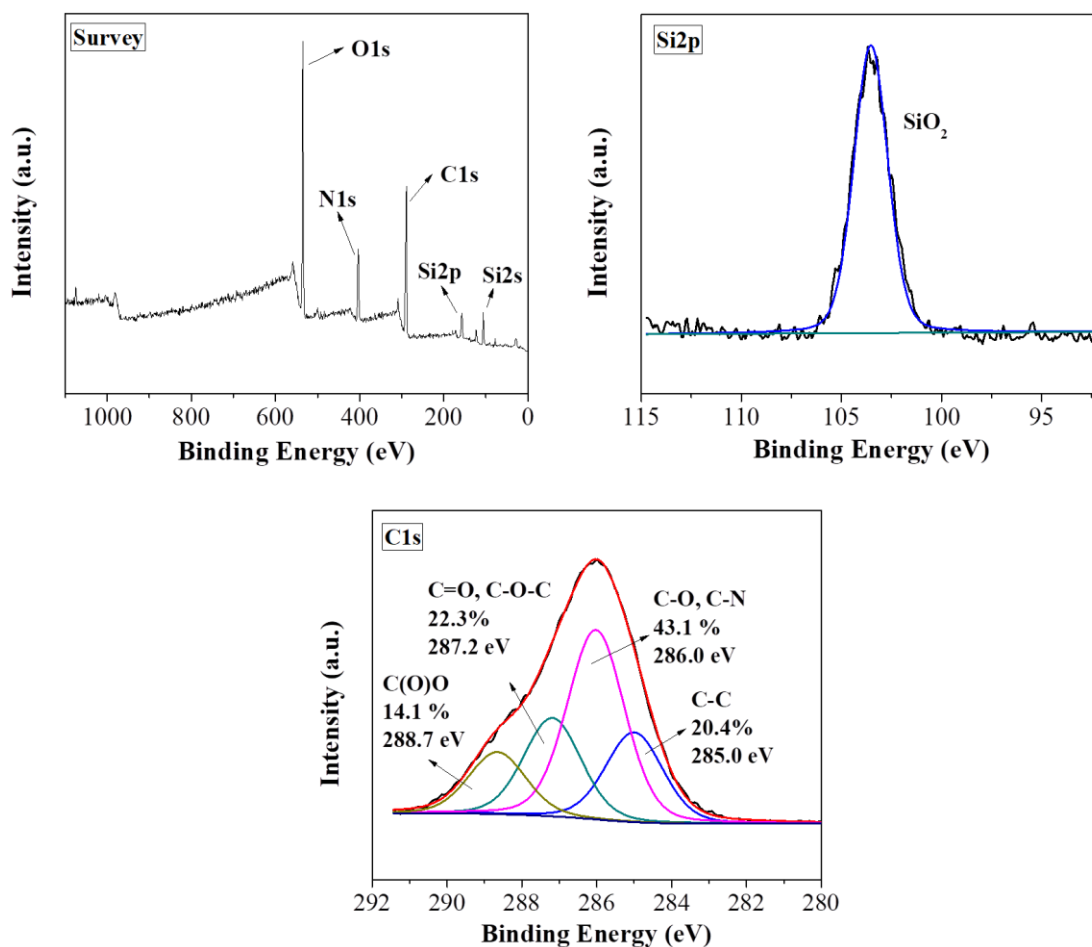
**Σχήμα Δ.27.** Φάσματα ATR των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων DODA–Clay–DODA (μαύρη γραμμή) και DODA–Clay–Cytochrome c (κόκκινη γραμμή) με τον ίδιο αριθμό στρωμάτων.

### **Δ.10.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–Cytochrome c**

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα Δ.28) παρουσιάζονται το φάσμα XPS της επιφάνειας καθώς και τα φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s και Si2p της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–Cytochrome c, προκειμένου να

επιβεβαιωθεί η παρουσία των πρωτεϊνικών μορίων του κυτοχρώματος c. Από το φάσμα της επιφάνειας (survey) του δείγματος παρατηρούνται οι κορυφές του άνθρακα, του οξυγόνου, του αζώτου και του πυριτίου (Σχήμα Δ.28, επάνω αριστερά). Η παρουσία της φυλλόμορφης αργίλου επιβεβαιώνεται από το Si2p φάσμα υψηλής ευκρίνειας (Σχήμα Δ.28 επάνω δεξιά) από την παρουσία του SiO<sub>2</sub> [150].

Η κορυφή του άνθρακα επιμερίζεται σε τέσσερις (4) συνιστώσες. Πιο συγκεκριμένα, στο C1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας διακρίνεται η κορυφή στη δεσμική ενέργεια των 285 eV, η οποία οφείλεται στην παρουσία των δεσμών C–C (20.4 %), ενώ η κορυφή στα 286 eV (43.1 %) οφείλεται στους δεσμούς C–N και C–O της πρωτεΐνης. Αντίστοιχα, η κορυφή, η οποία διαφαίνεται στη δεσμική ενέργεια των 287.2 eV (22.3 %) οφείλεται στους δεσμούς C=O και C–O–C οι οποίοι εμπεριέχονται στη χημική δομή των πρωτεϊνικών μορίων, ενώ η κορυφή στη δεσμική ενέργεια των 288.7 eV (14.1 %) αποδίδεται στην παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων στο μόριο του κυτοχρώματος c. Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα μόρια του κυτοχρώματος c βρίσκονται προσαρτημένα στις επιφάνειες των νανοφυλλιδίων της φυλλόμορφης αργίλου με ηλεκτροστατικό τρόπο (απουσία αμιδικού δεσμού) [150-152].



**Σχήμα Δ.28.** Φάσμα XPS της επιφάνειας (επάνω αριστερά), Si2p φάσμα υψηλής ευκρίνειας (επάνω δεξιά) και C1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας (κάτω) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–Cytochrome c.

## Δ.11 Μελέτη δομικών χαρακτηριστικών του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας

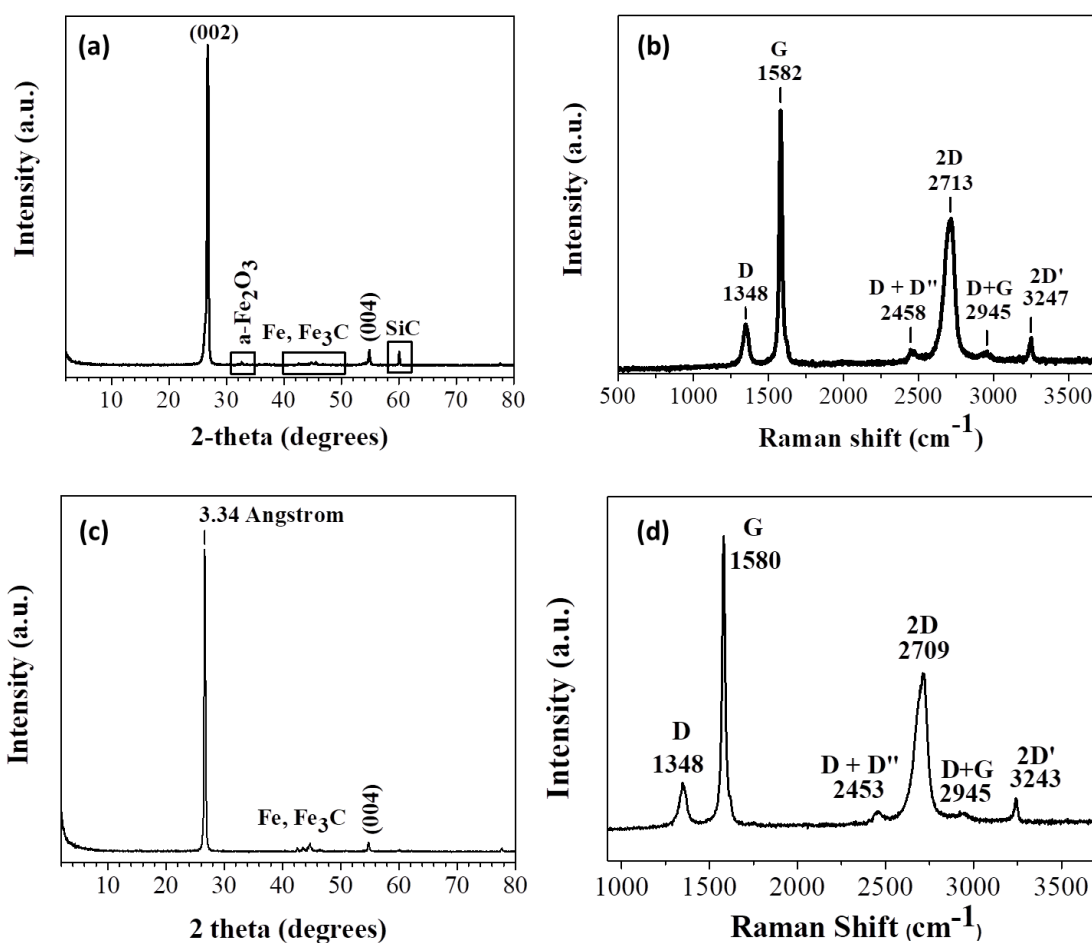
### Δ.11.1 Περίθλαση ακτίνων –X (XRD) και φασματοσκοπία μ–Raman

Στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων –X του γραφίτη (Σχήμα Δ.29) παρατηρείται μια έντονη κορυφή, η οποία αποδίδεται στη (002) ανάκλαση του γραφίτη, επιβεβαιώνοντας τον πολύ υψηλό βαθμό γραφίτοποίησης [153]. Ο ενδοστρωματικός χώρος της συγκεκριμένης ανάκλασης, μέσω της εξίσωσης Bragg, υπολογίζεται σε 3.33 Å, τιμή, η οποία είναι πολύ κοντά σε αυτό του εμπορικού συνθετικού γραφίτη (3.34Å) (Alfa Aesar, 7-10 μm, 99%, Lot: R22A019). Εκτός από τη συγκεκριμένη κορυφή, παρατηρείται, επίσης το (004) επίπεδο του γραφίτη [153]. Επίσης, διακρίνονται κάποιες πολύ αδύναμες ανακλάσεις μεταξύ 30 ° και 50 °, οι οποίες

αποδίδονται σε προσμίξεις σιδήρου ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Fe<sub>3</sub>C), οι οποίες προσδίδουν μαγνητικό χαρακτήρα στο προϊόν, ενώ η κορυφή κοντά στις 60° αποδίδεται στο καρβίδιο του πυριτίου (SiC). Τέτοιες επιμολύνσεις είναι πολύ συχνές σε άνθρακες που παρασκευάζονται από CaC<sub>2</sub> και πρακτικά προέρχονται από το ανθρακασβέστιο [154, 155]. Επίσης, είναι πιθανό ότι οι προσμίξεις του σιδήρου μπορούν να δράσουν καταλυτικά στο σχηματισμό γραφίτη [156]. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο συνθετικός γραφίτης παρουσιάζει υψηλότερη κρυσταλλικότητα ακτίνων -X από άλλους συνθετικούς γραφίτες που παρουσιάστηκαν πρόσφατα στη βιβλιογραφία [157].

Ο συνθετικός γραφίτης είναι ανενεργός στο IR αλλά ενεργός στο Raman [158, 159]. Το φάσμα Raman (Σχήμα Δ.29b) εμφανίζει δύο ισχυρές ζώνες στα 1582 cm<sup>-1</sup> (G: sp<sup>2</sup> carbon) και 2713 cm<sup>-1</sup> (2D), καθώς και ασθενέστερες ζώνες στα 1348 cm<sup>-1</sup> (D: sp<sup>3</sup> carbon), 2458 cm<sup>-1</sup> (D+D'), 2945 cm<sup>-1</sup> (D+G) και 3247 cm<sup>-1</sup> (2D'). Οι θέσεις των ταινιών 2D και G αντίστοιχα μαζί με τον λόγο έντασης συσχετίζονται και βρίσκονται σε συμφωνία με τον πολυστρωματικό χαρακτήρα του γραφίτη. Από την άλλη πλευρά, η συμμετρική 2D ταινία (π.χ., απουσία οποιουδήποτε ώμου στην αριστερή πλευρά της ταινίας) υποδηλώνει πιθανώς την πρόσθετη παρουσία νανοφυλλιδίων γραφενίου, το οποίο προέρχεται από την ταυτόχρονη όξινη υδρόλυση του CaC<sub>2</sub> [160]. Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο λόγος έντασης I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> του συνθετικού γραφίτη βρέθηκε ίσος με 0.15, δηλαδή μέσα στο εύρος 0.1 – 0.2, το οποίο αναμένεται για κρυσταλλικό γραφίτη. Επιπλέον, το FWHM της έντονης κορυφής G ήταν 20 cm<sup>-1</sup>, υποδεικνύοντας έτσι επιπλέον το σχηματισμό γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας. Αλλά το πιο σημαντικό, το φάσμα Raman του δείγματος θυμίζει αρκετά τον εμπορικό συνθετικό γραφίτη (Alfa Aesar, 7 – 10 μm, 99%, Lot: R22A019) που παρουσιάζεται στο Σχήμα Δ.29d. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι εντυπωσιακά ανώτερα από αυτά που παρουσιάζονται αλλού για το συνθετικό γραφίτη [161].



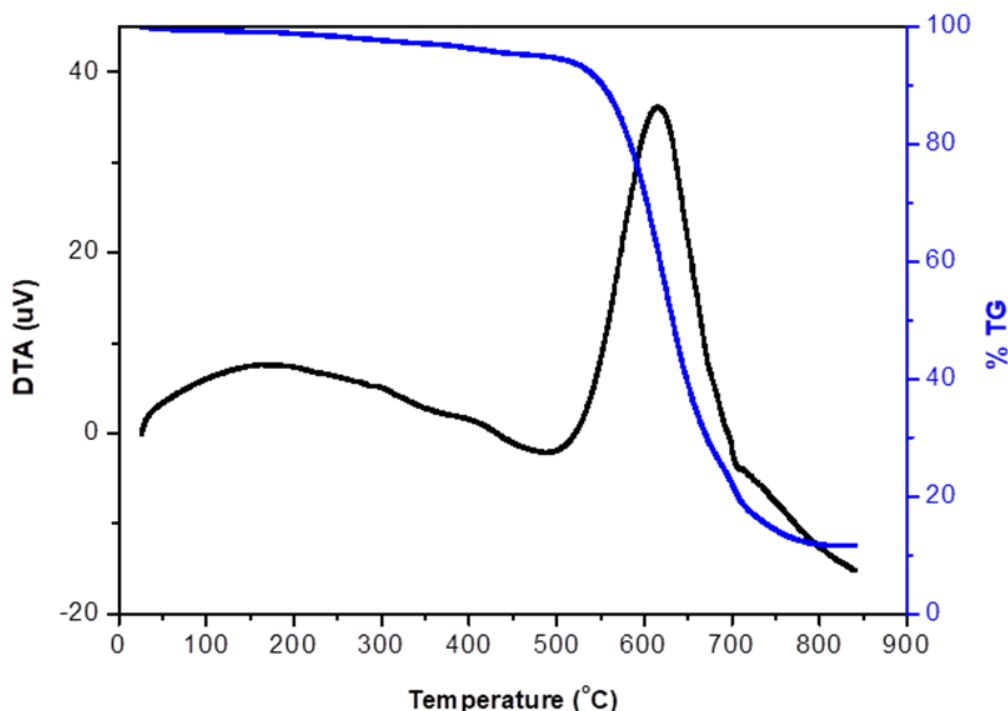


**Σχήμα Δ.29** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων  $-X$  (XRD) και φάσματα Raman του παραγόμενου γραφίτη (a,b), σε σύγκριση με τον εμπορικά διαθέσιμο συνθετικό γραφίτη (Alfa Aesar, median 7 – 10 micron, 99%, Lot: R22A019), (c,d).

### Δ.11.2 Θερμική ανάλυση (DTA–TGA)

Με βάση τη θερμική ανάλυση (DTA–TGA) (Σχήμα Δ.30), παρατηρείται μία έντονη εξώθερμη κορυφή στη θερμοκρασία των 625 °C, η οποία οφείλεται στη θερμική αποσύνθεση του πλέγματος του γραφίτη και που συνοδεύεται από μία απώλεια βάρους άνω του 85 % . Το παραμένον βάρος του γραφίτη μετά την πλήρη καύση του ανέρχεται σε 12 % της σύνθεσης του δείγματος και οφείλεται σε παραπροϊόντα κατά το στάδιο της σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, ειδικά, τα υπολείμματα σιδήρου είναι πολύ συχνά στο συνθετικό γραφίτη [162]. Ωστόσο, οι μεταλλικές προσμίξεις είναι μερικές φορές πλεονεκτικές στην ηλεκτροανάλυση, δεδομένου ότι παρέχουν σημαντικά μεγαλύτερα βολταμετρικά ρεύματα και

ενισχύουν την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα [163, 164]. Τέλος, το στερεό είχε τη λαμπερή γκριζα εμφάνιση γραφίτη (βλ. Σχήμα Γ.9).

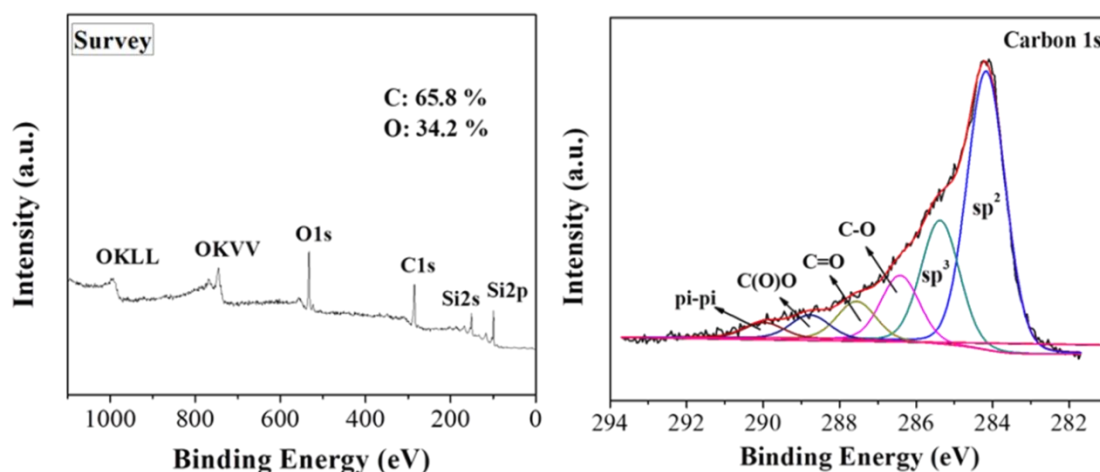


**Σχήμα Δ.30.** Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (DTA–TGA) του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας.

### Δ.11.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X

Από τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS) και πιο συγκεκριμένα από το φάσμα επιφάνειας (survey) του δείγματος παρατηρούνται κορυφές άνθρακα και οξυγόνου σε ποσοστά 65.8 % και 34.2 %, αντίστοιχα (Σχήμα Δ.31). Αυτές οι τιμές αντικατοπτρίζουν την επιφανειακή ατομική σύνθεση των παχιών πλακών και όχι τη συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα του δείγματος, οι οποίες αναμένεται να είναι ακόμη υψηλότερες στο bulk υλικό. Το φάσμα υψηλής ανάλυσης C1s (Σχήμα Δ.31, δεξιά) είναι χαρακτηριστικό του επιφανειακού οξειδωμένου γραφίτη. Η οξείδωση είναι αναμενόμενη στο δείγμα λόγω της σύνθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι πιο έντονες κορυφές στα 284.2 eV και τα 285.4 eV αποδίδονται στα άτομα άνθρακα επιφάνειας  $sp^2$  και  $sp^3$ , με το κυρίαρχο συστατικό να είναι ο άνθρακας  $sp^2$ . Η κορυφή που βρίσκεται στα 286.4 eV οφείλεται στις ομάδες C–O, ενώ η επόμενη με υψηλότερη ενέργεια σύνδεσης στα 287.6 eV αποδίδεται σε

άτομα ανθράκων οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με οξυγόνο με τη μορφή C=O. Οι καρβοξυλικές ομάδες παρατηρούνται στα 288.8 eV, ενώ μια ασθενής κορυφή σε πολύ υψηλές ενέργειες σύνδεσης (290.0 eV) μπορεί να αποδοθεί σε π-π\* μεταβάσεις. [165]



**Σχήμα Δ.31.** Φάσμα XPS της επιφάνειας (αριστερά) και C1s φάσμα υψηλής ανάλυσης του συνθετικού γραφίτη (δεξιά).

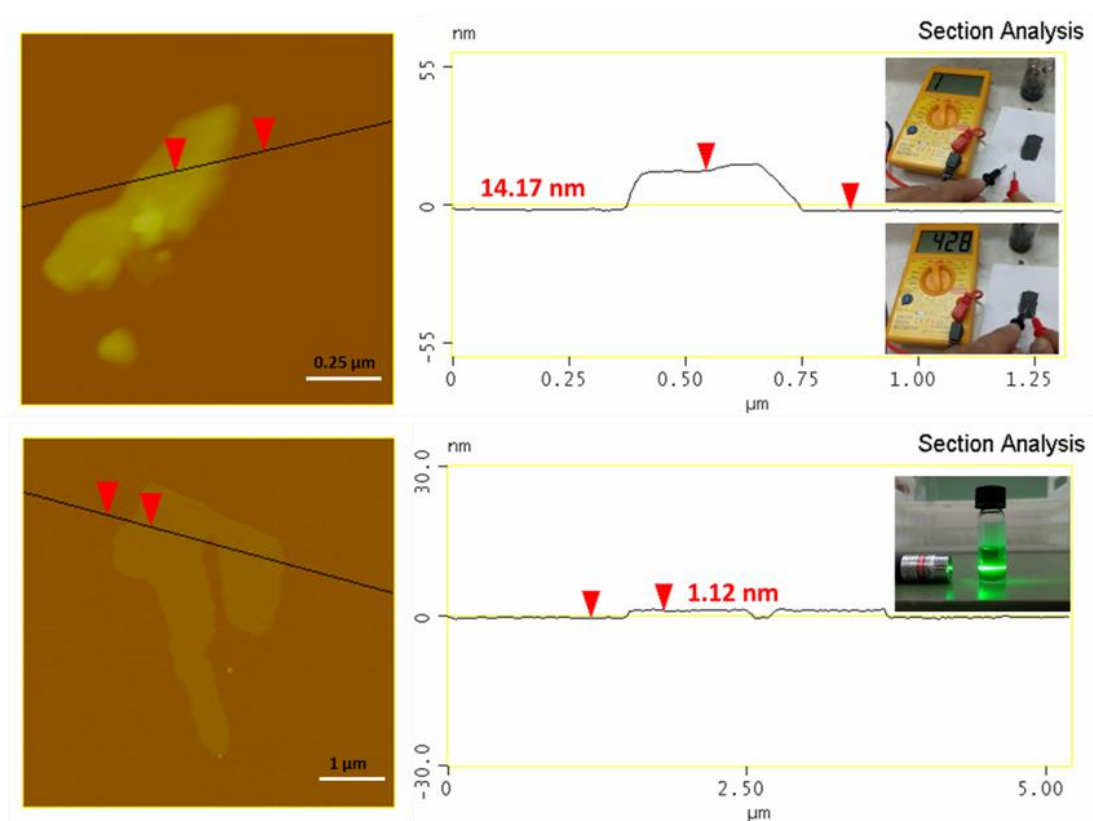
#### Δ.11.4 Μορφολογικά χαρακτηριστικά του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας

Στο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας και του παραγόμενου γραφενίου μέσω της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Επίσης, μέσω των AFM εικόνων ύψους και τοπογραφικού προφίλ πραγματοποιήθηκε και στατιστική κατανομή-ανάλυση του πάχους και των πλευρικών διαστάσεων και στις δύο περιπτώσεις των υλικών.

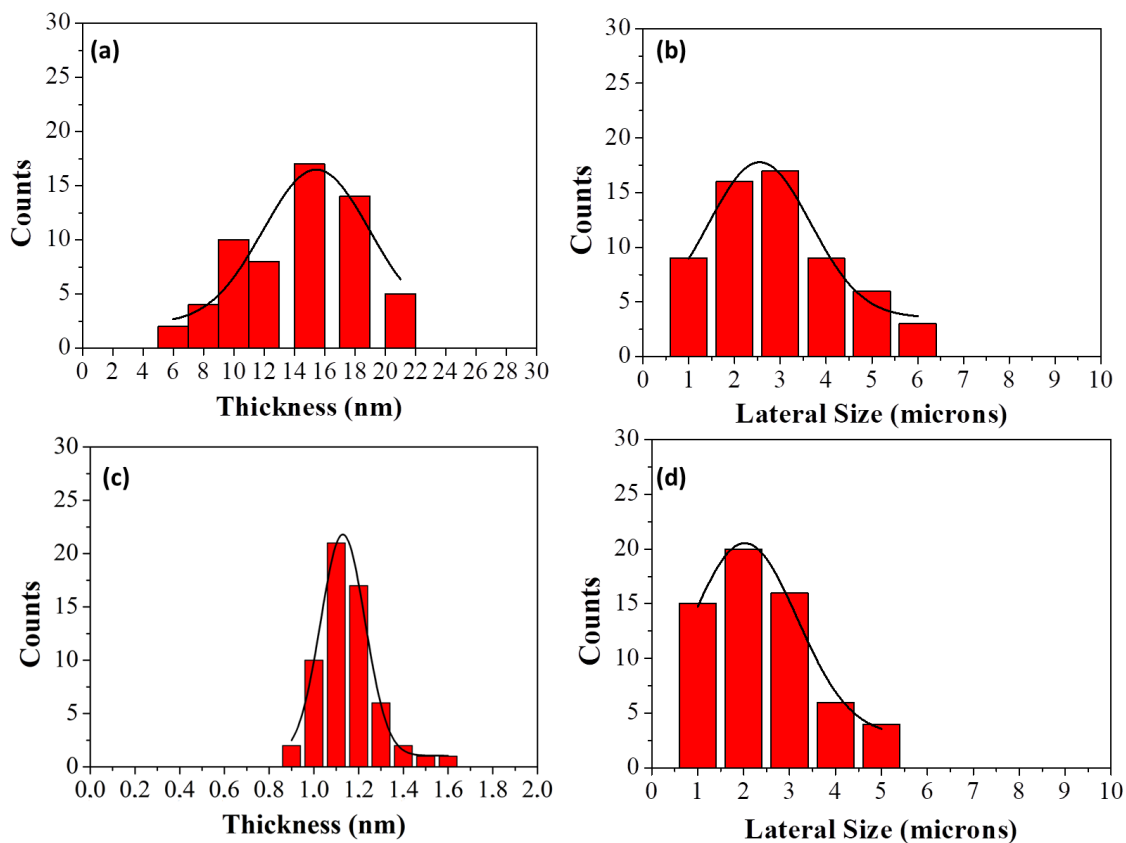
##### Δ.11.4.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Η μελέτη AFM (Σχήμα Δ.32) του συνθετικού γραφίτη αποκάλυψε το σχηματισμό πολυστρωματικών πλακιδίων γραφίτη με πάχος μεταξύ 14 – 20 nm και πλευρικών διαστάσεων στην περιοχή των 2-5 μm. Το πάχος των πλακιδίων υπερβαίνει την τιμή των 5 – 10 nm, καταδεικνύοντας έτσι γραφίτη πολλαπλών στρώσεων (multilayer graphite). Σύμφωνα με το AFM, το κολλοειδές αιώρημα γραφενίου που προέκυψε από την αποφυλλοποίηση του γραφίτη σε DMF [111] περιείχε μονοατομικά φύλλα

πάχους 1 – 1.3 nm (Σχήμα Δ.33, c,d). Αυτές οι τιμές είναι ενδεικτικές του γραφενίου (ISO:ISO/TS 80004-13:2017) [166]. Επιπλέον, διενεργήθηκε μια στατιστική κατανομή-ανάλυση του πάχους από τις εικόνες που ελήφθησαν από τις AFM εικόνες του γραφίτη και του παραγόμενου γραφενίου. Ο πληθυσμός των φύλλων που μελετήθηκε και στις δύο περιπτώσεις ήταν 60 νανοφυλλίδια.



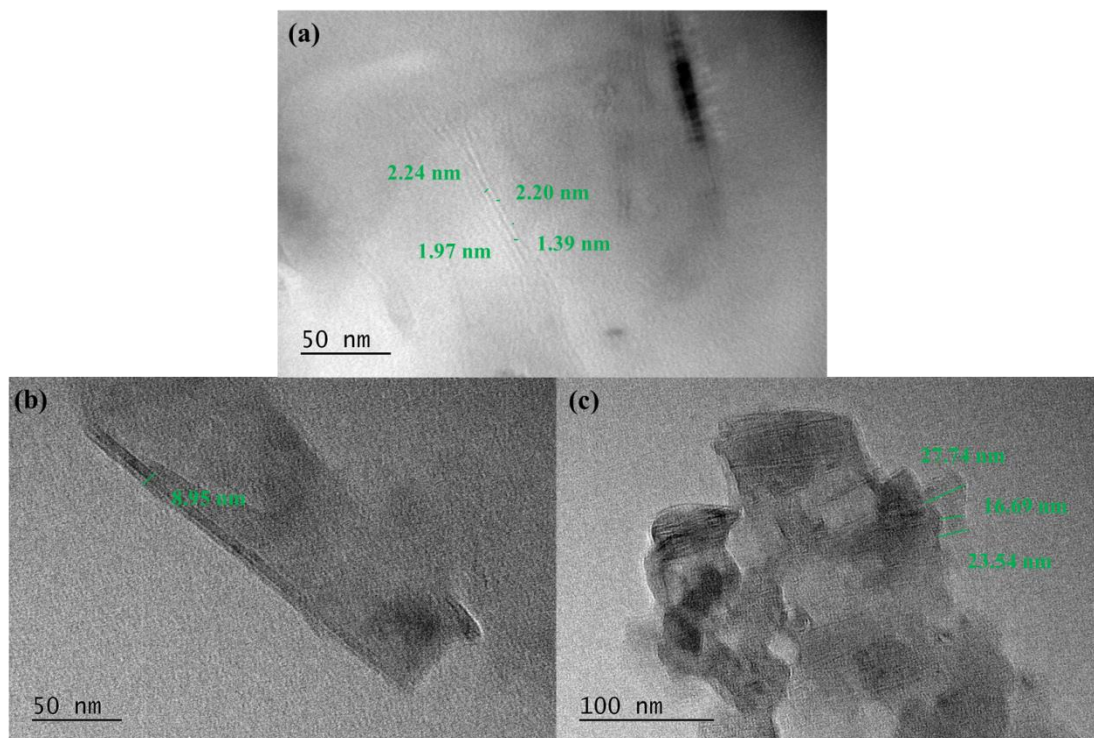
**Σχήμα Δ.32.** Εικόνες τοπογραφικού προφίλ AFM του συνθετικού γραφίτη (πάνω) και παραγόμενου γραφενίου (κάτω μέρος). Το επάνω ένθετο δείχνει το αγώγιμο μελάνι από υδρύαλο και συνθετικό γραφίτη. Το μελάνι εφαρμόζεται σε ένα κομμάτι χαρτί χρησιμοποιώντας ένα μικρό πινέλο, αφήνοντας ένα εύκαμπτο αγώγιμο ίχνος μετά το στέγνωμα (να σημειωθεί πως το ίδιο το χαρτί είναι μονωτής). Το κάτω ένθετο δείχνει την κolloειδή διασπορά του γραφενίου σε DMF εμφανίζοντας ισχυρή σκέδαση Tyndall.



**Σχήμα Δ.33.** Στατιστική ανάλυση AFM του γραφίτη (εικόνες a και b) και του γραφενίου (c και d εικόνες) για 60 τυχαία επιλεγμένα νανοφυλλίδια.

#### Δ.11.4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δύο προαναφερθέντων νανοδομών μελετήθηκε και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης/διαπερατότητας (TEM), η οποία επιβεβαίωσε τη μικροσκοπία AFM. Από τις εικόνες TEM αποδεικνύεται η ανάπτυξη μονοατομικών φύλλων γραφενίου (Σχήμα Δ.34, a,b) και πολυστρωματικών πλακιδίων γραφίτη (Σχήμα Δ.34, c,d)



**Σχήμα Δ.34.** Εικόνες TEM του παραγόμενου γραφενίου (a) και του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας (b, c).

## Δ.12 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των υπερβολικών ζευγών στα οποία χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το ατμίζον νιτρικό οξύ, 100% HNO<sub>3</sub>

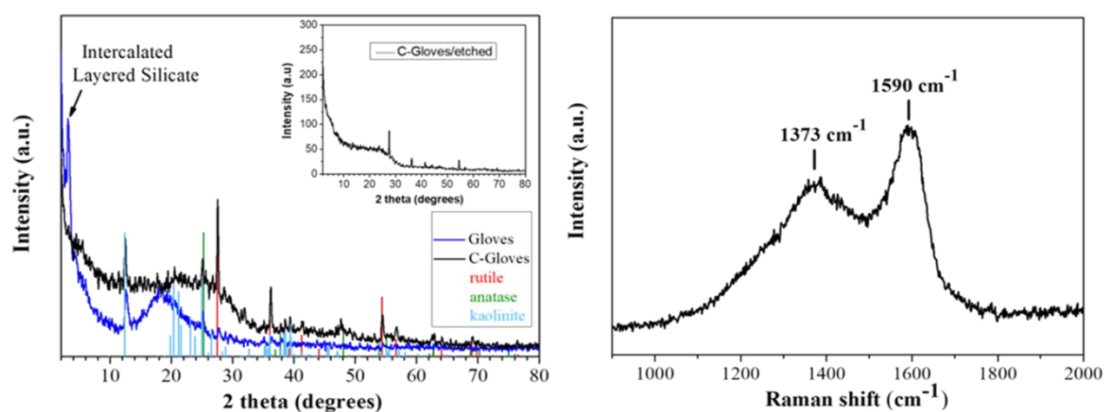
Στο παρακάτω κεφάλαιο παρατίθενται το σύνολο των τεχνικών χαρακτηρισμού που αφορούν τόσο τα δομικά όσο και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν από τις υπερβολικές αντιδράσεις, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το ατμίζον νιτρικό οξύ ως οξειδωτικό μέσο.

### Δ.12.1 Υπερβολικό ζεύγος γαντιών νιτριλίου / 100% HNO<sub>3</sub>

#### Δ.12.1.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) της λεπτόκοκκης σκόνης που προέκυψε από την υπερβολική ανάφλεξη των γαντιών νιτριλίου με HNO<sub>3</sub> (C-GLOVE) παρουσίασε μια πολύ ευρεία ανάκλαση με τιμή  $d_{002} = 3.7 - 4.1 \text{ \AA}$ , όπως υπολογίστηκε από το νόμο Bragg (Σχήμα Δ.35, αριστερά). Αυτή η τιμή είναι

υψηλότερη από την ενδοστρωματική απόσταση του κρυσταλλικού γραφίτη ( $3.34 \text{ \AA}$ ) γεγονός, το οποίο σηματοδοτεί το σχηματισμό άμορφου άνθρακα [167]. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι το C-GLOVE περιείχε επίσης πολλές άλλες ανόργανες φάσεις, οι οποίες προέρχονταν από το γάντι νιτριλίου. Από το διάγραμμα XRD υποδηλώνεται η παρουσία αργίλου και τιτανίας, τα οποία και χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά μέσα, με το τελευταίο να προστίθεται στο γάντι για μηχανική ενίσχυση και προστασία από θερμική διάσπαση ή φωτοδιάσπαση [168, 169]. Το τιτάνιο ανιχνεύθηκε επίσης ποιοτικά στο γάντι και με ανάλυση φθορισμού ακτίνων -X (XRF). Ομοίως, με το XRD, η φασματοσκοπία Raman επεσήμανε επίσης το σχηματισμό άμορφου άνθρακα [167], δείχνοντας τις χαρακτηριστικές ευρείες ταινίες D ( $1373 \text{ cm}^{-1}$ ) και G ( $1590 \text{ cm}^{-1}$ ) με έναν σχετικά υψηλό λόγο εντάσεων  $I_D / I_G = 0.7$  [170] (Σχήμα Δ.35, δεξιά).

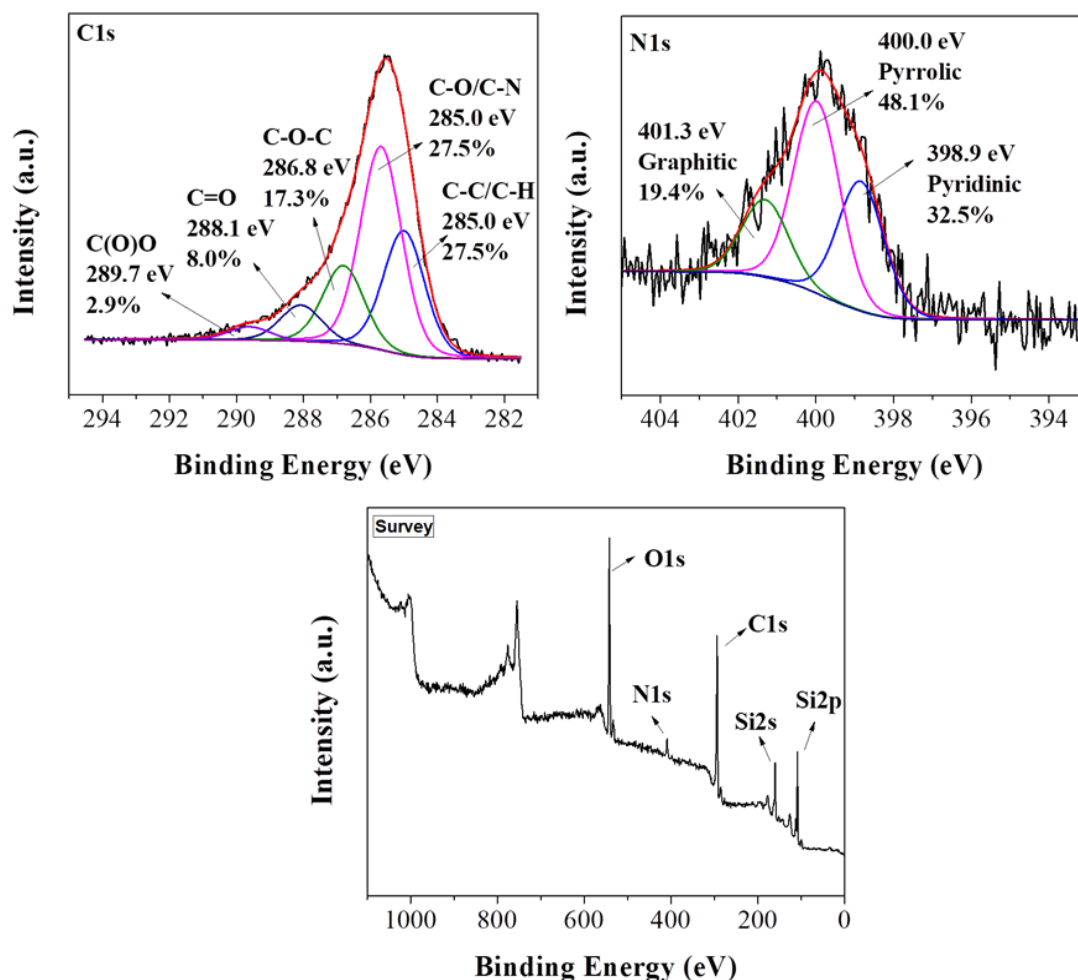


**Σχήμα Δ.35.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) (πάνω) και φάσμα Raman (κάτω μέρος) του C-GLOVE. Το XRD του γαντιού νιτριλίου παρουσιάζεται επίσης για σύγκριση (μπλε γραμμή). Το διάγραμμα XRD του C-GLOVE ύστερα από χημική κατεργασία με HF 48% παρατίθεται ως ένθετο.

#### Δ.12.1.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X (XPS)

Τα επιφανειακά φάσματα XPS του C-GLOVE (Σχήμα Δ.36, κάτω) απέδειξαν την παρουσία ατόμων C, O και N στο δείγμα (οι παρατηρούμενες κορυφές Si οφείλονται στο υπόστρωμα Si που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις). Επίσης, από τα φάσματα XPS υψηλής ευκρίνειας C1s παρατηρήθηκαν οι διαφορετικοί τύποι χημικών δεσμών άνθρακα (C-O, C=O, C-O-C, C-N, C-C) που σχηματίζονται, οι οποίοι παρατίθενται μαζί με τα ποσοστά τους (Σχήμα Δ.36, αριστερά). Επιπρόσθετα, από τα φάσματα υψηλής ανάλυσης N1s, παρατηρήθηκε η παρουσία αζώτου και πιο συγκεκριμένα

βρέθηκαν διάφορα είδη πυριδινικού, πυρρολικού και γραφιτικού αζώτου (Σχήμα Δ.36, δεξιά) [73]. Ο λόγος C/N υπολογίστηκε σε C/N = 15.2.

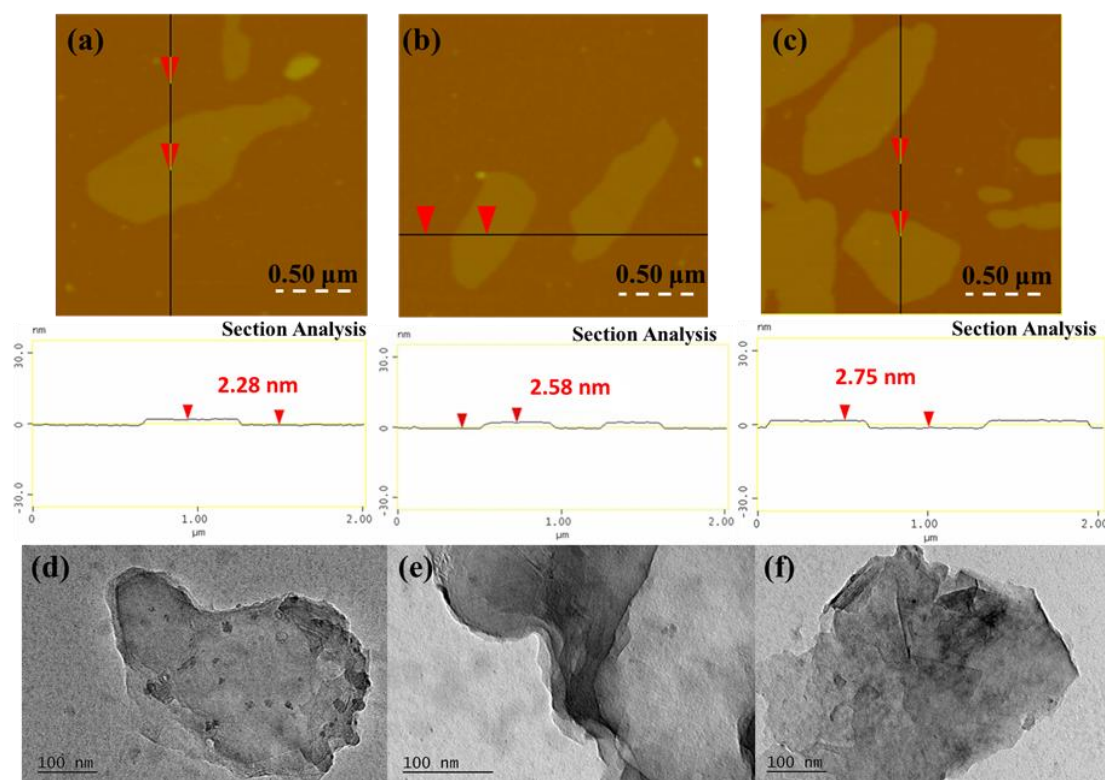


**Σχήμα Δ.36.** XPS φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s (πάνω αριστερά) και N1s (πάνω δεξιά) και επιφανειακό φάσμα – survey (κάτω).

### Δ.12.1.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Από τη μικροσκοπία AFM και πιο συγκεκριμένα από τις εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ επιβεβαιώθηκε η παρουσία λεπτών νανοφυλλιδίων με μέσο πάχος που κυμαίνεται από 2 έως 2.5 nm και πλευρικές διαστάσεις μεγέθους στην κλίμακα των μm (Σχήμα Δ.37, a, b, c). Η μορφολογία και το μέγεθος των φύλλων επιβεβαιώθηκαν από το TEM, στις εικόνες του οποίου διακρίνονται επίσης οι πτυχώσεις / τσακίσεις των νανοφυλλιδίων (Σχήμα Δ.37, d, e, f).



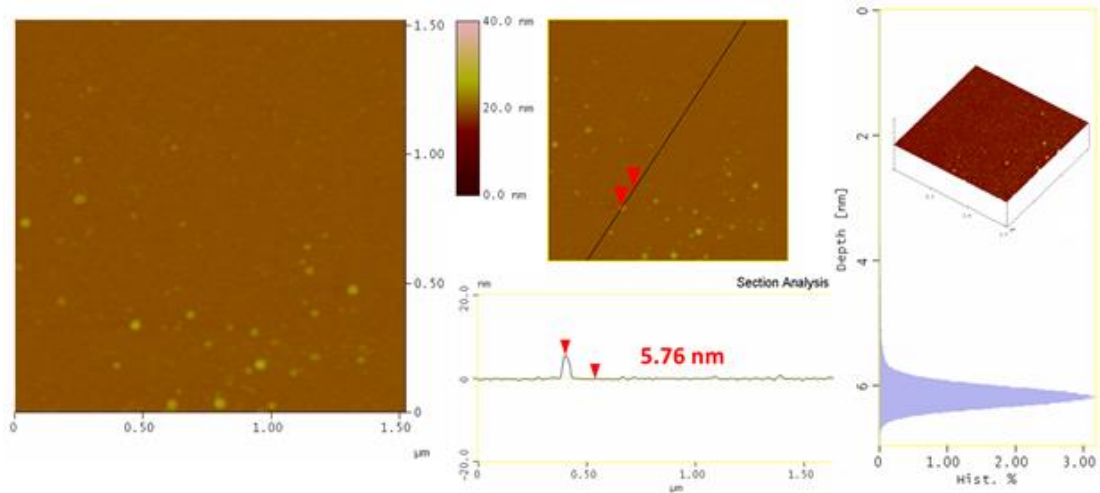


**Σχήμα Δ.37.** Εικόνες AFM τοπογραφικού προφίλ (a, b, c) και TEM (d, e, f) του C-GLOVE.

## Δ.12.2. Υπεργολικό ζεύγος αντιδραστήριο Girard T / 100% HNO<sub>3</sub>

### Δ.12.2.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

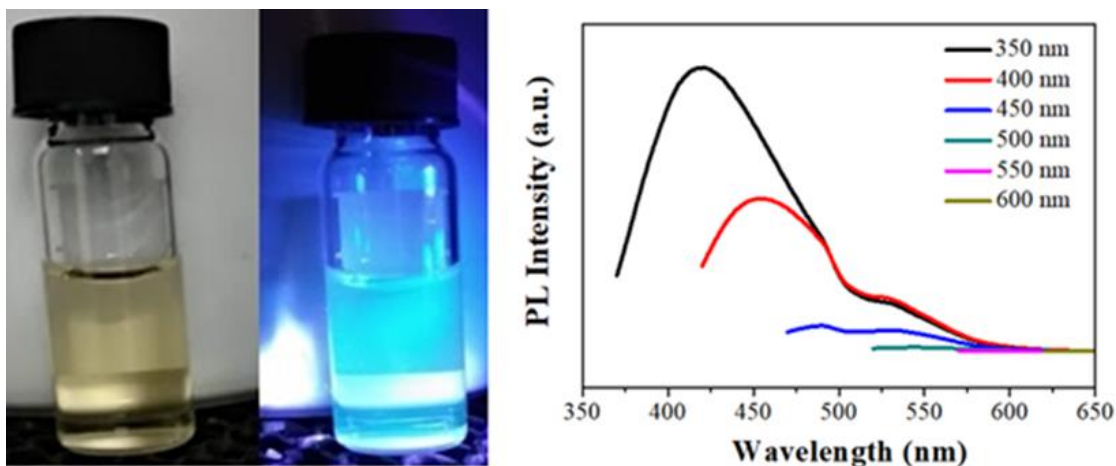
Η ανάφλεξη του γαντιού νιτριλίου με το ατμίζον νιτρικό οξύ θεωρείται ως ένα κλασικό πείραμα επίδειξης στη θεματική περιοχή των υπεργολικών αντιδράσεων και το οποίο οδήγησε στο σχηματισμό νανοφυλλιδίων άνθρακα. Σε μια προσπάθεια να διευρυνθεί περαιτέρω ο γενικός χαρακτήρας της ιδέας για τη σύνθεση και άλλων τύπων λειτουργικών υλικών του άνθρακα, παρουσιάζεται επίσης ο σχηματισμός φθοριζουσών τελειών άνθρακα, οι οποίες συντέθηκαν με την ανάφλεξη του αντιδραστήριου Girard T με το ατμίζον νιτρικό οξύ. Το συγκεκριμένο υπεργολικό σύστημα, αντιδραστήριο Girard T/HNO<sub>3</sub> αναφέρεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία. Η συγκεκριμένη αντίδραση παρήγαγε ένα υδρόφιλο καφέ υπόλειμμα που μετά από διάλυση σε νερό οδήγησε σε μια υδατική διασπορά των νανοτελειών άνθρακα με σφαιρική μορφολογία και με μέσο μέγεθος 5 nm όπως αποδείχθηκε από τη μικροσκοπία AFM (Σχήμα Δ.38).



**Σχήμα Δ.38.** Εικόνες ύψους, τοπογραφικού προφίλ, τρισδιάστατη μορφολογία και ιστογράμματα μεγέθους των νανοτελειών άνθρακα.

#### Δ.12.2.2 Φάσματα φωταύγειας

Η υδρόφιλη φύση των νανοτελειών αποδίδεται στον τεταρτοταγή τύπο του αμμωνίου που περιέχεται στη δομή του αρχικού παραγώγου του υδραζιδίου [171]. Είναι ενδιαφέρον ότι οι διασπαρμένες σε νερό νανοτελείες άνθρακα φθορίζουν στο ορατό, όπως φαίνεται στο Σχήμα Δ.39 (αριστερά). Όσον αφορά τα φάσματα φθορισμού (Σχήμα Δ.39, δεξιά), όταν το μήκος κύματος διέγερσης κυμαινόταν από 350 έως 600 nm, το φάσμα φθορισμού μετατοπιζόταν και η ένταση φθορισμού μειωνόταν σταδιακά. Αυτή η εξαρτώμενη από τη διέγερση συμπεριφορά των διαφορετικών εκπομπών είναι σύμφωνη με τις φθορίζουσες νανοτελείες άνθρακα [171-173]. Η κβαντική απόδοση φθορισμού υπολογίστηκε περίπου στο 1-2%.

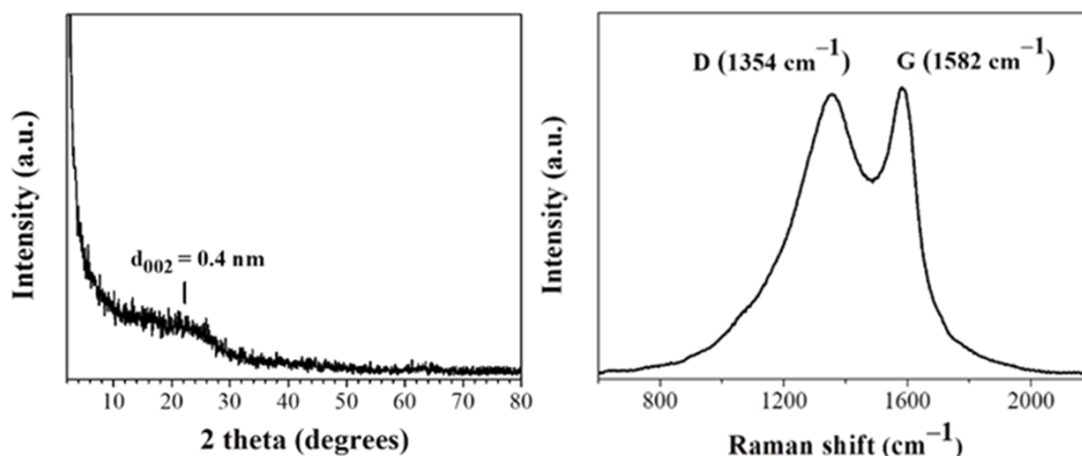


**Σχήμα Δ.39.** Αριστερά: υδατική διασπορά τελειών άνθρακα κάτω από φυσικό και υπεριώδες φως. Δεξιά: φάσματα εκπομπής φθορισμού των νανοτελειών άνθρακα σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης ( $\lambda_{\text{ex}}$  ως ένθετο).

### Δ.12.3 Υπεργολικό ζεύγος κυκλοπενταδιενύλιο του λιθίου/ 100% $\text{HNO}_3$

#### Δ.12.3.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και φασματοσκοπία Raman

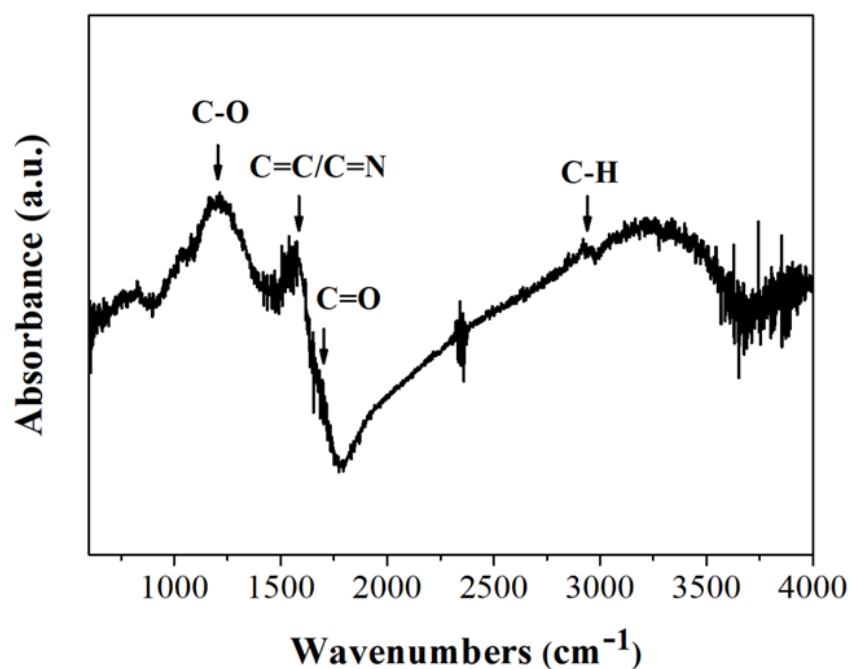
Ο άνθρακας που λαμβάνεται από το υπεργολικό ζεύγος του κυκλοπενταδιενυλίου του λιθίου/ $\text{HNO}_3$  ταυτοποιήθηκε εύκολα με τις τεχνικές XRD και Raman. Το διάγραμμα XRD του προϊόντος παρουσίασε μια πολύ ευρεία ανάκλαση στις  $2\theta = 22.5^\circ$ , με  $d_{002} = 4.0 \text{ \AA}$  (Σχήμα Δ.40, αριστερά), σηματοδοτώντας το σχηματισμό άμορφου άνθρακα με μεγάλες ενδοστρωματικές αποστάσεις [167]. Σε αυτήν την περίπτωση, η έλλειψη περιοδικότητας μεταξύ των φύλλων θα μπορούσε να αποδοθεί στην ταχεία απελευθέρωση αερίων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης που απομακρύνει τα φύλλα του άνθρακα μεταξύ τους (αποφυλλοποίηση). Ταυτόχρονα, η φασματοσκοπία Raman (Σχήμα Δ.40, δεξιά) έδωσε τις χαρακτηριστικές ζώνες D ( $1354 \text{ cm}^{-1}$ ) και G ( $1582 \text{ cm}^{-1}$ ) με λόγο εντάσεων ( $I_D/I_G \sim 1$ ), γεγονός, το οποίο είναι τυπικό του άμορφου άνθρακα που περιέχει και τους δύο τύπους υβριδισμού  $sp^3/sp^2$  [167].



**Σχήμα Δ.40.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $X$  (αριστερά) και φάσμα Raman (δεξιά) της νανοδομής άνθρακα.

#### Δ.12.3.2 Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης

Το υπέρυθρο φάσμα ATR του άνθρακα παρουσίασε διάφορες χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης (Σχήμα Δ.41). Η ευρεία κορυφή στα  $1200\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C–O/C–OH, η κορυφή στα  $1580\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην παρουσία δεσμών C=C/C=N, ενώ ο ασθενής ώμος στα  $1700\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην παρουσία των καρβονυλικών ομάδων C=O. Τέλος, οι ασθενείς κορυφές πλησίον των  $3000\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών C–H. Η παρουσία ομάδων που περιέχουν οξυγόνο κατέδειξε την οξείδωση της επιφάνειας του άνθρακα, γεγονός που είναι σύμφωνο με τα αποτελέσματα XPS που αναλύονται στην επόμενη παράγραφο. Επιπλέον, η ενεργή στο IR δόνηση έκτασης του δεσμού C=C ήταν πολύ κοντά στη Raman κορυφή G του στερεού ως αποτέλεσμα του σπασίματος της συμμετρίας του πλέγματος (π.χ., το αποκαλούμενο φαινόμενο doing Raman with IR') [174]. Τέλος, τα παραμένοντα υδρογόνα φέρεται να προήλθαν από την πρόδρομη ένωση του οργανικού άλατος κατά την ανάφλεξη.

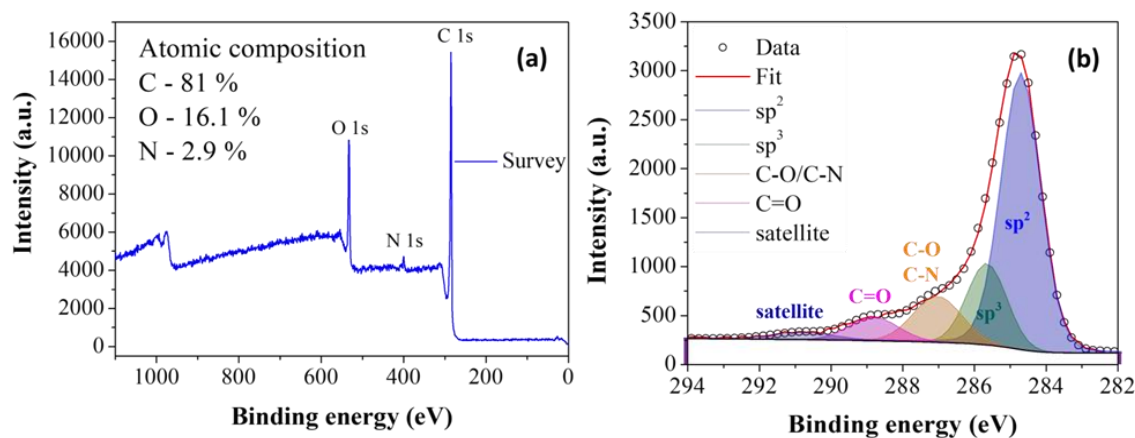


**Σχήμα Δ.41.** Φάσμα ATR της παραγόμενης νανοδομής άνθρακα.

### Δ.12.3.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X

Το φάσμα XPS της επιφάνειας του δείγματος έδειξε κυρίως άνθρακα (81%) και σε μικρότερο βαθμό, οξυγόνο (16.1 %) και άζωτο (2.9 %) (Σχήμα Δ.42a). Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν εντοπίστηκε ίχνος λιθίου στην περιοχή μεταξύ 55 – 57 eV, το οποίο και αποτελεί χαρακτηριστικό στοιχείο της πρόδρομης ένωσης. Το οξυγόνο που παρατηρήθηκε οφειλόταν στην ανάφλεξη στον αέρα, ενώ το άζωτο λόγω του νιτρικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την αντίδραση (π.χ. N-ντόπινγκ λόγω του HNO<sub>3</sub>) [175]. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη αναφορά, το νιτρικό οξύ δύναται να χρησιμεύσει ως πηγή αζώτου μέσω της απελευθέρωσης δραστικών ομάδων αζώτου, οι οποίες συνδέονται με την επιφάνεια του άνθρακα λόγω της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται από την εξώθερμη αντίδραση. Το C1s φάσμα υψηλής ανάλυσης (Σχήμα Δ.42b) αποκάλυψε τις διαφορετικές καταστάσεις σύνδεσης του άνθρακα (C=C, C-C, C-O/C-N, C=O και satellite) [176, 177]. Επομένως, το δείγμα αποτελείται από διαμορφώσεις άνθρακα που παρουσιάζουν sp<sup>2</sup> και sp<sup>3</sup> υβριδισμό, με ταυτόχρονη παρουσία ομάδων C-O (που επικαλύπτονταν με την περιοχή δεσμών C-N) και C=O, γεγονός που είναι σε συμφωνία με την ατομική σύσταση του δείγματος. Η παρουσία ομάδων οξυγόνου, οι οποίες μπορεί να δρουν ως θέσεις πρόσδεσης στην

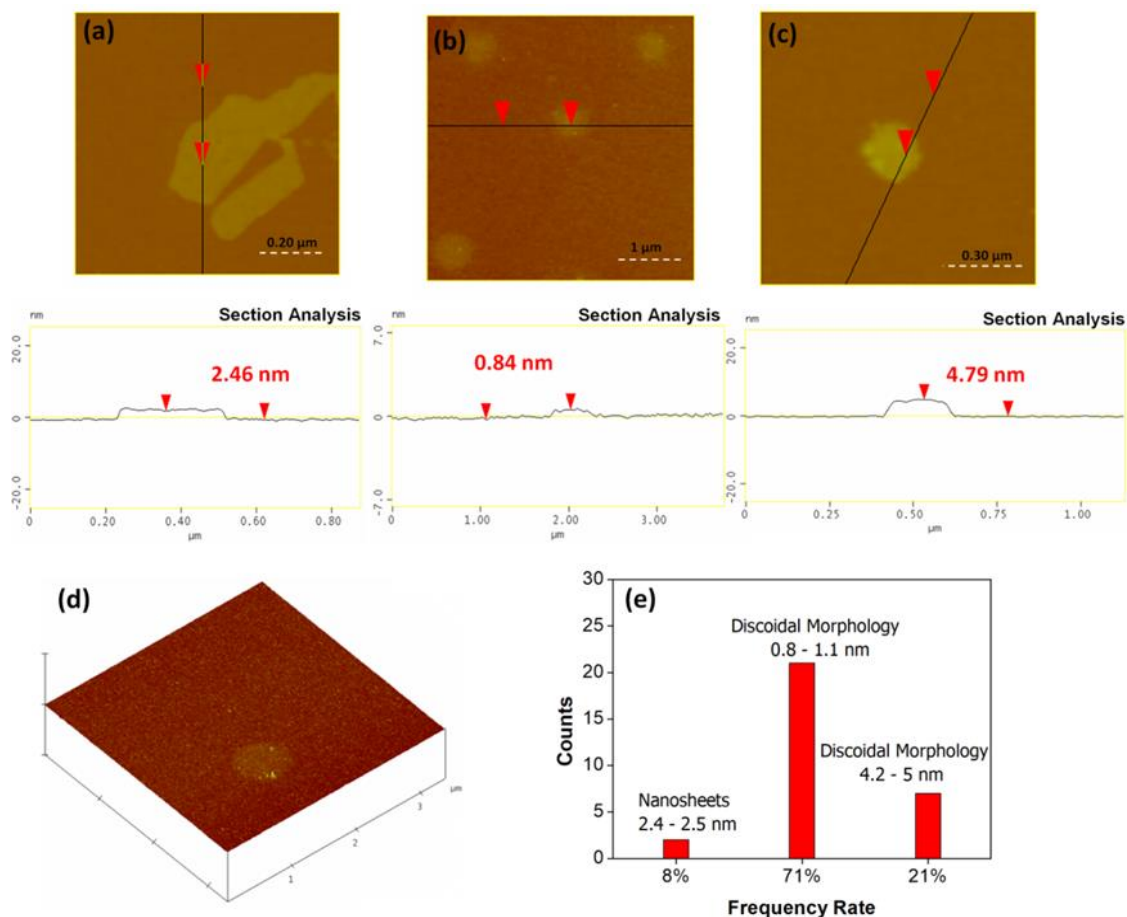
επιφάνεια, και η σχετικά καλή ειδική επιφάνεια του δείγματος αποτελούν ελκυστικά δομικά χαρακτηριστικά σε τεχνολογίες προσρόφησης ρύπων (π.χ. φίλτρα άνθρακα).



**Σχήμα Δ.42.** (a) Φάσμα XPS της επιφάνειας του δείγματος άνθρακα με την αντίστοιχη ατομική σύνθεση. (b) C1s φάσμα υψηλής ανάλυσης.

#### Δ.12.3.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

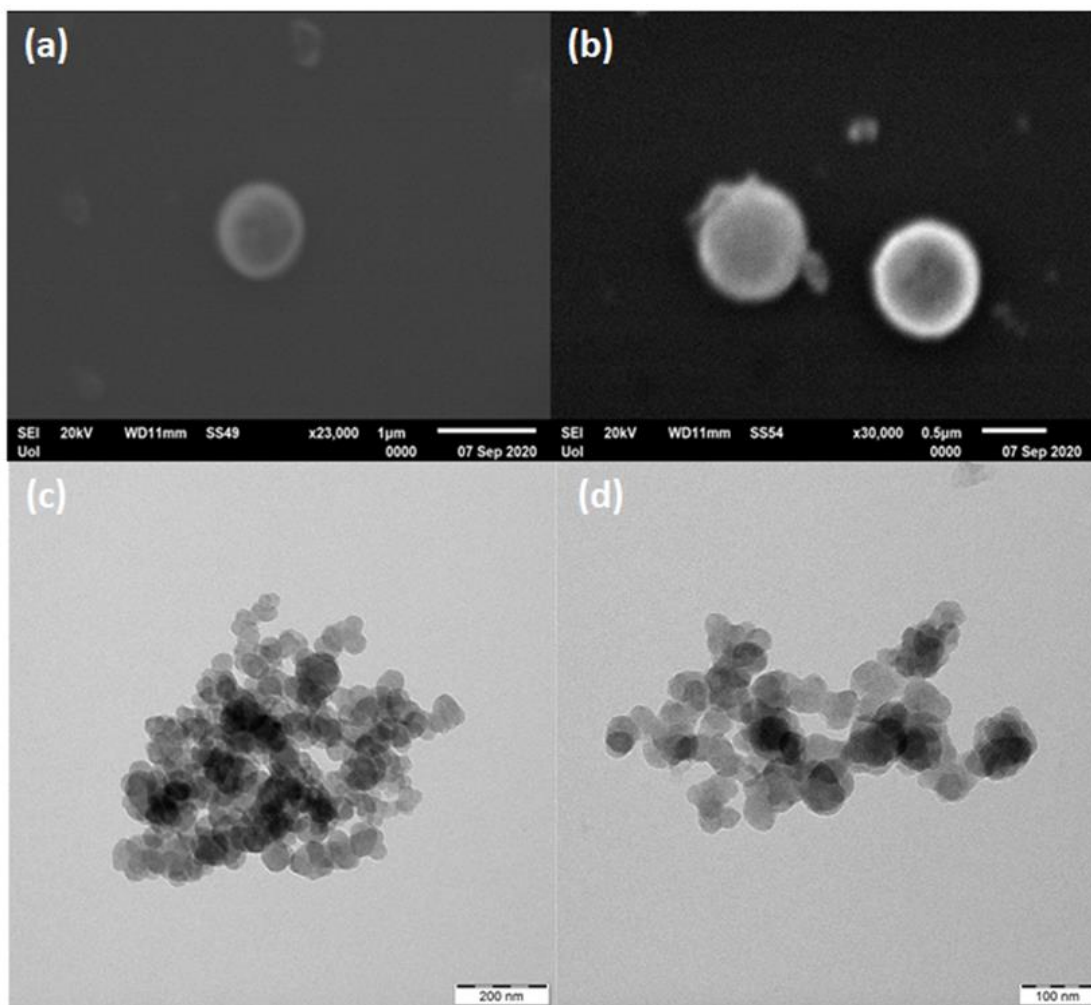
Η μελέτη AFM του δείγματος αποκάλυψε δύο τύπους μορφολογιών: νανοφυλλίδια και νανοδίσκους άνθρακα [178] (Σχήμα Δ.43, a–c). Τα λεπτά νανοφυλλίδια εμφανίστηκαν με μέσο πάχος  $\sim 2.5$  nm σύμφωνα με τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ (Σχήμα 43a). Από την άλλη πλευρά, οι νανοδίσκοι άνθρακα εμφάνισαν μία διπλή κατανομή πάχους με τιμή που κυμαίνονταν περίπου στο 1 nm (Σχήμα Δ.43b) και στα 5 nm (Σχήμα Δ.43c) (π.χ. παρουσία λεπτότερων και παχύτερων δίσκων). Οι νανοδίσκοι άνθρακα ήταν επίπεδοι όπως αποδεικνύεται από την τρισδιάστατη μορφολογία τους (Σχήμα Δ.43d). Η συχνότητα εμφάνισης της δισκοειδούς μορφολογίας βρέθηκε στο 92 % (Σχήμα Δ.43e), κυριαρχώντας έτσι σε μεγάλο βαθμό στο δείγμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι σχεδόν το 77 % των δίσκων φαίνεται να έχει παρόμοιο πάχος με το γραφένιο (1 nm). Ως εκ τούτου, αξίζει να τονιστεί ότι η καλή ειδική επιφάνεια του δείγματος προέρχεται εν μέρει από τον υψηλό βαθμό αποφυλλοποίησης και το πολύ μικρό πάχος των νανοδίσκων.



**Σχήμα Δ.43.** (a – c) AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ του δείγματος άνθρακα (νανο φυλλίδια και νανοδίσκοι). (d) 3D μορφολογία ενός επίπεδου δίσκου. (e) Ιστόγραμμα του ποσοστού συχνότητας των διαφόρων μορφολογιών μαζί με το πάχος τους.

#### Δ.12.3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η δισκοειδής μορφολογία επιβεβαιώθηκε επιπροσθέτως με μικροσκοπίες SEM και TEM, δείχνοντας τόσο μεμονωμένους όσο και συσσωματωμένους νανοδίσκους πλευρικών διαστάσεων στην περιοχή των nm (Σχήμα Δ.44).



**Σχήμα Δ.44.** Εικόνες SEM (a,b) και TEM (c,d) των νανοδίσκων άνθρακα.

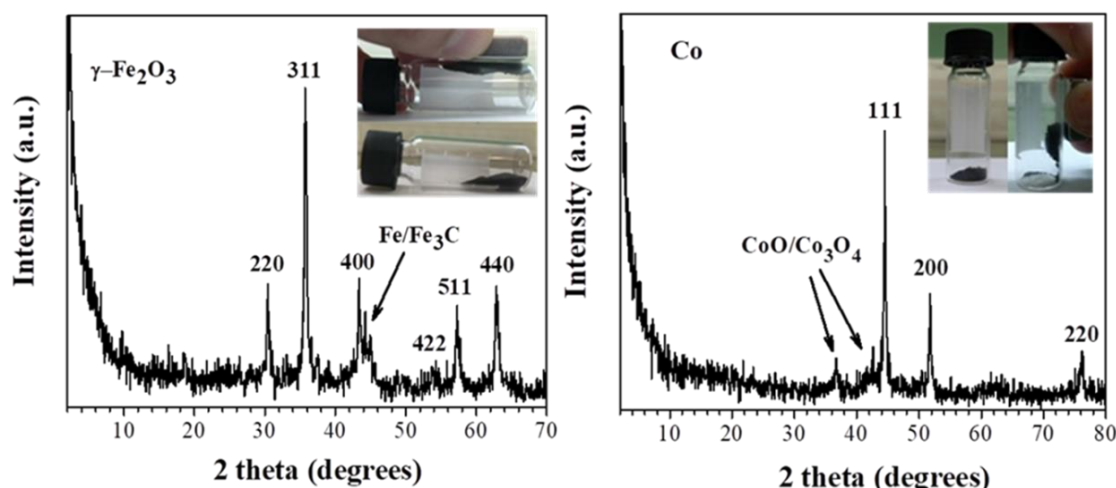
#### Δ.12.4 Υπεργολικό ζεύγος φερροκενίου και κοβαλτοκενίου / 100% HNO<sub>3</sub>

##### Δ.12.4.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman

Μια άλλη ενδιαφέρουσα κατηγορία ενώσεων κυκλοπενταδιενυλίου είναι τα μεταλλοκένια, όπως το φερροκένιο και το κοβαλτοκένιο. Οι παραπάνω ενώσεις αντέδρασαν υπεργολικά κατά την επαφή με ατμίζον νιτρικό οξύ για να παραχθούν μαγνητικά νανοσωματίδια  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Co ως κύρια φάση. Το Σχήμα Δ.45 απεικονίζει τα διαγράμματα XRD των παραγόμενων από το φερροκένιο και από το κοβαλτοκένιο μαγνητικών νανοσωματιδίων  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Co αντίστοιχα. Παρόλο που ο μαγνητίτης και το  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχουν παρόμοια διαγράμματα XRD, ο σχηματισμός Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> απαιτεί αναερόβιες συνθήκες προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση λόγω του αέρα σε



νανοσωματίδια  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Από την άποψη αυτή, η ανάφλεξη στον αέρα υπό έντονες οξειδωτικές συνθήκες ευνοεί το σχηματισμό της πιο σταθερής φάσης  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν ορισμένες μεταλλικές φάσεις  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$  λόγω πιθανής καρβοθερμικής αναγωγής του οξειδίου. Όσον αφορά την περίπτωση του κοβαλτίου, παρατηρήθηκαν επιπλέον ίχνη οξειδίων του κοβαλτίου ως αποτέλεσμα οξείδωσης. Γενικά, το φερροκένιο είναι γνωστή πρόδρομη ένωση των μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου [179, 180] όπως και το κοβαλτοκένιο για το μεταλλικό κοβάλτιο [181].

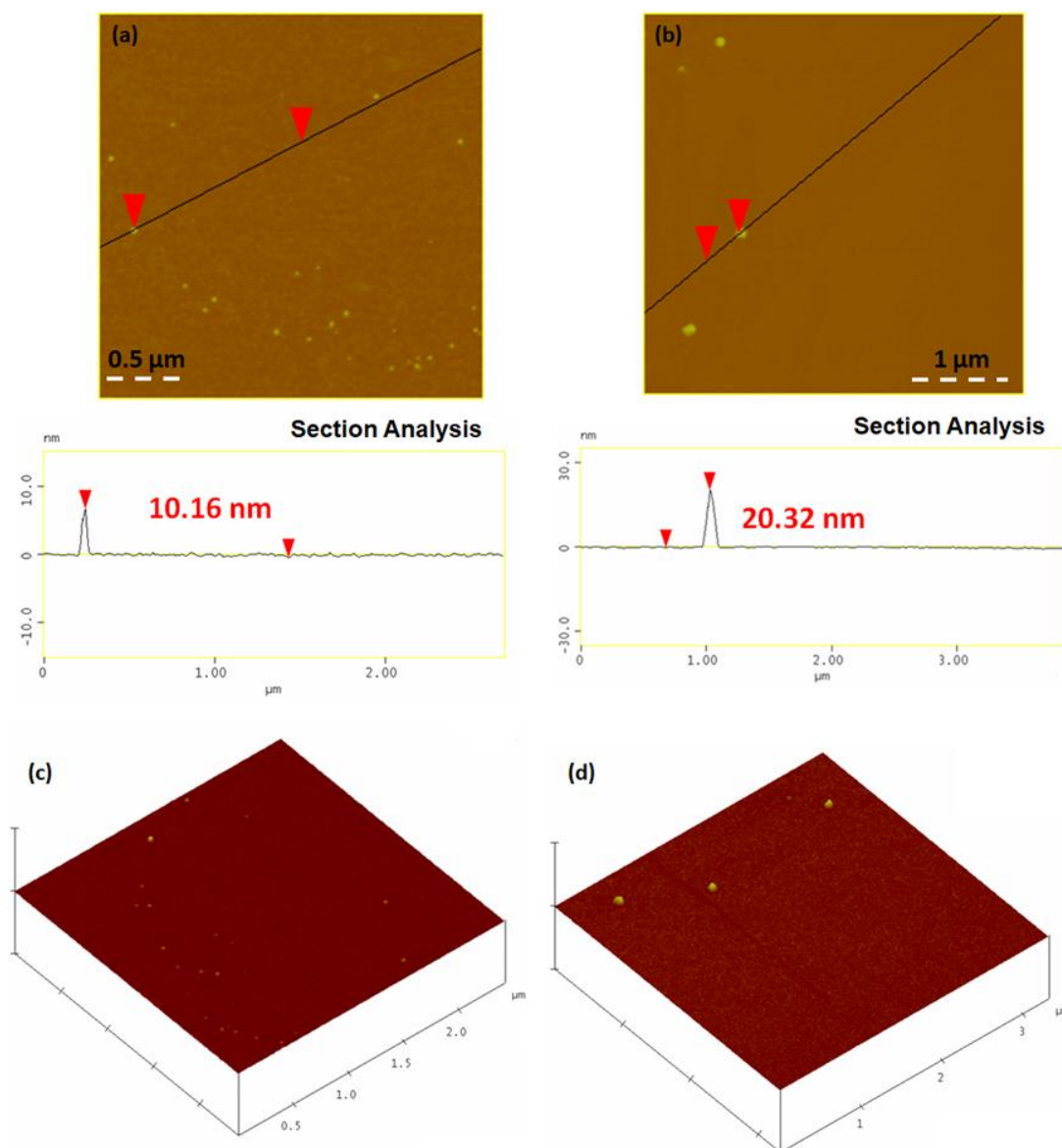


**Σχήμα Δ.45.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων  $\text{-X}$  (XRD) των μαγνητικών νανοσωματιδίων  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (αριστερά) και Co (δεξιά). Τα ένθετα δείχνουν την ισχυρή έλξη των μαγνητικών στερεών από έναν μαγνήτη Nd.

Τα μέταλλα μετάπτωσης που περιέχονται στη δομή του φερροκενίου και του κοβαλτοκενίου θα πρέπει κανονικά να καταλύουν την καύση άνθρακα κατά την ανάφλεξη από το  $\text{HNO}_3$ . Ωστόσο, τα δείγματα περιείχαν υπόλειμμα άνθρακα. Πράγματι, η θερμική ανάλυση στον αέρα έδειξε απώλειες βάρους της τάξεως του 30 – 35 % λόγω της καύσης του άμορφου άνθρακα κοντά στους 300 °C. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η ήπια θερμική κατεργασία των δειγμάτων υπό αέρα μεταξύ 300 – 400 °C απομακρύνει αποτελεσματικά το μεγαλύτερο μέρος του άμορφου άνθρακα χωρίς να επηρεάζει αισθητά τη δομή των μαγνητικών φάσεων (π.χ., το  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  είναι σταθερό έως 400 °C, ενώ για το Co η οξείδωση στον αέρα ξεκινά > 400 °C).

#### Δ.12.4.2 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

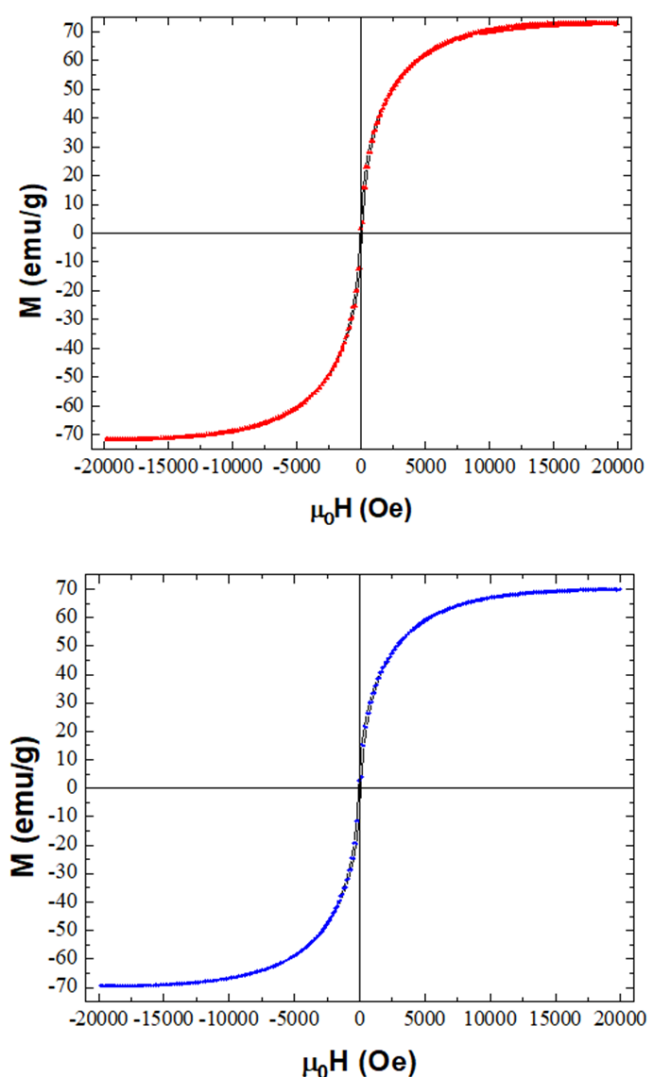
Η μελέτη AFM των μαγνητικών φάσεων  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και Co αποκάλυψε την παρουσία σφαιρικών νανοσωματιδίων με μέσο μέγεθος 8 – 11 nm για το  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και 19 – 21 nm για το μεταλλικό Co (Σχήμα Δ.46 a, b). Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε καλή συμφωνία με εκείνες που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Scherrer. Το σφαιρικό σχήμα των νανοσωματιδίων επιβεβαιώθηκε επιπλέον από τις αντίστοιχες τρισδιάστατες (3D) εικόνες μορφολογίας των νανοσωματιδίων (Σχήμα Δ.46 c, d).



**Σχήμα Δ.46.** Εικόνες AFM τοπογραφικού προφίλ (a, b) και 3D μορφολογίας (c, d) των μαγνητικών νανοσωματιδίων: (a, c)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και (b, d) Co.

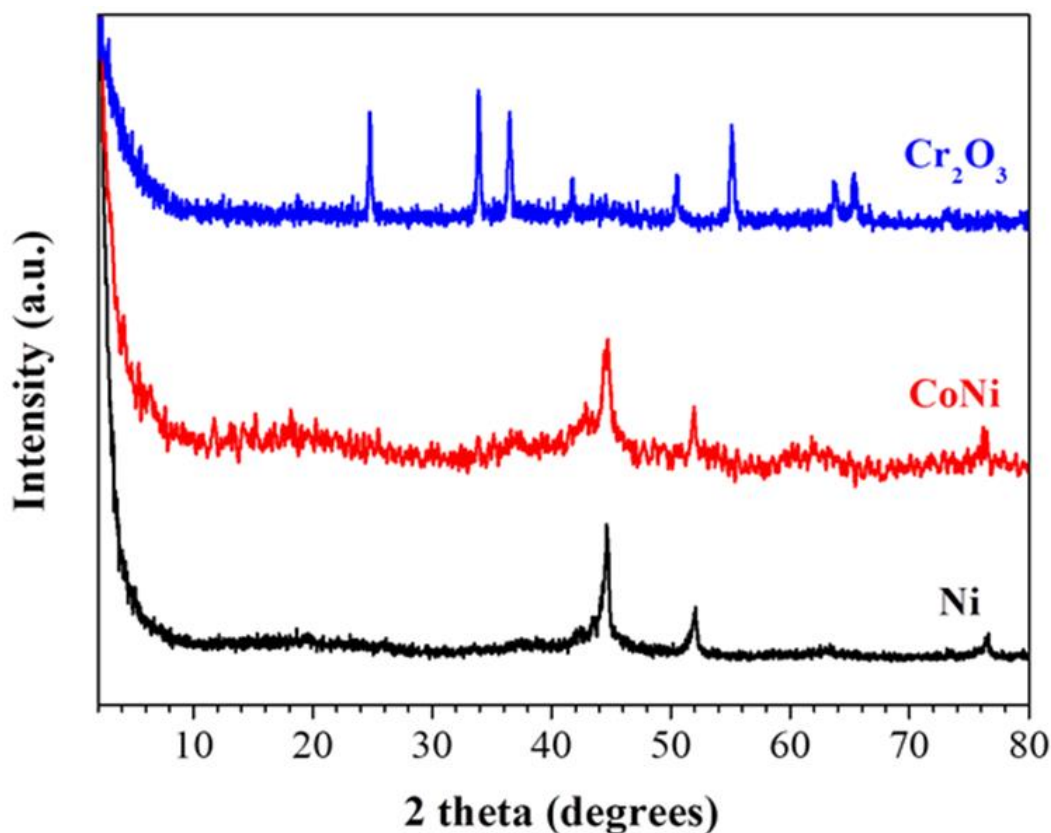
### Δ.12.4.3 Μαγνητικές μετρήσεις – Καμπύλες μαγνητισμού

Στο σχήμα Δ.47 παρουσιάζονται οι καμπύλες μαγνητισμού των μαγνητικών στερεών που προέρχονται από το φερροκένιο και το κοβαλτοκένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Τα νανοσωματίδια δεν παρουσίασαν υστέρηση (π.χ. σχεδόν αμελητέα απομαγνητότητα). Από την άλλη πλευρά, οι τιμές της μαγνήτισης κορεσμού βρέθηκαν να είναι  $71 \text{ emu g}^{-1}$  για το  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και  $70 \text{ emu g}^{-1}$  για το μεταλλικό Co. Αυτές οι τιμές είναι χαμηλότερες από αυτές των bulk φάσεων ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :  $83 \text{ emu g}^{-1}$ ; Co:  $162 \text{ emu g}^{-1}$ ) λόγω του μικρότερου μεγέθους τους. Συνολικά, τα δεδομένα μαγνητισμού επιβεβαίωσαν τις νανοδιαστάσεις των σωματιδίων.



**Σχήμα Δ.47.** Καμπύλες μαγνητισμού των μαγνητικών στερεών που προέρχονται από το φερροκένιο (άνω, κόκκινος βρόχος) και από το κοβαλτοκένιο (κάτω μπλε βρόχος) σε θερμοκρασία δωματίου.

Παρομοίως, με το κοβαλτοκένιο, το νικελοκένιο απέδωσε μαγνητικά νανοσωματίδια νικελίου μετά την ανάφλεξη με ατμίζον νιτρικό οξύ. Αντίστοιχα, το μείγμα νικελοκενίου-κοβαλτοκενίου απέδωσε σωματίδια CoNi. Για το σκοπό αυτό, ισομοριακές ποσότητες κοβαλτοκενίου και νικελοκενίου αναμείχθηκαν παρουσία ακετόνης σε γουδί για να ληφθεί μια ομοιογενής σκόνη μετά τη ξήρανση. Η ακετόνη είναι καλός διαλύτης και για τα δύο μεταλλοκένια, επιτρέποντας έτσι τη μοριακή ανάμιξη των προδρόμων ενώσεων. Ακολούθως, το μείγμα αναφλέχθηκε με ατμίζον νιτρικό οξύ προς το σχηματισμό μαγνητικών νανοσωματιδίων CoNi, τα οποία εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις (111), (200) και (220) του κράματος [182]. Τέλος, το χρωμοκένιο αντέδρασε με τον ίδιο τρόπο όπως παραπάνω, για να δώσει αντίστοιχα, το κεραμικό Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα διαγράμματα XRD όλων των στερεών δίδονται στο Σχήμα Δ.48. Επομένως, ανάλογα με την πρόδρομη ένωση του κυκλοπενταδιενυλίου που χρησιμοποιείται, μπορούν να συντεθούν μέσω των υπερβολικών αντιδράσεων ένα μεγάλο εύρος ανόργανων υλικών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες.



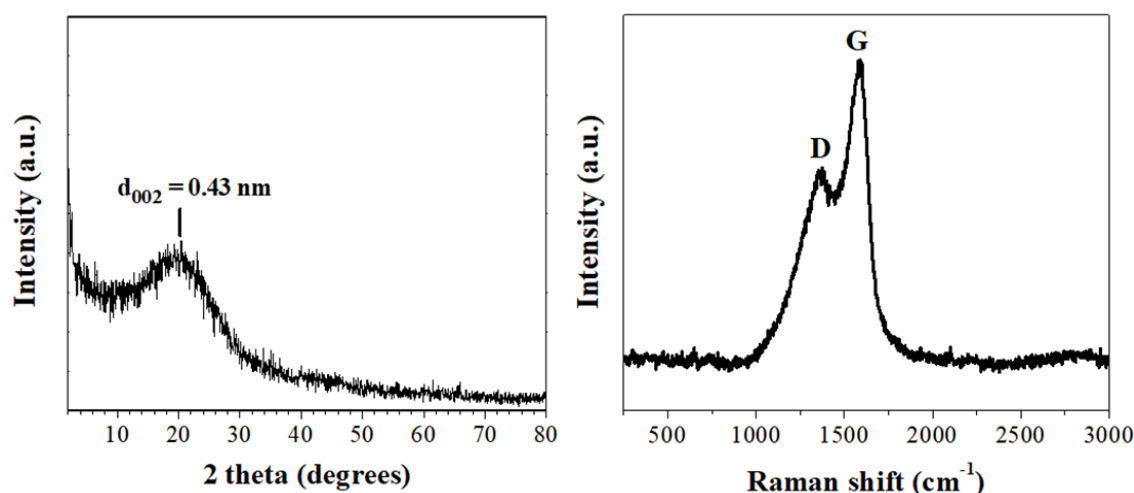
**Σχήμα Δ.48.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) των νανοσωματιδίων Ni (μαύρη γραμμή), CoNi (κόκκινη γραμμή) και Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (μπλε γραμμή) αντίστοιχα.

## Δ.12.5 Υπεργολικό ζεύγος φουρφουριλικής αλκοόλης / 100% HNO<sub>3</sub>

### Δ.12.5.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman

Η περίθλαση ακτίνων -X και η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκαν για το σαφή προσδιορισμό της σχηματιζόμενης νανοδομής άνθρακα [183, 184]. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) (Σχήμα Δ.49, αριστερά) παρουσίασε μια πολύ ευρεία ανάκλαση στις  $2\theta = 20.5^\circ$ . Η ενδοστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων υπολογίστηκε μέσω του νόμου Bragg σε  $d_{002} = 0.43$  nm, τιμή σημαντικά υψηλότερη από εκείνη του γραφίτη ( $d_{002} = 0.34$  nm), υποδηλώνοντας έτσι το σχηματισμό άμορφου άνθρακα με μεγάλη ενδοστρωματική απόσταση. Γενικά, η απόσταση  $d_{002}$  χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση του βαθμού γραφίτισης του άνθρακα: όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή  $d_{002}$ , τόσο μεγαλύτερος ο άμορφος χαρακτήρας του πλέγματος.

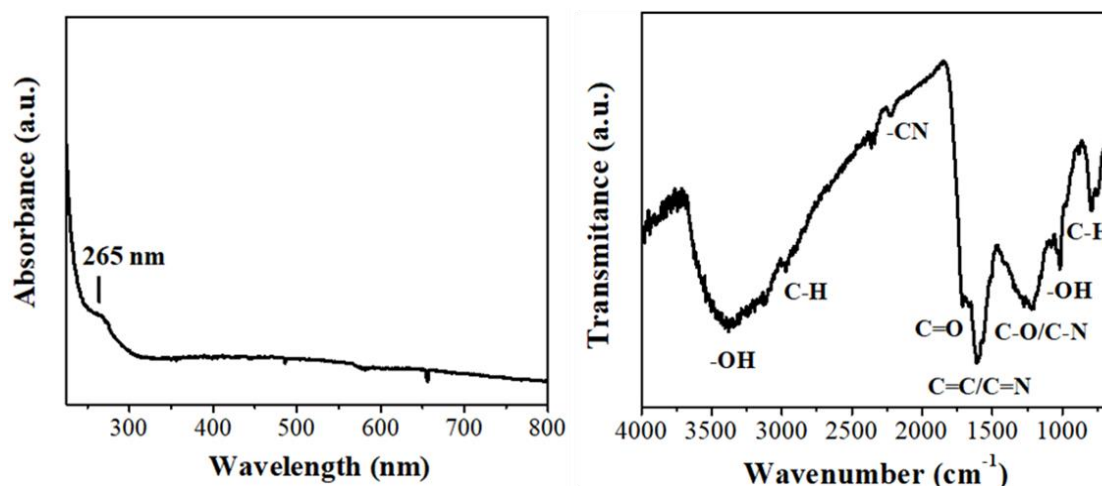
Η φασματοσκοπία Raman παρουσίασε τις χαρακτηριστικές ζώνες G και D για γραφικά υλικά [185] στα  $1591\text{ cm}^{-1}$  και  $1358\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα (Σχήμα Δ.49, δεξιά). Η ζώνη G συνδέεται με τα  $sp^2$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα, ενώ η ζώνη D με τα  $sp^3$ . Τα  $sp^3$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα πιθανώς προκύπτουν από την εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και αζώτου στο πλέγμα του άνθρακα. Ο λόγος των σχετικών εντάσεων ισούται με  $I_D / I_G = 0.6$ , τιμή η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από την τιμή 0.1 – 0.2 για τον κρυσταλλικό γραφίτη [72], επιβεβαιώνοντας έτσι τον άμορφο χαρακτήρα της νανοδομής.



Σχήμα Δ.49. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X και φασματοσκοπία Raman.

### Δ.12.5.2 Φασματοσκοπία UV-vis και υπερόθρου

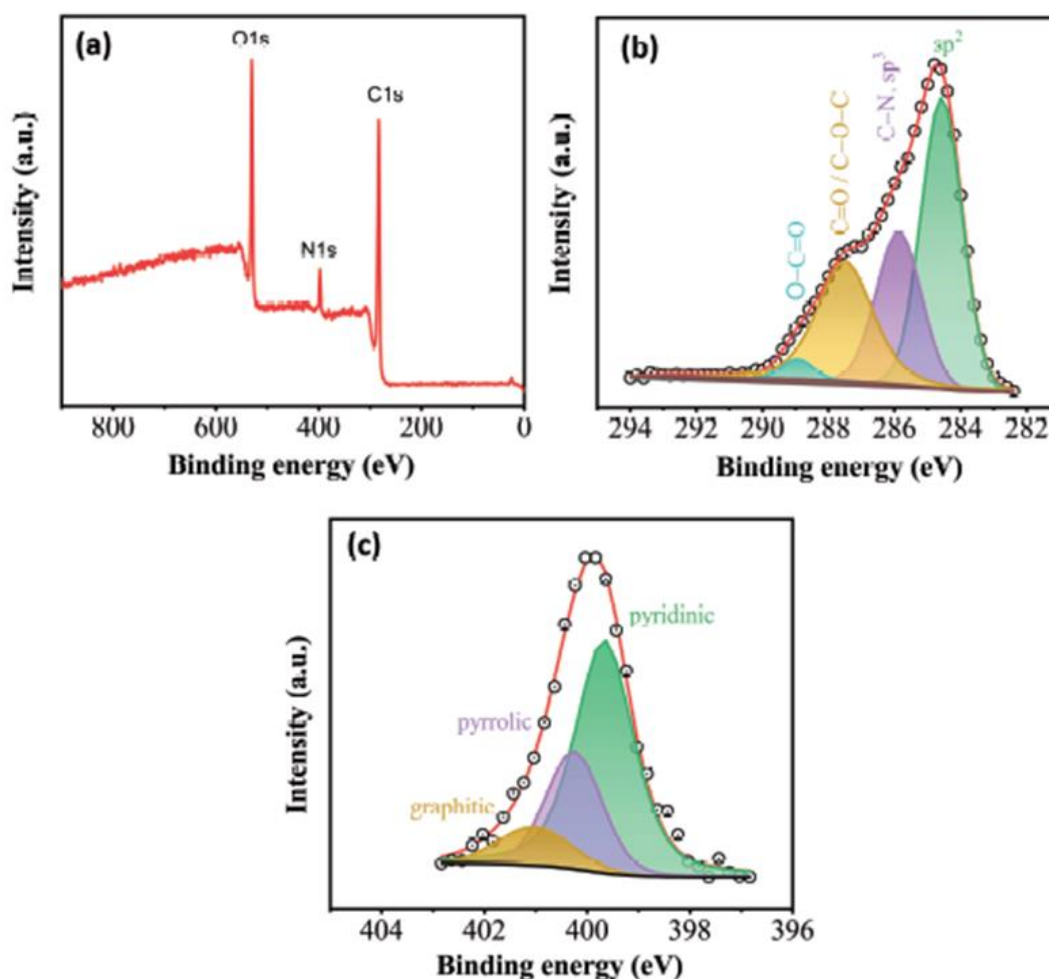
Το φάσμα UV-vis που καταγράφηκε (σε αιώρημα αιθανόλης) παρουσίασε μια κορυφή στα 265 nm που αποδίδεται στις  $\pi-\pi^*$  μεταβάσεις εντός των  $sp^2$  περιοχών (Σχήμα Δ.50, αριστερά). Μια παρόμοια ζώνη απορρόφησης έχει επίσης παρατηρηθεί για το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (270–275 nm), όπου η χημική αναγωγή είναι γνωστό ότι αποκαθιστά εν μέρει τη  $\pi$ -σύζευξη του πλέγματος [186, 187]. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής στο δείγμα κατέδειξε τον ισχυρό  $sp^2$  χαρακτήρα, (σε απόλυτη αρμονία και με τη φασματοσκοπία Raman). Το αντίστοιχο υπέρυθρο φάσμα ATR (Σχήμα Δ.50, δεξιά) είναι χαρακτηριστικό ενός πλέγματος άνθρακα (παρουσία δεσμών C=C / C=N στα  $1607\text{ cm}^{-1}$ ) που περιέχει λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνεια του (π.χ. οξειδωμένος άνθρακας). Η ισχυρή και ευρεία ζώνη στα  $3370\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση των υδροξυλομάδων (-OH). Αυτή η κορυφή συνοδεύεται από μια ασθενέστερη αλλά πιο έντονη κορυφή στα  $1010\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στη δόνηση παραμόρφωσης της συγκεκριμένης ομάδας. Στη συνέχεια, οι δεσμοί C-O / C-N έδωσαν μια ευρεία κορυφή στα  $1200\text{ cm}^{-1}$ , ενώ ο δεσμός C=O σχηματίζει ένα διακριτό ώμο στα  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Το υλικό επιπλέον περιείχε ομάδες C-H (αλειφατικά) όπως αποδεικνύεται από τις δονήσεις έκτασης ( $<3000\text{ cm}^{-1}$ ) και κάμψης ( $766\text{ cm}^{-1}$ ). Τέλος, η μικρή κορυφή στα  $2225\text{ cm}^{-1}$  αποδόθηκε στην ομάδα -CN.



Σχήμα Δ.50. Φάσμα UV-vis (αριστερά) και φάσμα ATR (δεξιά) της παραγόμενης νανοδομής άνθρακα.

### Δ.12.5.3 Φασματοσκοπία XPS

Με βάση τη φασματοσκοπία XPS, η λαμβανόμενη νανοδομή άνθρακα περιείχε C, O και N σε ποσοστά 70.8 %, 23.8 % και 5.4 %, αντίστοιχα (Σχήμα Δ.51a). Το άζωτο ήταν παρόν στο δείγμα ως αποτέλεσμα ντόπινγκ των φύλλων από το  $\text{HNO}_3$  [70, 175]. Το φάσμα υψηλής ευκρίνειας C1s (Σχήμα Δ.51b) δείχνει μια κορυφή στη δεσμική ενέργεια των 284.6 eV που αντιστοιχεί στους  $\text{sp}^2$  υβριδισμένους άνθρακες, στα 285.9 eV που αποδίδεται στους  $\text{sp}^3$  και C–N άνθρακες, καθώς και στα 287.5 eV αιθέρας (ομάδες C=O / C–O–C) και στα 288.9 eV (O–C=O,) [188, 189]. Το N1s φάσμα (Σχήμα Δ.51c) έδειξε ότι τα άτομα αζώτου υπήρχαν κυρίως στην πυριδινική (399.7 eV, 62.5 %), στην πυρρολική (400.3 eV, 26.6%) και στη γραφιτική (401.0 eV, 10.9 %) διαμόρφωση [190].

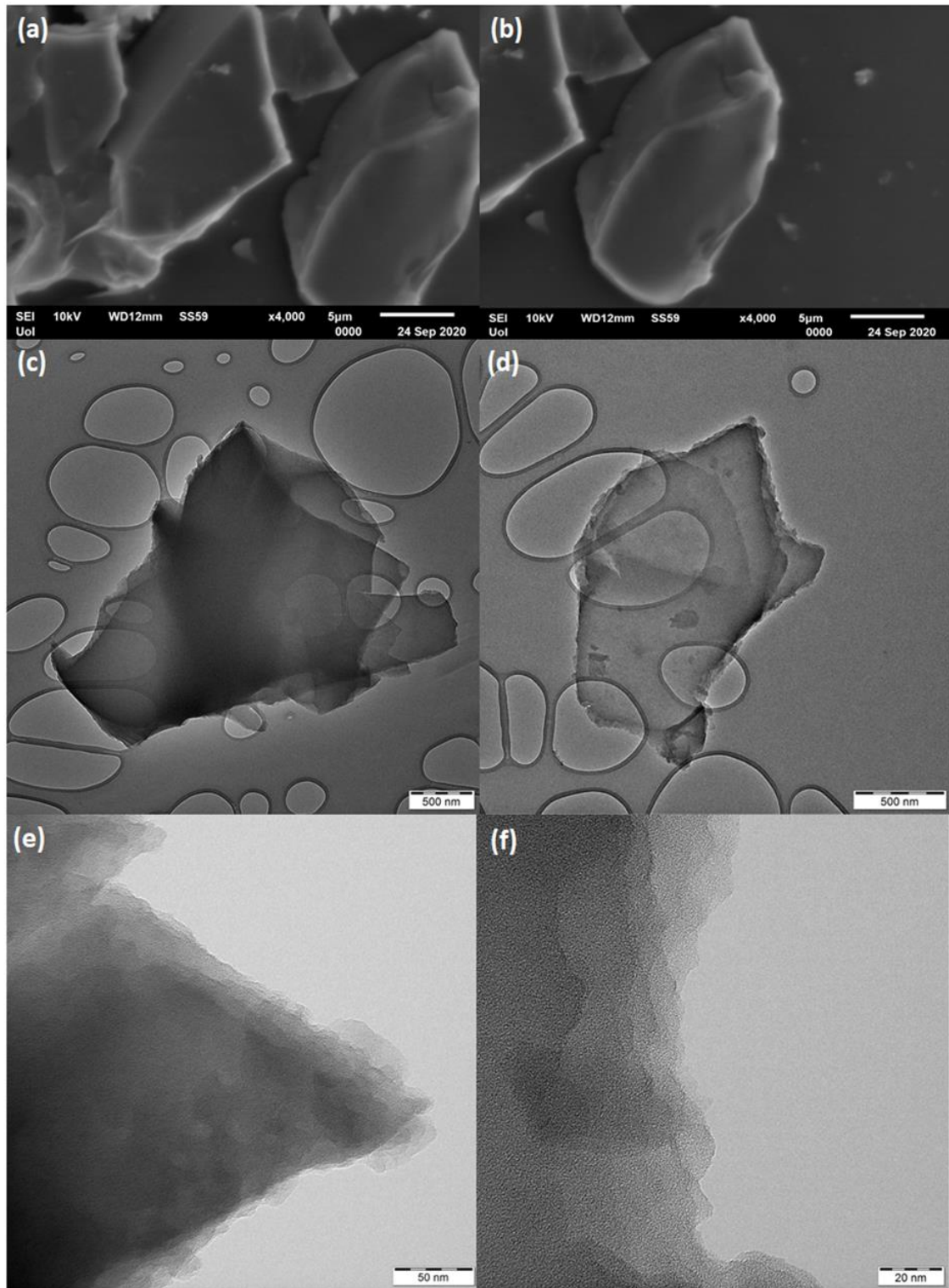


**Σχήμα Δ.51.** (a) Φάσμα XPS της επιφάνειας του δείγματος άνθρακα με την αντίστοιχη ατομική σύνθεση. (b) C1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας και (c) N1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας.

#### **Δ.12.5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)**

Οι εικόνες SEM και TEM αποκάλυψαν αποκλειστικά την παρουσία νανοφυλλιδίων άνθρακα στο δείγμα (Σχήμα Δ.52). Τα νανοφυλλίδια εμφανίστηκαν συμπαγή χωρίς επιφανειακό πορώδες και κατέχουν πλευρικές διαστάσεις στην περιοχή των μm, γεγονός το οποίο έρχεται σε συμφωνία με την πολύ χαμηλή ειδική επιφάνεια του δείγματος. Επιπλέον, η λεία και επίπεδη επιφάνεια των φύλλων αντικατοπτρίζει μάλλον το σχετικά υψηλό κλάσμα  $sp^2$  ανθράκων που έδειξε η φασματοσκοπία Raman [191]. Τέλος, τα νανοφυλλίδια παρουσίασαν υφή πολλαπλών στρωμάτων κοντά στις άκρες, χαρακτηριστικό των φυλλόμορφων υλικών που αποτελούνται από συστάδες μεμονωμένων μονοστρωματικών υμενίων.

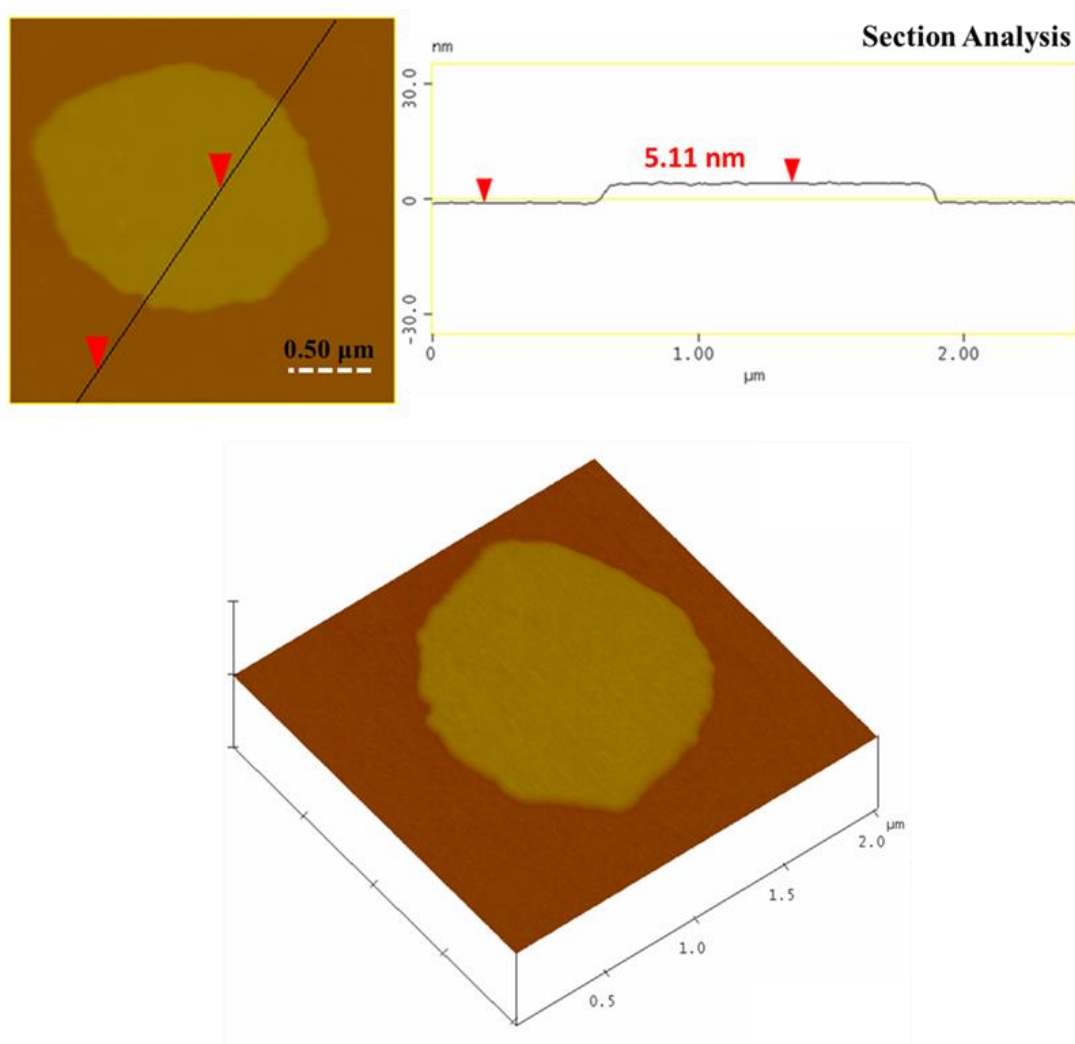




**Σχήμα Δ.52.** Εικόνες SEM (a, b) TEM (c, d, e, f) των νανοφυλλιδίων άνθρακα.

#### Δ.12.5.5 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Από τις εικόνες AFM που ελήφθησαν επιβεβαιώνεται η παρουσία νανοφυλλιδίων με μεγάλες πλευρικές διαστάσεις και πάχος  $\sim 5\text{nm}$ , γεγονός που αποδεικνύει την πολυστρωματική φύση της νανοδομής (βλ. Σχήμα Δ.53). Επιπλέον, δεν εντοπίστηκαν σημάδια ή στίγματα ακαθαρσιών στην επιφάνεια των νανοφυλλιδίων. Συνολικά, η απεικόνιση της μορφολογίας της νανοδομής μέσω των μικροσκοπιών SEM, TEM και AFM επιβεβαίωσε την υψηλή ομοιογένεια του δείγματος με την εμφάνιση των νανοφυλλιδίων ως τη μόνη νανοδομή που προέρχεται από την υπεργολική αντίδραση.



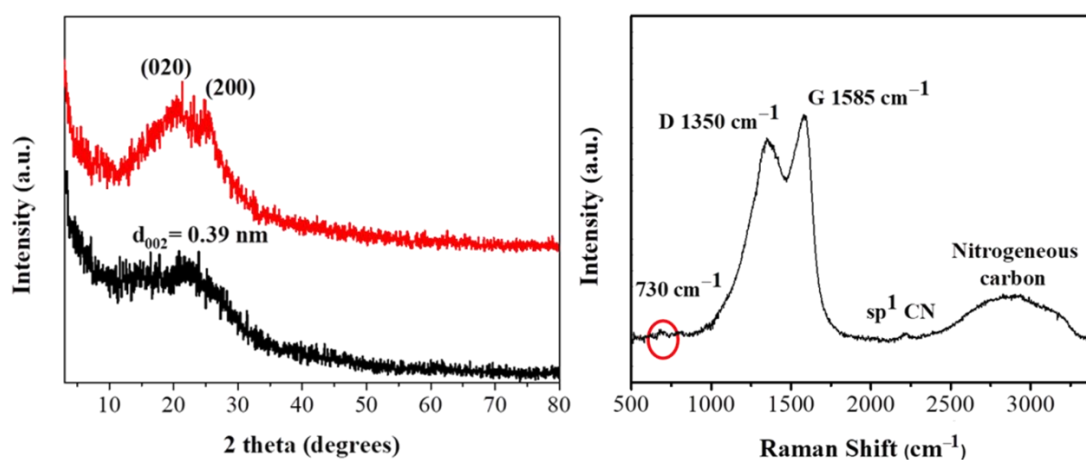
**Σχήμα Δ.53.** AFM εικόνα τοπογραφικού προφίλ (επάνω) και 3D μορφολογίας (κάτω) των παραγόμενων νανοφυλλιδίων άνθρακα.

## Δ.12.6 Υπεργολικό ζεύγος πολυανιλίνης / 100% HNO<sub>3</sub>

### Δ.12.6.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman

Ο σχηματισμός άνθρακα μετά την ανάφλεξη της πολυανιλίνης (PANI) με ατμίζον νιτρικό οξύ αποδεικνύεται από την τεχνική XRD. Όσον αφορά το αρχικό πολυμερές, αυτό παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στις 20.4° και 25° (Σχήμα Δ.54 αριστερά, κόκκινη γραμμή) οι οποίες αντιστοιχούν στα (020) και (200) κρυσταλλικά επίπεδα της PANI [192, 193]. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις π-π ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων (πακετάρισμα) καθώς και στην παράλληλη και κάθετη περιοδικότητα [194]. Αντίθετα, το διάγραμμα XRD του παραγόμενου άνθρακα εμφανίζει μια πολύ ευρεία ανάκλαση στις 22.5° με ενδοστρωματική απόσταση  $d_{002} = 3.9 \text{ \AA}$  (Σχήμα Δ.54 αριστερά, μαύρη γραμμή). Αυτή η τιμή είναι υψηλότερη από την ενδοστρωματική απόσταση του κρυσταλλικού γραφίτη (3.34 Å) [72], σηματοδοτώντας το σχηματισμό άμορφου άνθρακα με υψηλή ενδοστρωματική απόσταση [167].

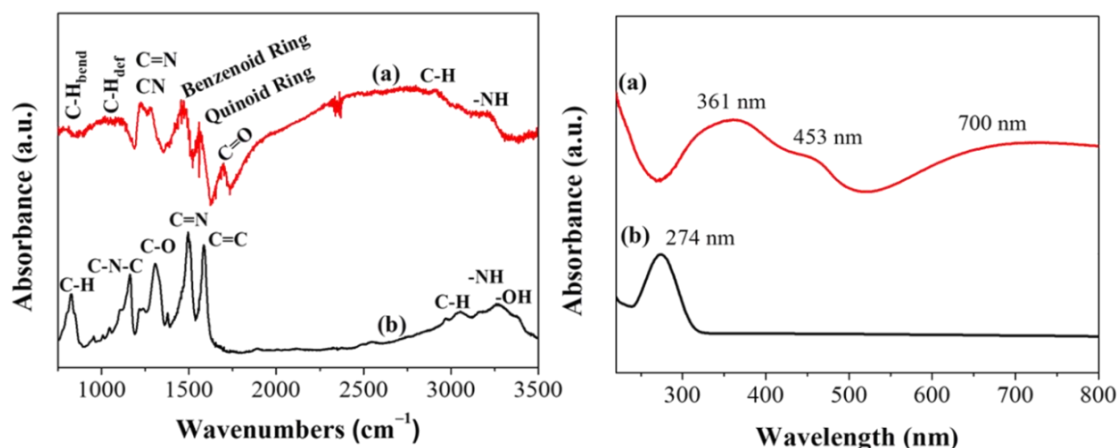
Από τη φασματοσκοπία Raman (Σχήμα Δ.54, δεξιά) διακρίνονται οι τυπικές ταινίες για τα γραφίτικά υλικά, G ( $1585 \text{ cm}^{-1}$ ) και D ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) [185], υποδεικνύοντας το σχηματισμό άμορφου άνθρακα που περιέχει υβριδισμένα  $sp^3$  και  $sp^2$  άτομα. Ο λόγος έντασης των δύο ταινιών υπολογίζεται:  $I_D / I_G \sim 0.8$ . Επίσης, το γραφίτικό στερεό εμφανίζει επιπλέον μια ισχυρή αλλά ευρεία ζώνη στα  $2900 \text{ cm}^{-1}$  και μια ασθενή κορυφή στα  $730 \text{ cm}^{-1}$ , ενδεικτικές της ενσωμάτωσης του αζώτου στο πλέγμα του άνθρακα [195]. Η ασθενής κορυφή κοντά στα  $2200 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στους δεσμούς  $sp^1$  του  $C \equiv N$  [196].



**Σχήμα Δ.54.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (αριστερά) και φάσμα Raman (δεξιά).

Το φάσμα ATR-IR σε σύγκριση με εκείνο της αρχικής πολυανιλίνης παρουσιάζεται στο Σχήμα Δ.55, αριστερά. Όσον αφορά την PANI, οι κορυφές στα  $1572\text{ cm}^{-1}$  και  $1494\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης των κινονών και βενζολικών δακτυλίων αντίστοιχα [194, 197]. Η καρβονυλική ομάδα του οξικού οξέος που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία του πολυμερούς διακρίνεται σαφώς στα  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης, οι κορυφές στα  $1280$  και  $1226\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις C–N και C=N, ενώ ο ασθενής ώμος στα  $1080\text{ cm}^{-1}$  στην εντός του επιπέδου παραμόρφωση των αρωματικών C–H. Η ασθενής κορυφή στα  $780\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση κάμψης εκτός του επιπέδου των αρωματικών ομάδων C–H. Ο ασθενής ώμος κοντά στα  $3000\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης του δεσμού C–H, ενώ η κορυφή στα  $3250\text{ cm}^{-1}$  στη δόνηση έκτασης των N–H δεσμών [194, 197-199]. Από την άλλη πλευρά, το φάσμα του παραγόμενου από την πολυανιλίνη στερεού, υποδηλώνει πως πρόκειται για οξειδωμένο άνθρακα που περιέχει στη δομή του λειτουργικές ομάδες οξυγόνου και αζώτου (Σχήμα Δ.55, αριστερά). Οι έντονες κορυφές στα  $1583$  και  $1496\text{ cm}^{-1}$  προέρχονται από τις δονήσεις C=C και C=N, αντίστοιχα, ενώ η ζώνη στα  $1307\text{ cm}^{-1}$  από τη δόνηση C–O. Η κορυφή στα  $1163\text{ cm}^{-1}$  συσχετίζεται με τη δόνηση κάμψης του δεσμού C–N–C. Το υλικό περιέχει επιπλέον αλειφατικά / αρωματικά υδρογόνα όπως αποδεικνύεται από τις δονήσεις έκτασης ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ) και κάμψης ( $825\text{ cm}^{-1}$ ) της ομάδας C–H μαζί με τις δονήσεις έκτασης των N–H και –OH στην περιοχή  $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  [200, 201].

Το φάσμα UV-vis των νανοφυλλιδίων άνθρακα σε σύγκριση με την πολυανιλίνη παρατίθεται στο Σχήμα Δ.50, δεξιά. Και τα δύο υλικά μετρήθηκαν αφού είχε σχηματιστεί κατάλληλο αιώρημα σε αιθανόλη. Η κορυφή απορρόφησης της πολυανιλίνης στα  $361\text{ nm}$  αποδίδεται στην  $\pi\text{-}\pi^*$  μετάβαση του βενζολικού δακτυλίου, ενώ εκείνες στα  $453$  και  $700\text{ nm}$  αντιστοιχούν στις μεταβάσεις polaron- $\pi^*$  και  $\pi\text{-polaron}$  του πολυμερούς, αντίστοιχα [202, 203]. Αντιθέτως, το φάσμα UV-vis των νανοφυλλιδίων εμφανίζει μόνο μια, καλά διακριτή κορυφή στα  $274\text{ nm}$  που αποδίδεται στις  $\pi\text{-}\pi^*$  μεταβάσεις εντός μεγάλης έκτασης των  $sp^2$  περιοχών (Σχήμα Δ.55, δεξιά) [186].

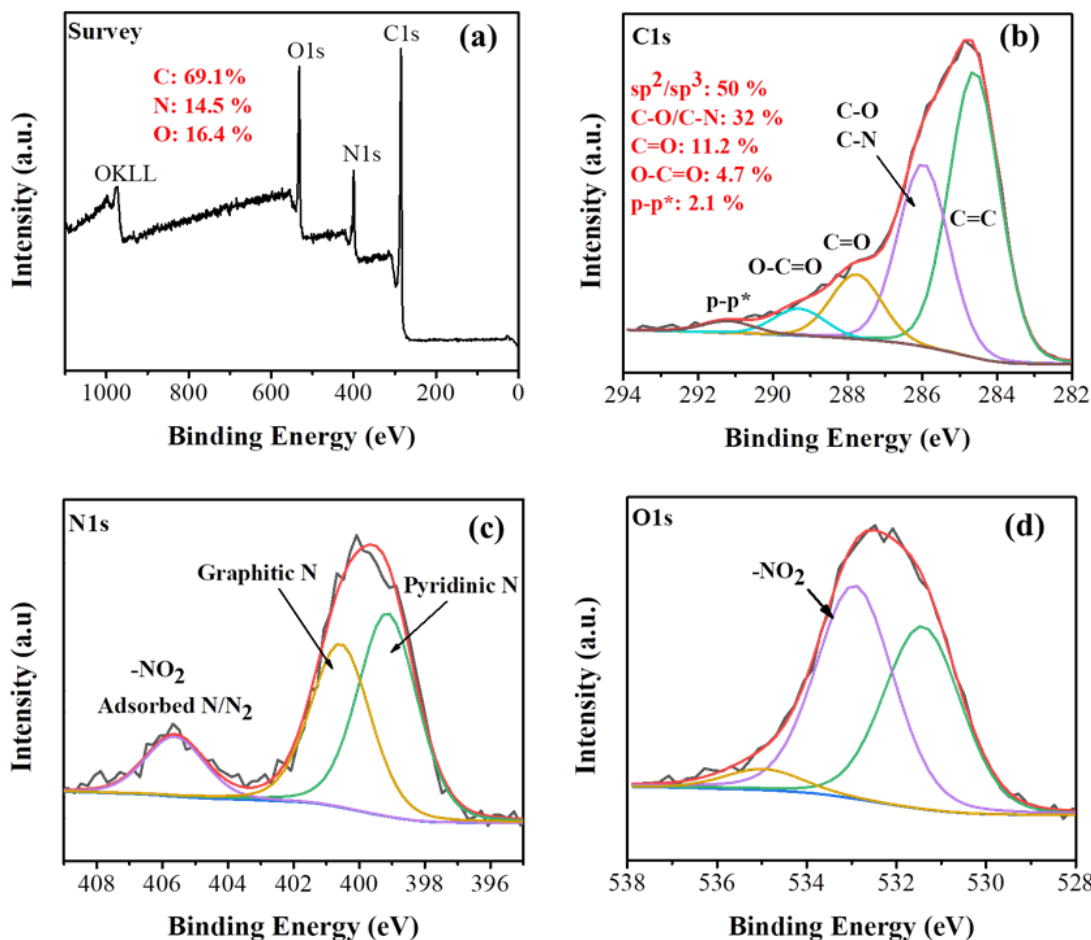


**Σχήμα Δ.55.** Φάσματα ATR-IR (δεξιά) και UV-vis (αριστερά) των (a) PANI και (b) νανοφυλλιδίων άνθρακα.

#### Δ.12.6.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X

Το φάσμα XPS επιφάνειας αποκαλύπτει σαφώς την παρουσία C, O και N στο δείγμα σε ποσοστά 69.1 %, 16.4 % και 14.5 % αντίστοιχα (Σχήμα Δ.56a). Το φάσμα υψηλής ευκρίνειας C1s δείχνει μια κορυφή στη δεσμική ενέργεια των 285.9 eV λόγω της παρουσίας των δεσμών C–N και C–O (Σχήμα Δ.56b). Οι άλλες συνιστώσες του C1s φάσματος αποδίδονται σε υβριδισμένα άτομα ανθράκων  $sp^2/sp^3$  στα 284.6 eV, στους δεσμούς C=O στα 287.8 eV και στους δεσμούς O–C=O στα 289.3 eV. Η κορυφή που διαφάνεται στα 291.2 eV αποδίδεται στις  $\pi-\pi^*$  μεταβάσεις εντός συζευγμένων  $sp^2$  ανθράκων [204].

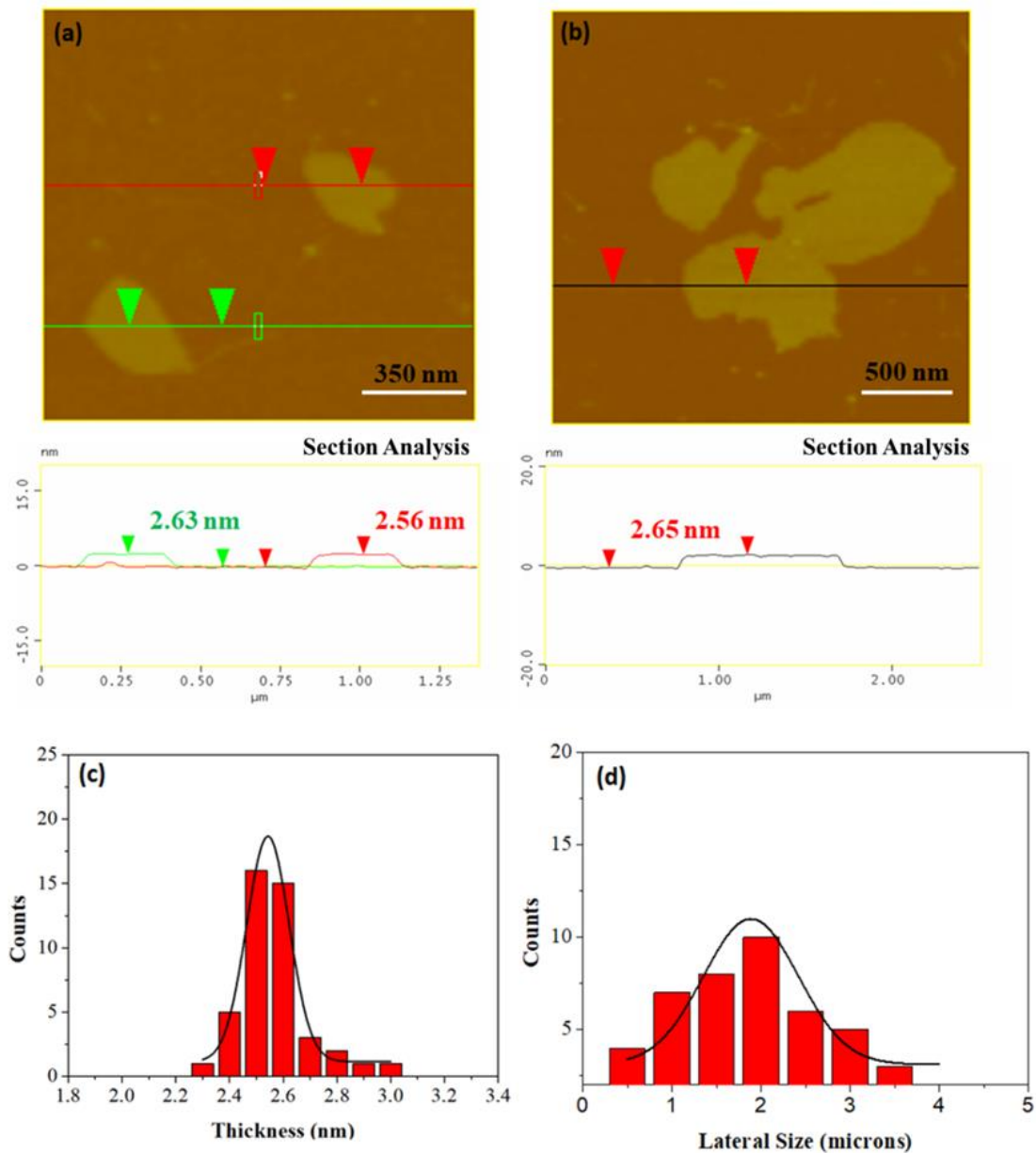
Το φάσμα υψηλής ανάλυσης N1s επιμερίζεται σε τρεις συνιστώσες (Σχήμα Δ.56c). Η κύρια συνιστώσα στα 399.1 eV με 47.5 % αποδίδεται στο N, ενώ η κορυφή στα 400.6 eV αντιστοιχεί στο γραφιτικό N [205]. Τέλος, η συνιστώσα στα 405.5 eV (14 %) μπορεί να αποδοθεί τόσο στα προσροφημένα άτομα N/N<sub>2</sub> όσο και στην παρουσία νιτρο-ομάδων (–NO<sub>2</sub>) σε επίπεδη και κεκλιμένη διευθέτηση [206, 207]. Η παρουσία των νιτρο-ομάδων αποδεικνύεται περαιτέρω στο φάσμα XPS υψηλής ανάλυσης O1s (Σχήμα Δ.56d) από τη χαρακτηριστική κορυφή στα 532.9 eV [208]. Η περιοχή που περικλείεται από τη συνιστώσα C1s των δεσμών C–N, λαμβάνοντας υπόψιν και τις γραφιτικές και πυριδινικές συνιστώσες στο N1s, επιβεβαιώνει ότι το άζωτο συνδέεται κυρίως ομοιοπολικά στη μήτρα άνθρακα.



**Σχήμα Δ.56.** Φάσματα XPS, (a) επιφανειακής σύστασης, (b) C1s, (c) N1s και (d) O1s υψηλής ευκρίνειας του στερεού άνθρακα.

### Δ.12.6.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης

Από τις AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ, το μέσο πάχος των νανοφυλλιδίων άνθρακα κυμαίνεται στα 2.5 – 2.6 nm (Σχήμα Δ.57, a–b). Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μια στατιστική ανάλυση κατανομής μεγέθους των νανοδομών. Στις κατανομές αυτές χρησιμοποιήθηκαν 43 τυχαία επιλεγμένες νανοδομές άνθρακα, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τα ιστογράμματα στατιστικής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Δ.57 (c, d εικόνες). Το ιστόγραμμα πάχους παρουσιάζει την καμπύλη Gauss να εμφανίζει μέγιστο στη μέση τιμή των 2.6 nm. Από την άλλη πλευρά, η κατανομή των πλευρικών διαστάσεων καλύπτει ένα ευρύ φάσμα στην κλίμακα των μm, με μέση τιμή τα 2 μm.



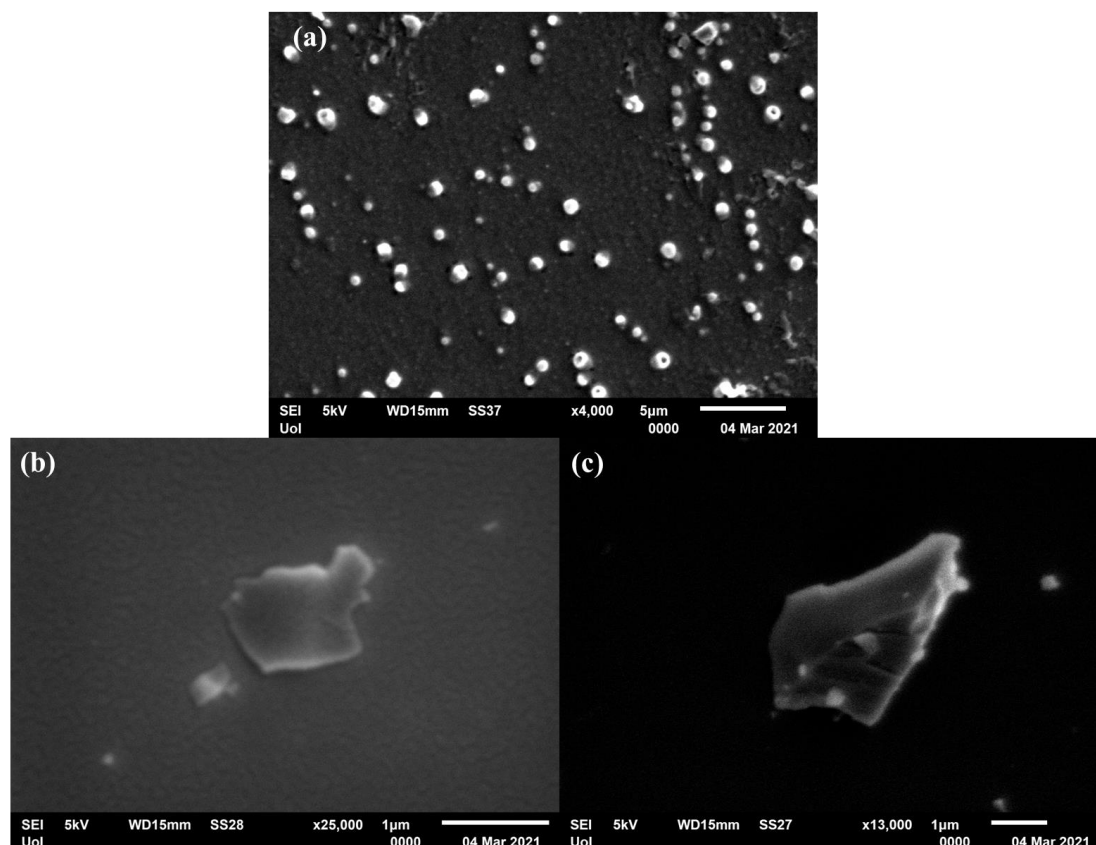
**Σχήμα Α.57.** (a, b) AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ των νανοφυλλιδίων άνθρακα. (c, d) Ιστογράμματα στατιστικής ανάλυσης πάχους και πλευρικού μεγέθους 43 τυχαία επιλεγμένων φύλλων.

#### Α.12.6.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της παραγόμενης νανοδομής άνθρακα μελετήθηκαν επίσης λεπτομερώς χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικές μικροσκοπίες. Οι εικόνες SEM και TEM αποκαλύπτουν αποκλειστικά την παρουσία νανοφυλλιδίων

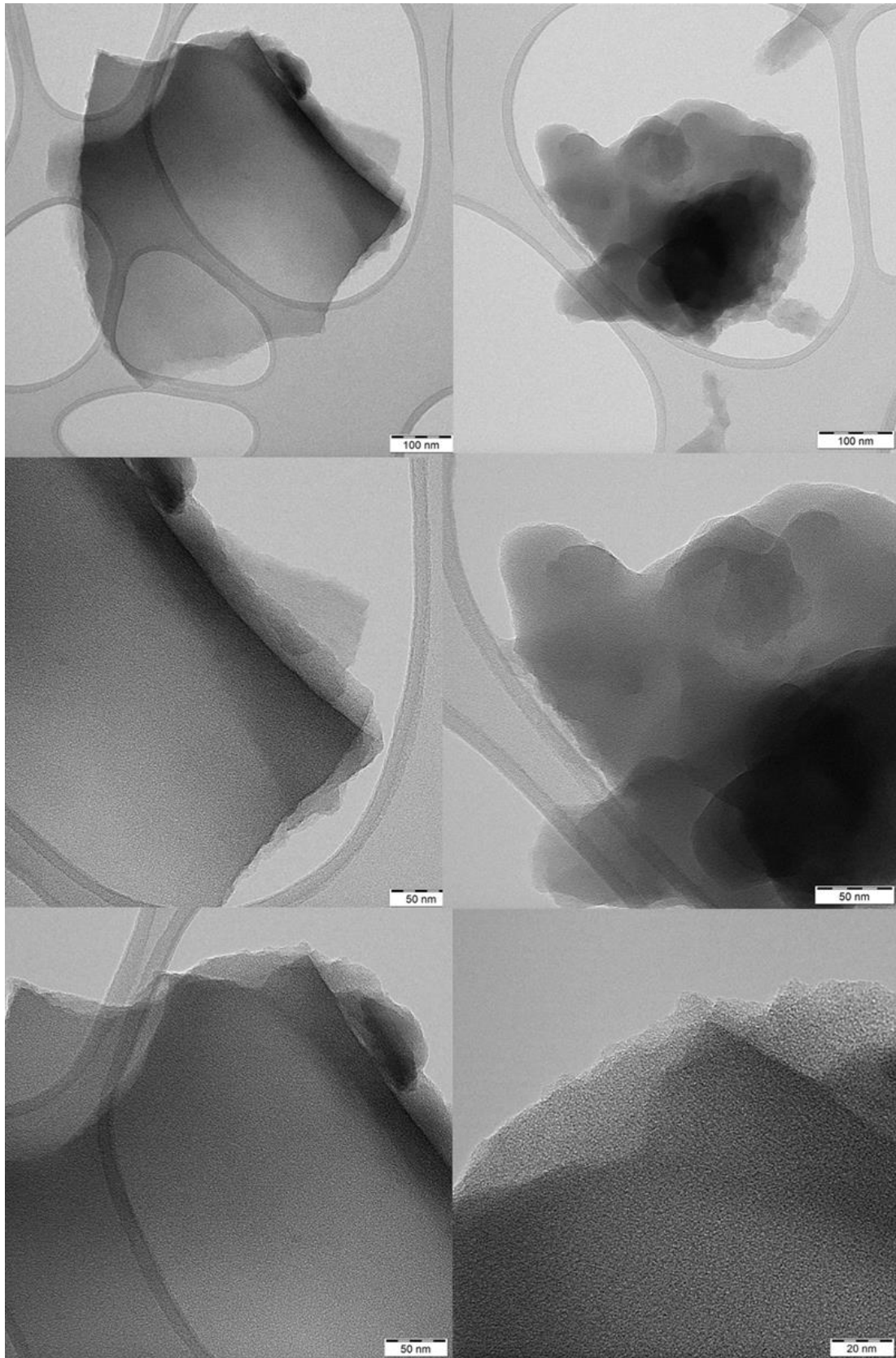
άνθρακα στο δείγμα (Σχήματα Δ.58 και Δ.59). Κατά συνέπεια, τα νανοφυλλίδια εμφανίζονται συμπαγή με πλευρικές διαστάσεις στην περιοχή των μm. Επιπλέον, εμφανίζουν πολυστρωματική δομή κοντά στις άκρες. Η χημική χαρτογράφηση HRTEM δείχνει μια ομοιόμορφη κατανομή των στοιχείων C, N και O, τα οποία ανιχνεύθηκαν και στο XPS. Όλα τα στοιχεία κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια της νανοδομής άνθρακα, εξασφαλίζοντας έτσι μια ομοιογενή σύσταση εντός του δείγματος.

Αξίζει να σημειωθεί, το γεγονός ότι η μορφολογία της αρχικής PANI είναι ριζικά διαφορετική με βάση τη μικροσκοπία SEM (Σχήμα Δ.58a), παρουσιάζοντας σφαιρικά νανοσωματίδια.

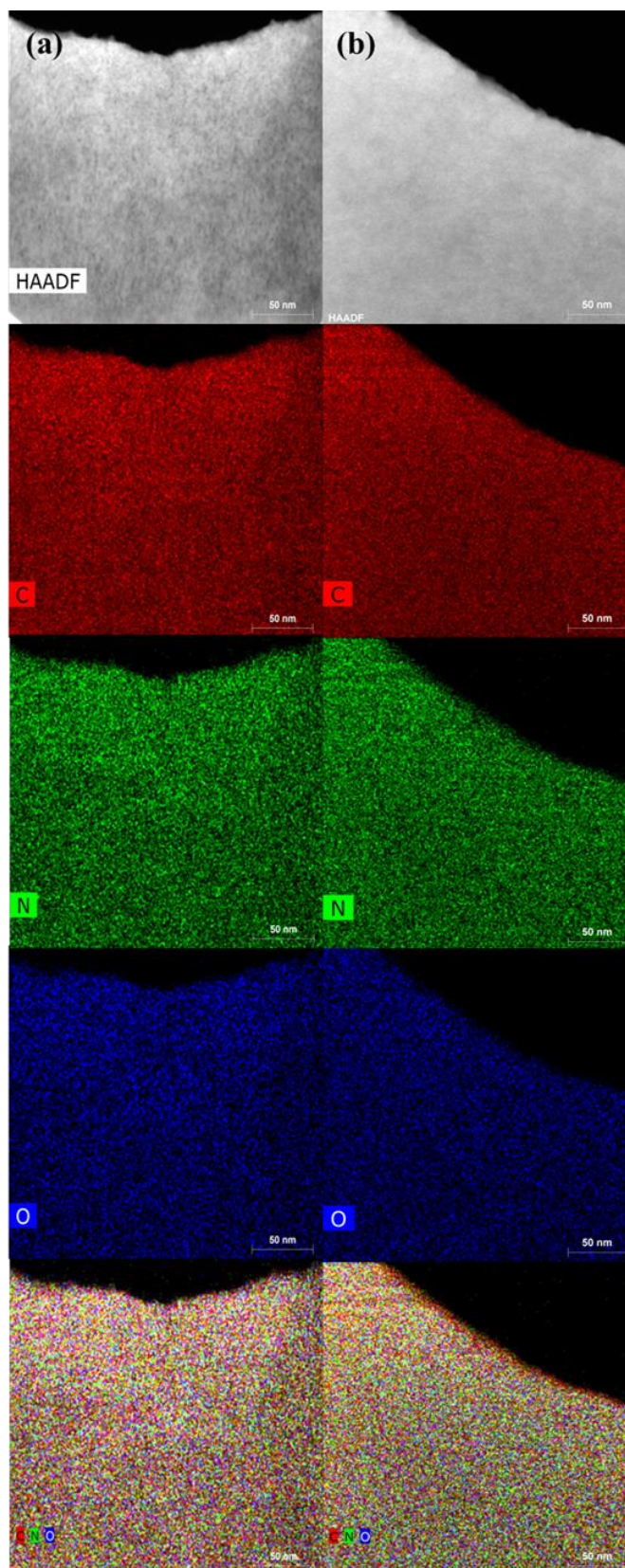


**Σχήμα Δ.58.** Εικόνες SEM της αρχικής PANI (a) και των παραγόμενων νανοφυλλιδίων άνθρακα (b, c).



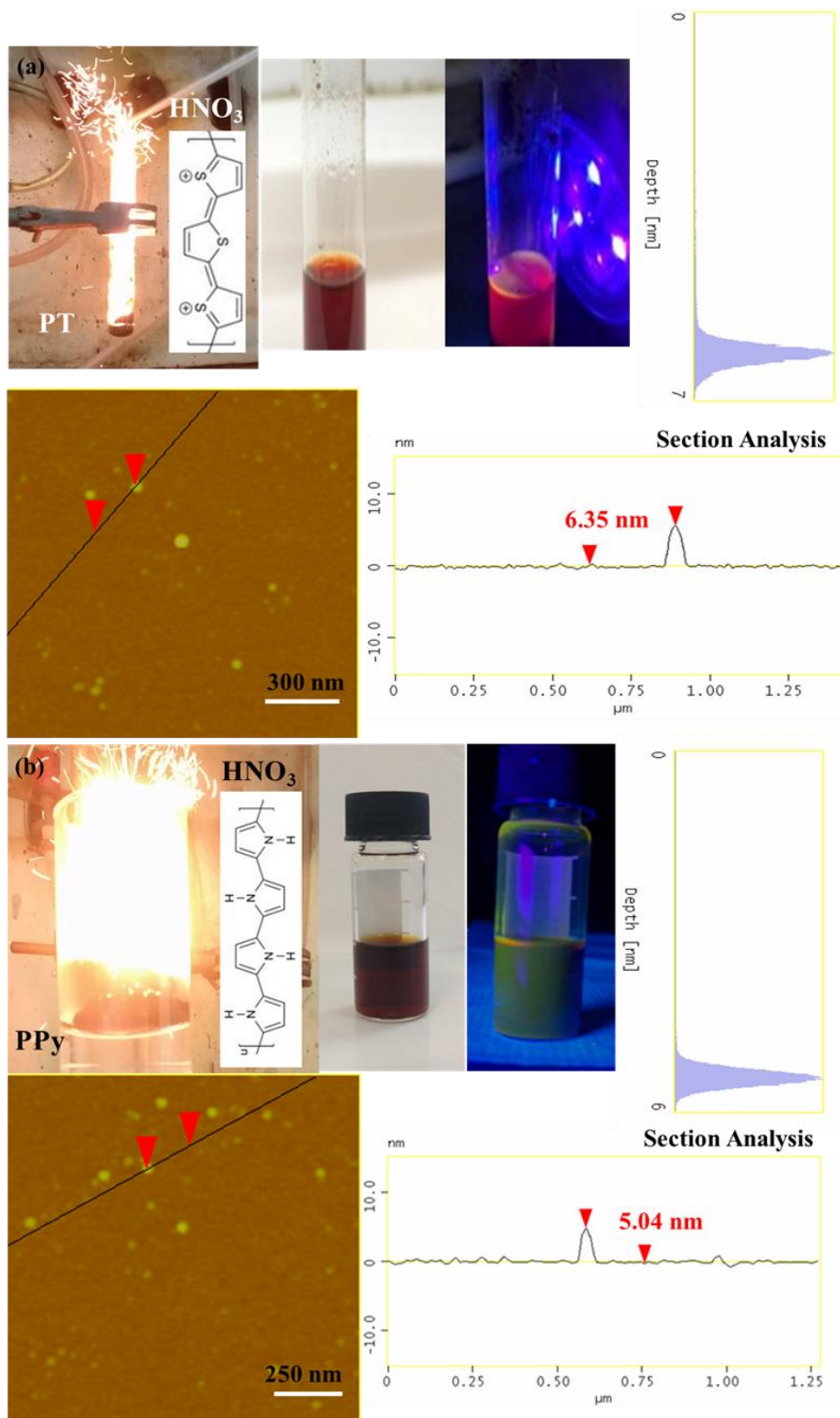


Σχήμα Δ.59. Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM των νανοφυλλιδίων άνθρακα.



**Σχήμα Δ.60.** Χημική χαρτογράφηση HRTEM των νανοφυλλιδίων άνθρακα (a, b). Το κόκκινο χρώμα υποδηλώνει τον C, το πράσινο το N και το μπλε το O. Οι εικόνες στο κάτω μέρος δείχνουν την ομοιόμορφη κατανομή των C, N και O μέσα στα φύλλα.

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί σε αγώγιμα πολυμερή εκτός από την πολυανιλίνη προς την παρασκευή νανοδομών άνθρακα διαφορετικού τύπου. Για παράδειγμα, το πολυθειοφαίνιο (PT) [209, 210] και το πολυπυρρόλιο (PPy) αντιδρούν επίσης υπεργολικά με αμιζόν νιτρικό οξύ προς την παραγωγή φθοριζουσών τελειών άνθρακα (Σχήμα Δ.61). Με βάση τις μελέτες AFM και στις δύο περιπτώσεις οι τελείες άνθρακα εμφανίζουν σφαιρικό σχήμα με στενή κατανομή μεγέθους 5 – 7 nm (Σχήμα Δ.61 a). Επιπλέον, δύναται να διασπαρθούν σε ακετόνη, δίνοντας έντονη φωταύγεια υπό υπεριώδη ακτινοβολία (380 nm): οι τελείες άνθρακα που προέρχονται από πολυθειοφαίνιο δίνουν εκπομπή στο κόκκινο (Σχήμα Δ.61 a), ενώ αυτές από το πολυπυρρόλιο στο πράσινο [211] (Σχήμα Δ.61 b). Οι διαφορετικές ιδιότητες εκπομπής των τελειών άνθρακα αντικατοπτρίζουν πιθανώς τη διαφορετική επίδραση του ατόμου στο ντόπινγκ (S– έναντι N–doped dots). Τα αποτελέσματα αυτά μαρτυρούν την ευρύτερη εφαρμογή των αγώγιμων πολυμερών στην υπεργολική σύνθεση νανοϋλικών άνθρακα. Τα ετεροάτομα που έλκουν ηλεκτρόνια από τους συζευγμένους διπλούς δεσμούς σε κοντινή απόσταση φαίνεται να ευνοούν την ανάφλεξη (π.χ. μέσω του σχηματισμού ενεργητικών νιτρο-ενώσεων ή ενδιάμεσων υπεροξειδίων) [212, 213].



**Σχήμα Δ.61.** Η υπερβολική ανάφλεξη του PT (a) και PPy (b) οδηγεί σε φθορίζουσες τελείες άνθρακα (δείτε για παράδειγμα τις αντίστοιχες διασπορές σε ακετόνη κάτω από φυσικό και υπεριώδες φως). Περιλαμβάνονται επίσης οι AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ των τελειών άνθρακα (a) του PT και (b) του PPy μαζί με τα ιστογράμματα κατανομής.

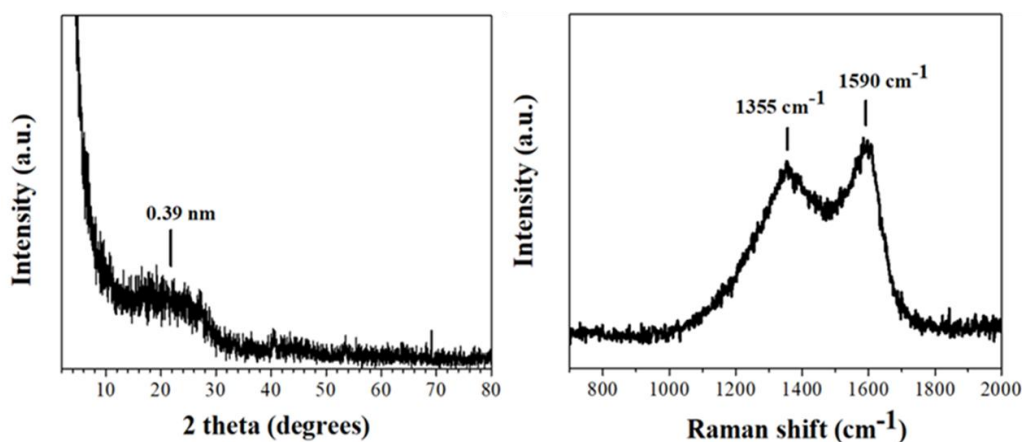
### Δ.13 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των υπερβολικών ζευγών στα οποία χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του νατρίου, $\text{Na}_2\text{O}_2$ (πηγή συμπυκνωμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου, $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Στο παρακάτω κεφάλαιο παρατίθενται το σύνολο των τεχνικών χαρακτηρισμού που αφορούν τόσο τα δομικά όσο και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν από τις υπερβολικές αντιδράσεις, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του νατρίου,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (πηγή συμπυκνωμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ως οξειδωτικό μέσο.

#### Δ.13.1 Υπερβολικό ζεύγος κόκκων καφέ/υπεροξείδιο του νατρίου, $\text{Na}_2\text{O}_2$

##### Δ.13.1.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman

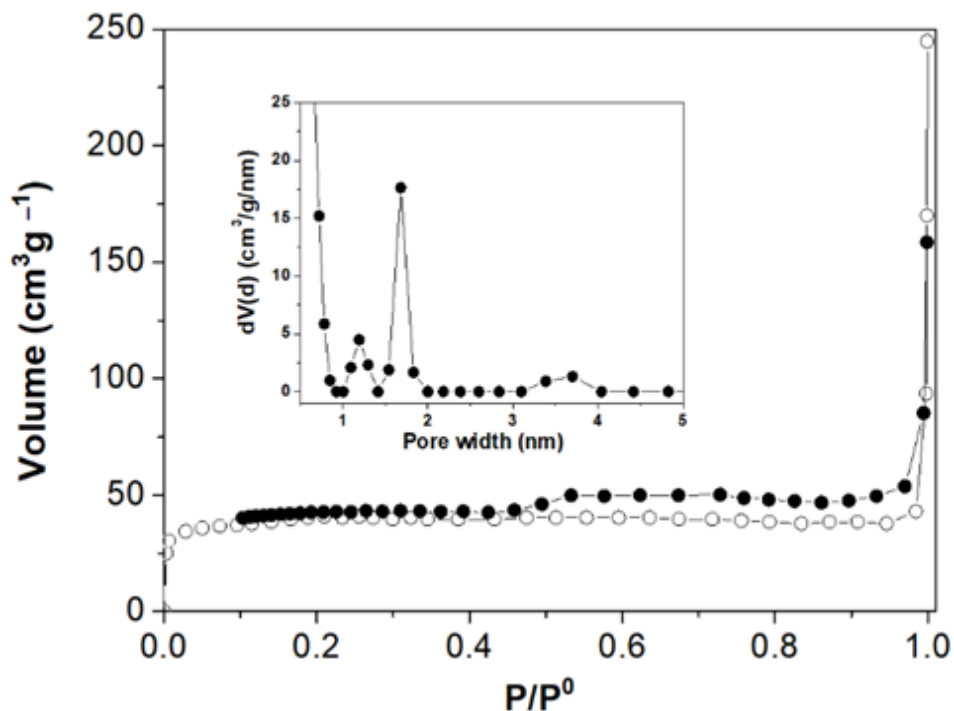
Το διάγραμμα XRD των νανοφυλλιδίων άνθρακα, τα οποία προέρχονται από την υπερβολική αντίδραση των κόκκων καφέ με ατμίζον νιτρικό οξύ παρουσίασε μια πολύ ευρεία ανάκλαση στις  $22^\circ$  και εφαρμόζοντας το νόμο Bragg προκύπτει ενδοστρωματική απόσταση ίση με  $d_{002} = 3.9 \text{ \AA}$  (Σχήμα Δ.62, αριστερά), σηματοδοτώντας με τον τρόπο αυτό, το σχηματισμό άμορφου άνθρακα με μεγάλη ενδοστρωματική απόσταση [167]. Ομοίως, η φασματοσκοπία Raman παρουσίασε τις χαρακτηριστικές ευρείες ζώνες D ( $1355 \text{ cm}^{-1}$ ) και G ( $1590 \text{ cm}^{-1}$ ) [185] με τον σχετικό λόγο των εντάσεων να προκύπτει:  $I_D / I_G = 0.9$  (Σχήμα Δ.62, δεξιά). Η εμφάνιση των συγκεκριμένων ταινιών υποδηλώνει το σχηματισμό μη κρυσταλλικού άνθρακα (άμορφου) [167].



Σχήμα Δ.62. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) (αριστερά) και φάσμα Raman (δεξιά) της νανοδομής άνθρακα.

#### Δ.13.1.2 Ισόθερμες άζώτου (N<sub>2</sub>) προσρόφησης – εκρόφησης

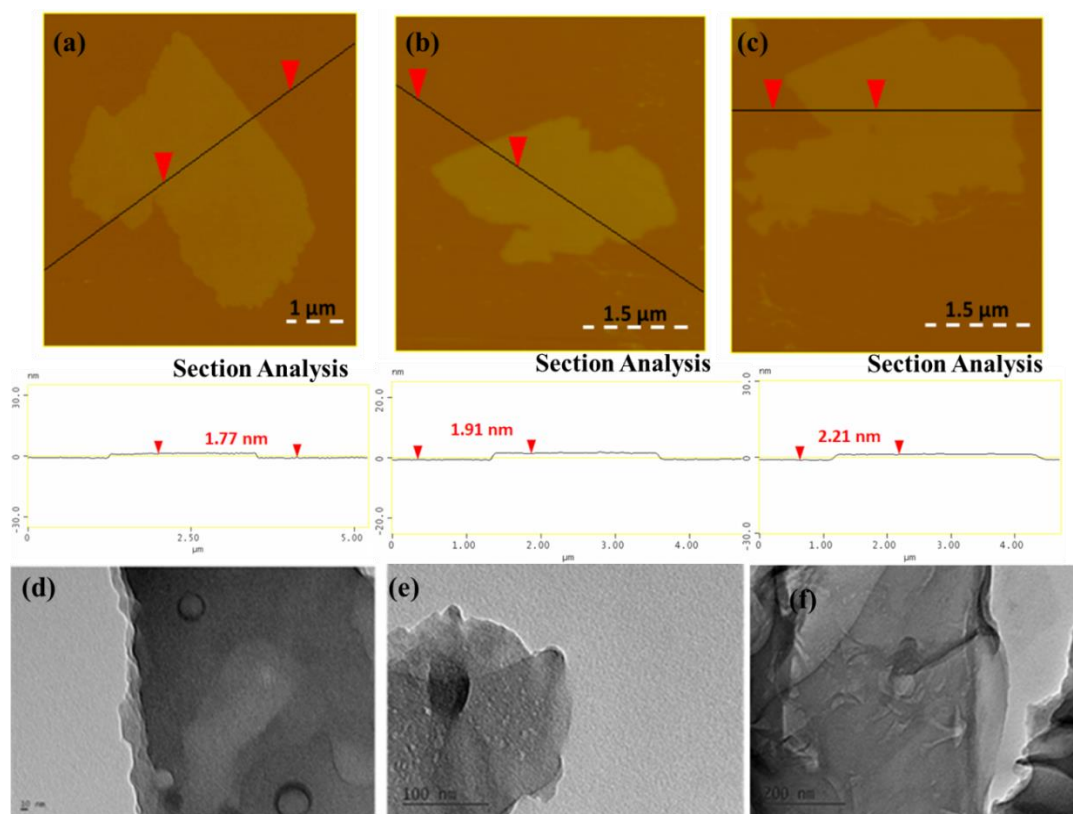
Οι ισόθερμες άζώτου (N<sub>2</sub>) προσρόφησης – εκρόφησης για τα νανοφυλλίδια άνθρακα παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.63 στο οποίο διακρίνεται μία ισόθερμη τύπου I σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC, με βρόχο υστέρησης τύπου H4 που είναι χαρακτηριστικός των πόρων με σχισμή (slit-shaped pores). Η ειδική επιφάνεια του δείγματος και ο συνολικός όγκος πόρων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση BET ( $S_{\text{BET}}$ ) ή εναλλακτικά, τις μεθόδους «t-plot» και Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT). Σύμφωνα με αυτές τις μεθόδους η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε στα 130 m<sup>2</sup>/g ( $S_{\text{BET}}$ ), 164 m<sup>2</sup>/g (St, t-plot) και 179 m<sup>2</sup>/g (QSDFT) αντίστοιχα, ενώ ο συνολικός όγκος πόρων βρέθηκε να είναι ίσος με 0.06 cm<sup>3</sup>/g (σε P/P<sub>0</sub> = 0.97), 0.06 cm<sup>3</sup>/g (t-plot) και 0.085 cm<sup>3</sup>/g (QSDFT). Από την PSD κατανομή πόρων (ένθετο) σύμφωνα με το μοντέλο QSDFT, τα νανοφυλλίδια άνθρακα εμφανίζουν μικροπόρους με δύο μέσα μεγέθη 1.2 nm και 1.7 nm αντίστοιχα, καθώς και μεσοπόρους με μέγεθος 3.7 nm. Ωστόσο, η ανάλυση του όγκου από το "t-plot" (Σχήμα Δ.63) έδειξε μόνο την παρουσία μικροπόρων, γεγονός το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τον τύπο της ισόθερμης προσρόφησης. Είναι προφανές ότι το παρατηρούμενο βήμα προς τα κάτω στον κλάδο της ισόθερμης εκρόφησης μεταξύ σχετικών πιέσεων 0.4 έως 0.6, είναι υπεύθυνο για την παρατηρούμενη μεσοπορώδη κορυφή στην καμπύλη PSD. Η συγκεκριμένη κορυφή δημιουργείται από την αυθόρμητη εξάτμιση του υγρού εντός των πόρων. Εκτός αυτού, η υστέρηση H3 ή H4 αποδίδεται συχνά στο φράξιμο των πόρων καθώς και στην εμφάνιση φαινομένων διήθησης (pore blocking and percolation phenomena) και δεν σχετίζεται μόνο με τη συμπίκνωση πόρων [214]. Από πρακτική άποψη, η ειδική επιφάνεια των νανοφυλλιδίων σε συνδυασμό με τις δραστικές ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στην επιφάνειά τους καθιστά το υλικό ιδιαίτερα χρήσιμο σε διαδικασίες προσρόφησης (π.χ., απομάκρυνση βαρέων μετάλλων ή οργανικών βαφών από το νερό).



**Σχήμα Δ.63.** Ισόθερμοι  $\text{N}_2$  προσρόφησης – εκρόφησης νανοφυλλιδίων άνθρακα. Ένθετο: Κατανομή μεγέθους πόρων μέσω ανάλυσης QSDFT.

### Δ.13.1.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η μικροσκοπία AFM του δείγματος κατέδειξε την παρουσία νανοφυλλιδίων άνθρακα με διαστάσεις στην περιοχή των  $\mu\text{m}$  και με πάχος που κυμαινόταν από 1.6 ως 2.5 nm (Σχήμα Δ.64, a, b, c). Η μορφολογία καθώς και το μέγεθος των φύλλων επιβεβαιώθηκαν επιπροσθέτως με μικροσκοπία TEM (Σχήμα Δ.64, d, e, f).



**Σχήμα Δ.64.** AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ και εικόνες TEM της νανοδομής άνθρακα που προέκυψε από το υπερβολικό ζεύγος κόκκων καφέ/ $\text{HNO}_3$ .

### Δ.13.2 Υπεργολικό ζεύγος $\text{C}_{60}/\text{Na}_2\text{O}_2$

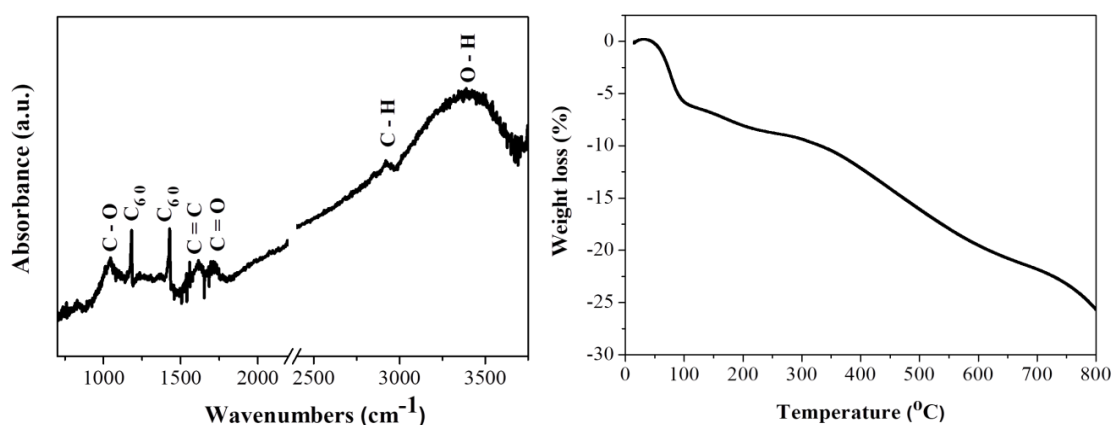
#### Δ.13.2.1 Φάσματα αποσβεσμένης ολικής ανάκλασης και θερμικής ανάλυσης

Το φάσμα ATR-IR του σκούρου καφέ στερεού που προέκυψε από την αντίδραση εμφάνισε αρκετές ευρείες ζώνες μέτριας έντασης στα  $3450\text{ cm}^{-1}$  που οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των  $-\text{OH}$ , στα  $<3000\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών  $-\text{C}-\text{H}$  (αλειφατικά), στα  $1717\text{ cm}^{-1}$  λόγω δονήσεων των δεσμών  $\text{C}=\text{O}$ , στα  $1618\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών ( $\text{C}=\text{C}$ , enol) και στα  $1045\text{ cm}^{-1}$  λόγω δονήσεων έκτασης των δεσμών  $\text{C}-\text{O}$  (Σχήμα Δ.65, αριστερά). Οι έντονες κορυφές στα  $1183\text{ cm}^{-1}$  και  $1427\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στα  $\text{C}_{60}$  που δεν έχουν αντιδράσει και τα οποία δεν μπορούν να αφαιρεθούν εντελώς με περαιτέρω πλύση (π.χ. με τολουόλιο). Αυτό το ζήτημα θα πρέπει να ληφθεί προσεκτικά υπόψη κατά τη διαδικασία του scale-up της συγκεκριμένης αντίδρασης. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι παρόμοιες με αυτές που ανέφεραν οι Afreen et al. για το



σχηματισμό φουλερολίων από  $C_{60}$  [215]. Ειδικά οι δονήσεις έκτασης των δεσμών O–H, C=C και C–O στα  $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1618\text{ cm}^{-1}$  και  $1045\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα, είναι ενδεικτικές της προσκόλλησης των ομάδων –OH στον κλωβό του  $C_{60}$ . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εμφάνιση των αλειφατικών C–H και των καρβονυλομάδων C=O στο φάσμα. Η καρβονυλομάδα συχνά αποδίδεται στη βιβλιογραφία στην αναδιάταξη της πιανακόλης σε φουλερενικές 1,2-διόλες [216]. Ωστόσο, μια τέτοια αναδιάταξη φαίνεται μάλλον απίθανη για τα φουλερένια, καθώς θα απαιτούσε την κίνηση ενός σκελετικού άνθρακα μέσα στον κλωβό. Επιπλέον, κάτι τέτοιο δεν θα μπορούσε να εξηγήσει την εμφάνιση της αλειφατικής ομάδας C–H στο φάσμα. Επομένως, αυτές οι κορυφές δύναται να αποδοθούν στον ταυτομερισμό της κετο-ενόλης, ο οποίος απλούστερα περιλαμβάνει την κίνηση ενός ατόμου υδρογόνου από την ομάδα υδροξυλίου της ομάδας C=C–OH (μορφή ενόλης) προς έναν άλφα άνθρακα.

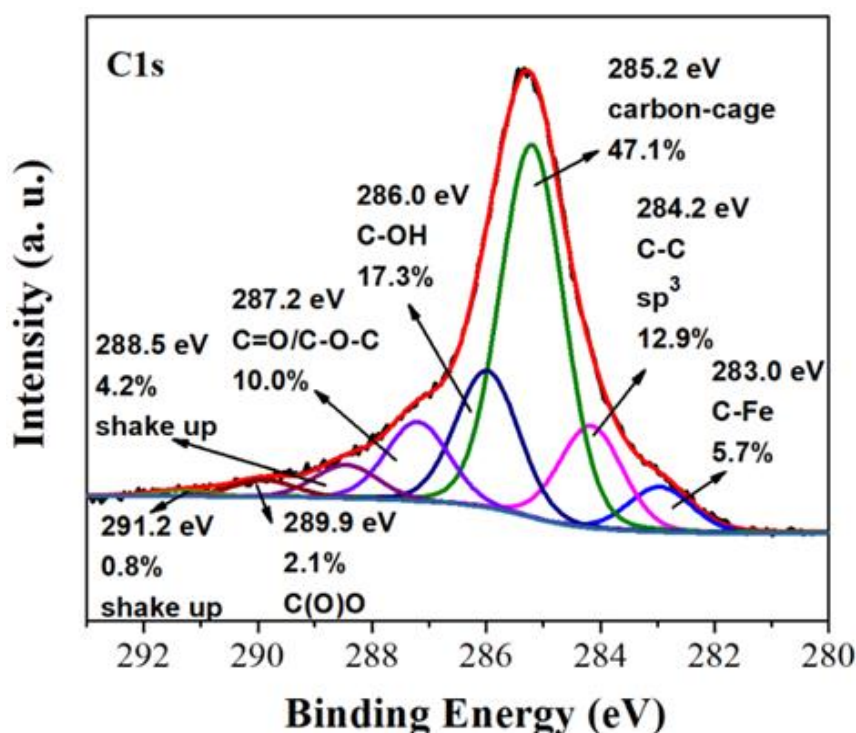
Από το διάγραμμα TGA υπό ατμόσφαιρα  $N_2$  (Σχήμα Δ.65, δεξιά), τα φουλερόλια παρουσίασαν μια πρώτη απώλεια βάρους κάτω από τους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  λόγω της απελευθέρωσης της υγρασίας (περίπου 8 % κ.β.) και μία δεύτερη μεταξύ  $150$  και  $600\text{ }^\circ\text{C}$  λόγω της αφυδροξυλίωσης του κλωβού (περίπου 13 % κ/β) [217]. Αυτές οι απώλειες βάρους συμφωνούν με τον τύπο  $C_{60}(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , δηλαδή το σχηματισμό ελαφρώς υδροξυλιωμένων φουλερολίων [218]. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο τελευταίος τύπος είναι κοντά στον τύπο  $C_{60}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  που έχει αναφερθεί προηγουμένως από τους Afreen et al. [215].



**Σχήμα Δ.65.** Φάσμα ATR (αριστερά) και διάγραμμα απώλειας βάρους (TGA) Raman (δεξιά) των υδροξυλιομένων φουλερενίων.

### Δ.13.2.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X

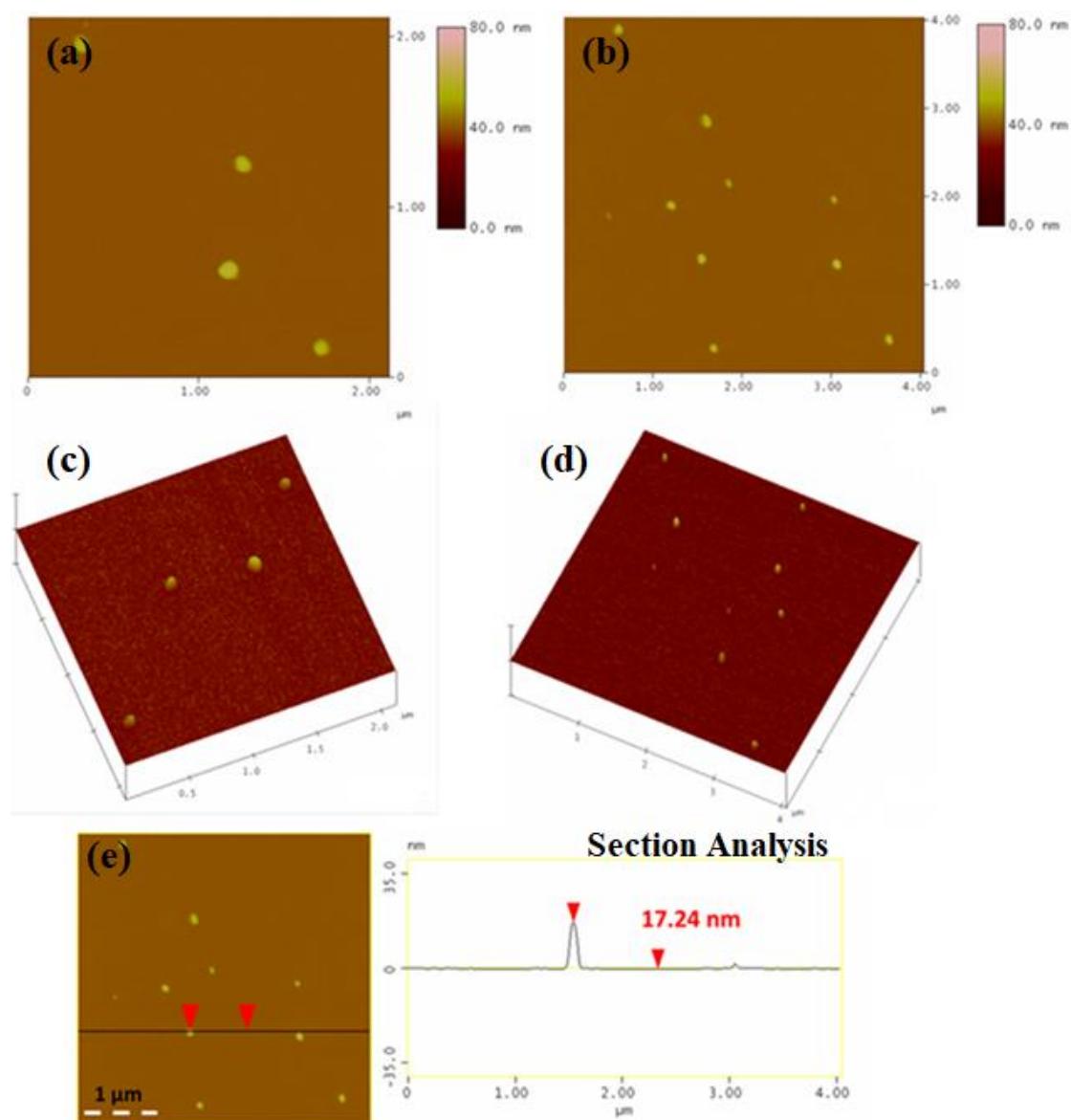
Το φάσμα υψηλής ευκρίνειας άνθρακα, (C1s) του XPS έδωσε χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη δομή των συντεθειμένων φουλερολίων (Σχήμα Δ.66). Η κύρια κορυφή στα 285.2 eV, οφείλεται στον κλωβό άνθρακα των φουλερολίων [219]. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τα άτομα C<sub>60</sub> του κλωβού (C<sub>60</sub>-cage atoms) ταυτοποιήθηκαν στα 288.5 eV και στα 291.2 eV [220, 221]. Από την άλλη πλευρά, το μικρό ποσοστό των sp<sup>3</sup> ατόμων άνθρακα που παρατηρείται στα 284.2 eV είναι σύμφωνο με το χαμηλό βαθμό χημικής τροποποίησης (ελαφρώς υδροξυλιωμένα φουλερόλια). Η κορυφή στα 286.0 eV είναι χαρακτηριστική των υδροξυλομάδων (C-OH), ενώ εκείνες στα 287.2 και 289.9 eV αποδίδονται σε δεσμούς C=O/C-O-C [222]. Τέλος, η χαρακτηριστική κορυφή στα 283.0 eV αποδίδεται σε καρβίδια του σιδήρου, τα οποία οφείλονται σε επιμόλυνση του δείγματος από το μεταλλικό δοχείο που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση.



Σχήμα Δ.66. Φάσμα XPS, C1s υψηλής ευκρίνειας των φουλερολίων.

### Δ.13.2.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Η μικροσκοπία AFM του υδατικού αιωρήματος των φουλερενίων αποκάλυψε την παρουσία μεγάλων σφαιρικών νανοσωματιδίων με μέγεθος που κυμαίνεται στην περιοχή των 15 – 25 nm (Σχήμα Δ.67). Τα φουλερόλια παρουσιάζουν συνήθως μέγεθος που κυμαίνεται κοντά στο 1.5 nm. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι σχηματίζονται μεγαλύτερα συσσωματώματα φουλερολίων (στην περιοχή από 10 ως 60 nm) ως αποτέλεσμα ισχυρών δεσμών υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ παρακείμενων κλωβών [223].



Σχήμα Δ.67. AFM εικόνες ύψους και 3D μορφολογίας και τοπογραφικού προφίλ των φουλερολίων.

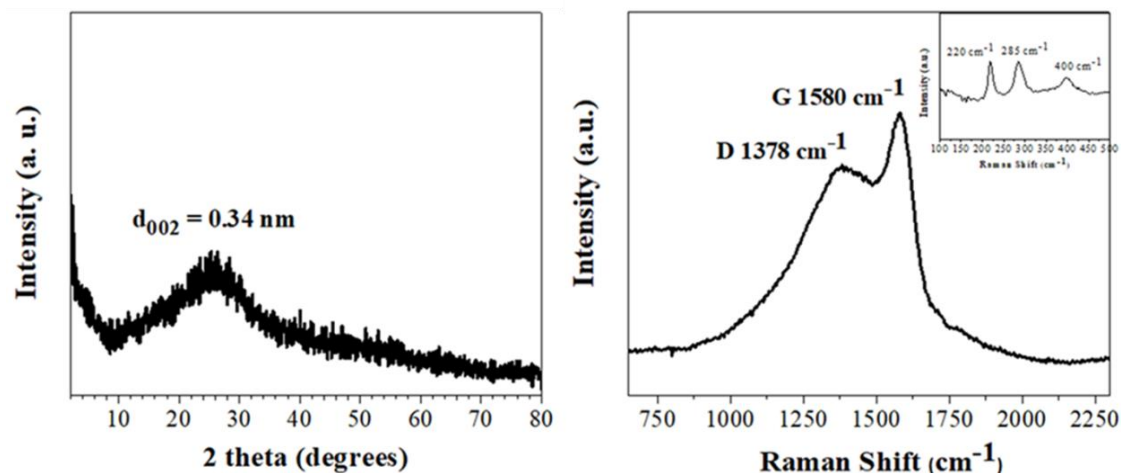
## **Δ.14 Μελέτη δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των υπερβολικών ζευγών στα οποία χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το υγρό βρώμιο (Br<sub>2</sub>).**

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται το σύνολο των τεχνικών χαρακτηρισμού των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν από τις υπερβολικές αντιδράσεις, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το υγρό βρώμιο ως οξειδωτικό μέσο.

### **Δ.14.1 Υπερβολικό ζεύγος φερροκενίου/ υγρό βρώμιο**

#### **Δ.14.1.1 Περίθλαση ακτίνων -X (XRD) και φασματοσκοπία Raman**

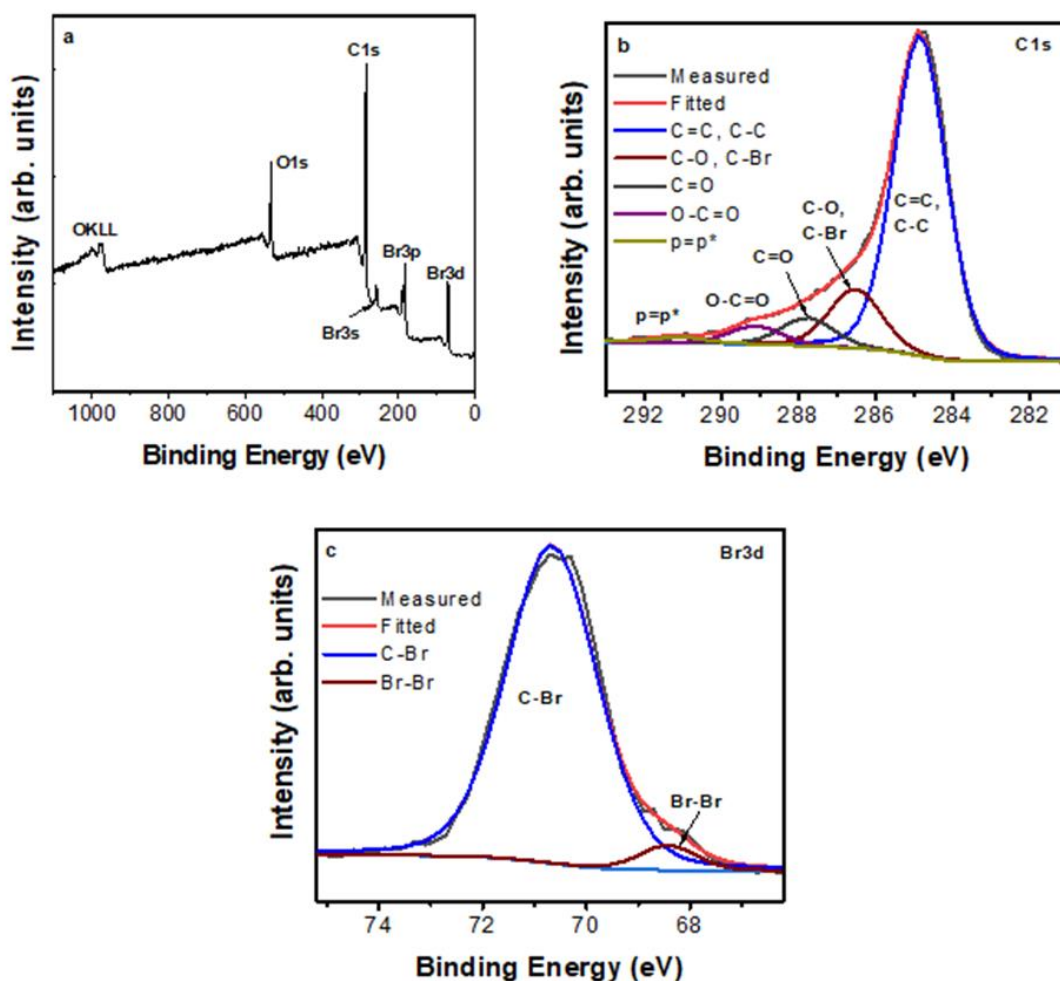
Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) της σκόνης που προέρχεται από την αντίδραση φερροκενίου με βρώμιο παρουσίασε μια ευρεία ανάκλαση δίνοντας έναν ενδοστρωματικό χώρο  $d_{002} = 3.4 \text{ \AA}$  (Σχήμα Δ.68, αριστερά), υποδεικνύοντας έτσι τον σχηματισμό άμορφου άνθρακα [224]. Η φασματοσκοπία Raman έδωσε τις χαρακτηριστικές ζώνες D ( $1378 \text{ cm}^{-1}$ ) και G ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) με λόγο έντασης  $I_D / I_G \sim 0.8$  (Σχήμα Δ.68, δεξιά), αποδεικνύοντας επίσης το σχηματισμό άμορφου άνθρακα [167]. Αξίζει να σημειωθεί ότι το στερεό περιείχε ένα σημαντικό ποσοστό  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, όπως αποδεικνύεται από τη σχετικά πιο έντονη και υψηλότερης έντασης ζώνη G. Επιπλέον, το φάσμα εμφάνισε και κάποιες κορυφές χαμηλής έντασης στα  $220, 285$  και  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( Σχήμα Δ.68, ένθετο). Αυτές οι κορυφές αποδόθηκαν στον αιματίτη [225].



**Σχήμα Δ.68.** Περίθλαση ακτίνων  $-X$  και φασματοσκοπία Raman της νανοδομής άνθρακα.

#### Δ.14.1.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων $-X$ (XPS)

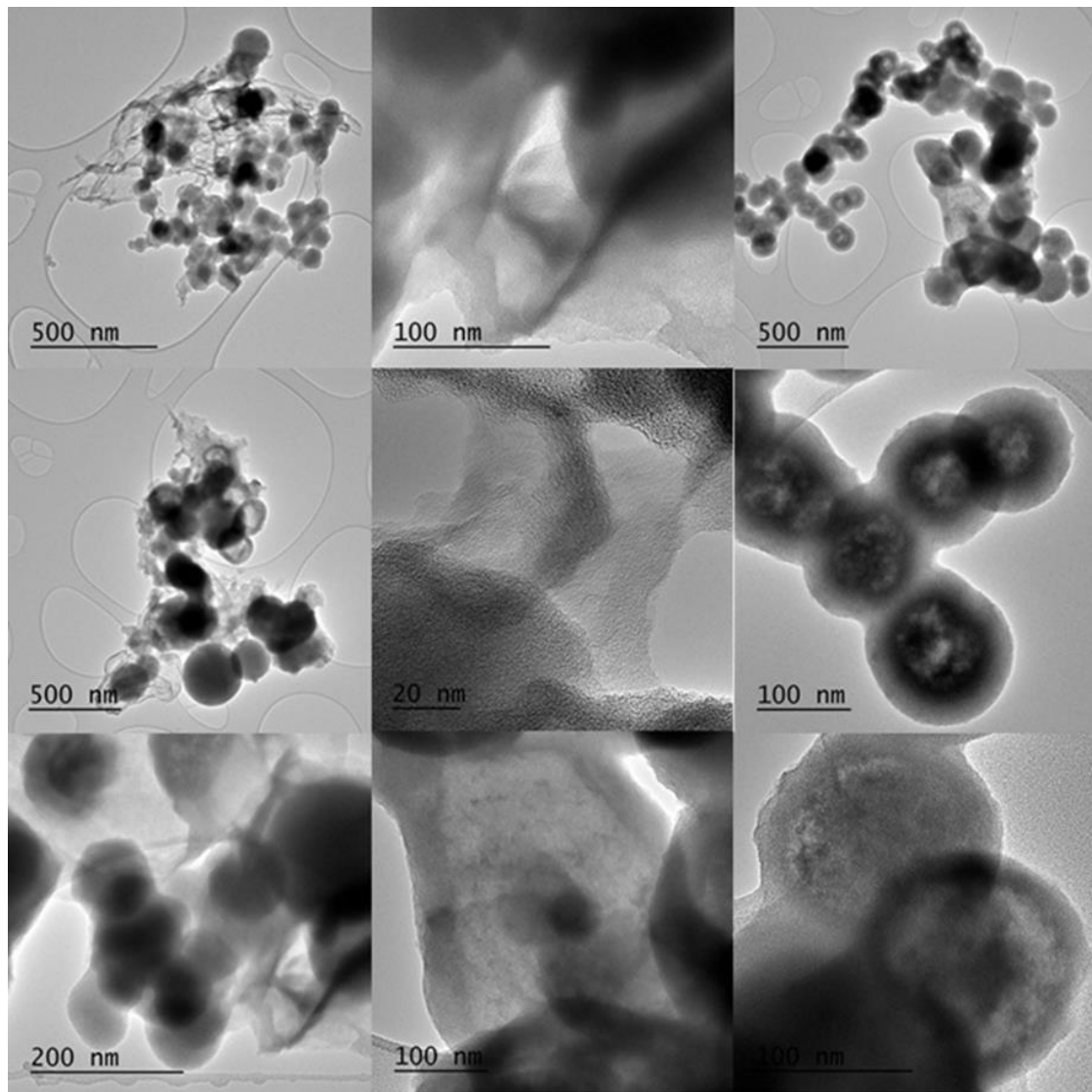
Τα φάσματα XPS κατέδειξαν την κυρίαρχη παρουσία του άνθρακα σε ποσοστό 80 %, οξυγόνου σε ποσοστό 14 % και βρωμίου σε ποσοστό 6 % (Σχήμα Δ.69 α). Η παρουσία του O αναμενόταν λόγω της σύνθεσης σε ατμόσφαιρα αέρα. Το φάσμα C1s (Σχήμα Δ.69 β) επιμερίζεται σε πέντε συνιστώσες που αντιστοιχούν στους άνθρακες  $sp^2/sp^3$  (284.8 eV, 74.1 %), στους δεσμούς C–O/ C–Br (286.5 eV, 13.8 %), C=O (287.8 eV, 6.5 % ) και O–C=O (289.1 eV, 4.3 %) αντίστοιχα. Οι δεσμοί C–O και C–Br εμφανίζονται συχνά με παρόμοιες ενέργειες δέσμησης [226, 227]. Η μικρή καμπύλη στα 291.1 eV που αντιπροσωπεύει το 1.3 % του φάσματος είναι το satellite χαρακτηριστικό που αποδίδεται στη μετάβαση  $\pi-\pi^*$  μεταξύ συζευγμένων ανθράκων  $sp^2$  [204]. Στο Σχήμα Δ.69 γ, το υψηλής ανάλυσης φάσμα Br3d επιμερίζεται σε δύο συνιστώσες. Η κύρια συνιστώσα στα 70.7 eV (95 %) οφείλεται στην παρουσία του ομοιοπολικού δεσμού C–Br, ενώ η μικρότερη στα 68.5 eV αποδίδεται στη φυσική απορρόφηση του Br<sub>2</sub> [227]. Το υψηλό ποσοστό του δεσμού C–Br επαληθεύει ότι το Br συνδέθηκε ομοιοπολικά πάνω στη μήτρα άνθρακα. Αυτός ο δεσμός επιβεβαιώθηκε επιπροσθέτως με υπέρυθη φασματοσκοπία από μια οξεία αλλά ασθενή κορυφή στα  $675\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στη δόνηση έκτασης του δεσμού C–Br.



**Σχήμα Δ.69.** (a) XPS φάσμα επιφάνειας, (b) C1s και (c) Br3d φάσματα υψηλής ευκρίνειας.

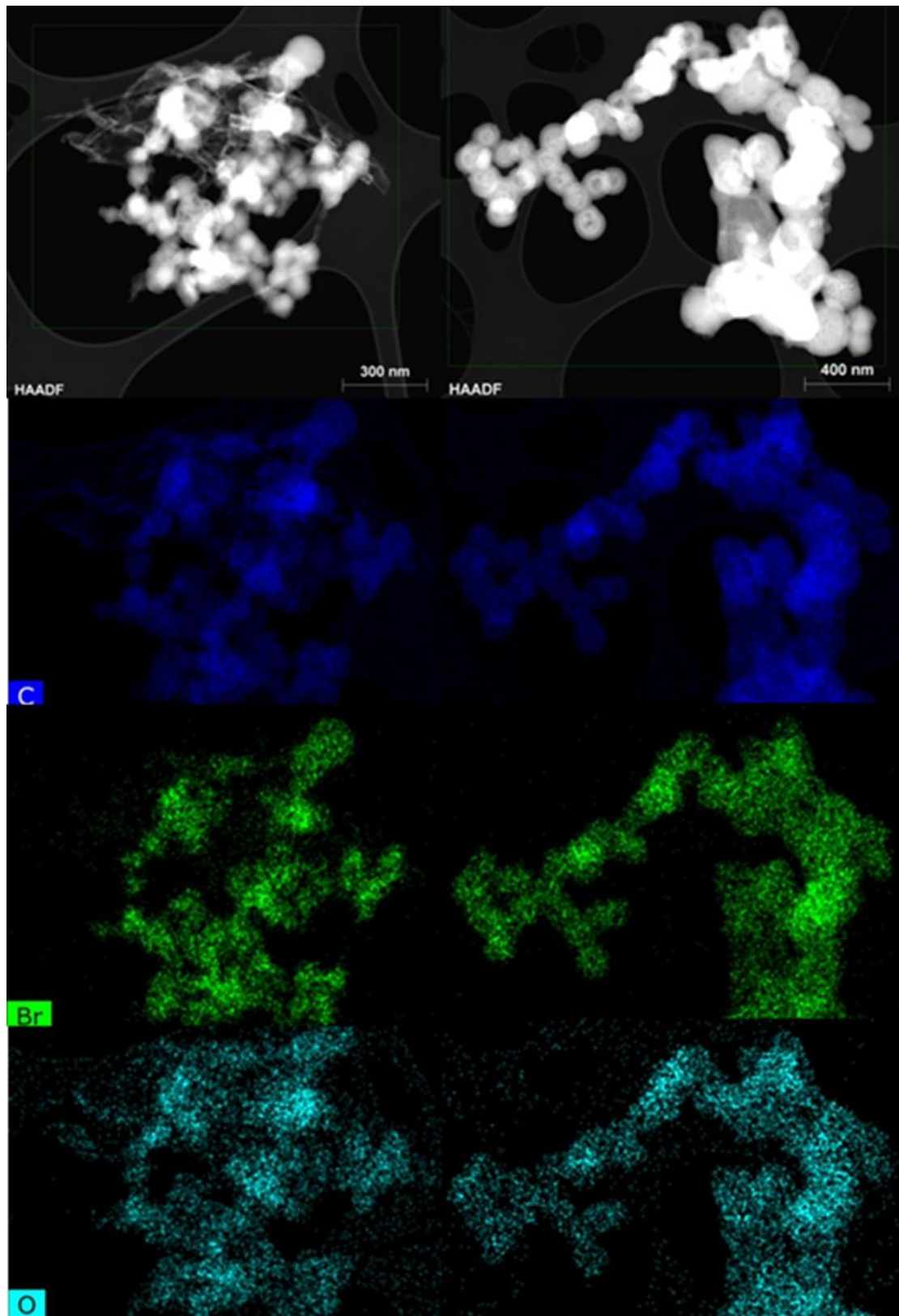
#### Δ.14.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η μικροσκοπία TEM αποκάλυψε το σχηματισμό συμπαγών νανοσφαιρών άνθρακα (διάμετρος: 50 – 150 nm), νανοφυλλιδίων (πλευρικές διαστάσεις: submicron ως micron) και κοίλες σφαίρες (εξωτερική διάμετρος 50 – 150 nm, πάχος τοιχώματος 20 – 30 nm) (Σχήμα Δ.70). Οι κυρίαρχες νανοδομές στο δείγμα ήταν οι συμπαγείς και κοίλες σφαίρες, ακολουθούμενες από τα νανοφυλλίδια σε μικρότερο βαθμό. Επίσης, παρατηρήθηκαν ορισμένες σωληνοειδείς κοίλες νανοδομές. Τέτοια μορφολογικά χαρακτηριστικά είναι αρκετά κοινά στις νανοδομές άνθρακα που προέρχονται από την πρόδρομη ένωση του φερόκενιου [228-230].



**Σχήμα Δ.70.** Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM από συμπαγείς σφαίρες (αριστερή στήλη), νανοφυλλίδια (μεσαία στήλη) και κοίλες σφαίρες άνθρακα (δεξιά στήλη).

Η χημική χαρτογράφηση (Σχήμα Δ.71) έδειξε μια ομοιόμορφη κατανομή των C, Br και O, των χημικών στοιχείων δηλαδή που ανιχνεύθηκαν μέσω του XPS στο δείγμα. Με άλλα λόγια, το Br και το O κατανεμήθηκαν ομοιόμορφα στην επιφάνεια της μήτρας άνθρακα, διασφαλίζοντας έτσι μία ομοιογενή σύσταση εντός του δείγματος.

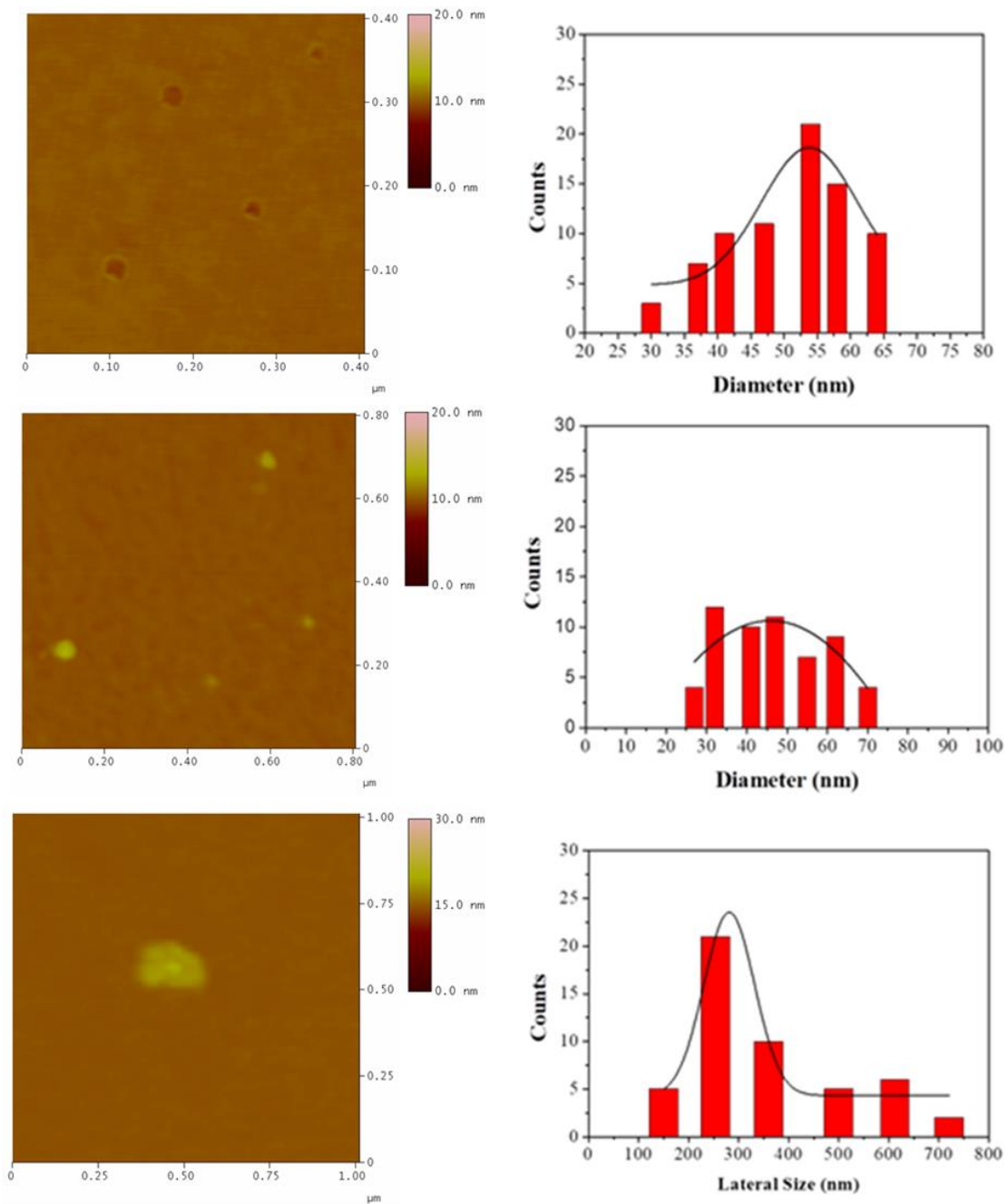


**Σχήμα Δ.71.** Χημική χαρτογράφηση συσπαγών σφαιρικών σωματιδίων (αριστερή στήλη) και κοίλων σφαιρών (δεξιά στήλη). Το βαθύ μπλε χρώμα υποδηλώνει C, το πράσινο Br και το ανοιχτό πράσινο-μπλε O.



#### **Δ.14.1.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)**

Για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, πραγματοποιήθηκε μια στατιστική ανάλυση με βάση τη μικροσκοπία AFM (Σχήμα Δ.72). Συνολικά καταγράφηκαν 60 τυχαία επιλεγμένες νανοδομές άνθρακα οι οποίες και χρησιμοποιήθηκαν για τη στατιστική ανάλυση των ιστογραμμάτων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Δ.72. Στην περίπτωση των κοίλων σφαιρών (που κυριαρχούν στο δείγμα), η προσαρμογή της καμπύλης Gauss επικεντρώθηκε σε μια μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 54 nm. Από την άλλη πλευρά, η διάμετρος των συμπαγών νανοσφαιρών άνθρακα καταλάμβανε ένα μεγάλο εύρος, μεταξύ 25–71 nm. Το ιστόγραμμα κατανομής AFM των νανοφυλλιδίων έδειξε ότι το πλευρικό μέγεθος κυμαινόταν στη submicron κλίμακα.

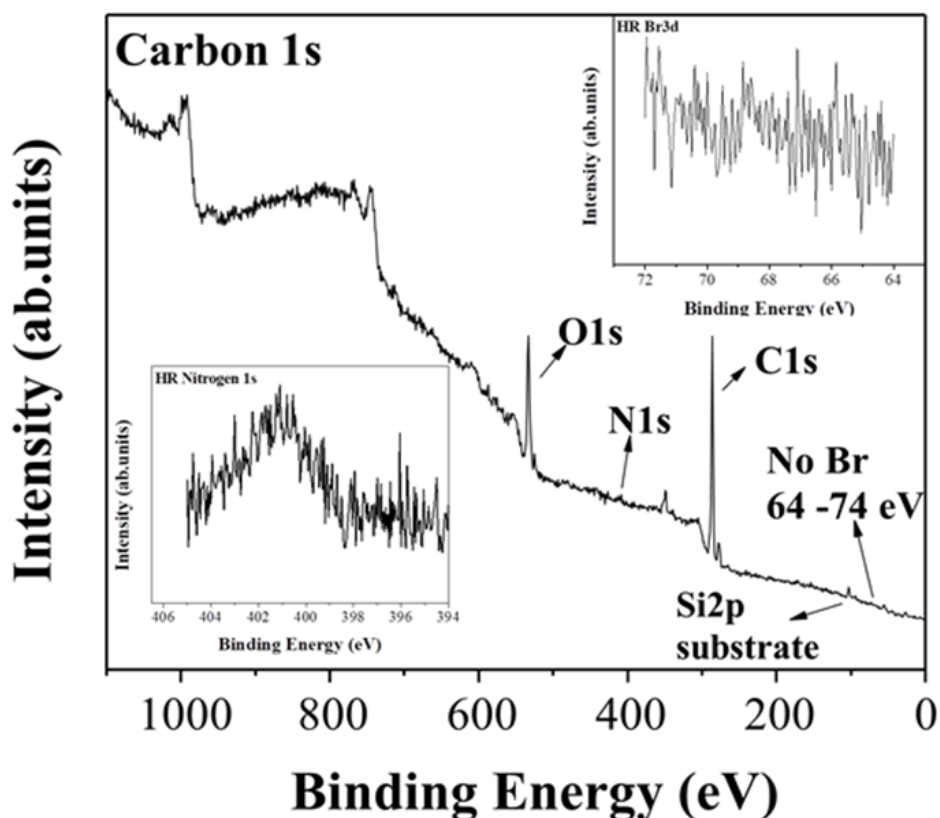


**Σχήμα Α.72.** Εικόνες AFM ύψους και στατιστική ανάλυση των κοίλων σφαιρών (πάνω), συμπαγών σφαιρών άνθρακα (μεσαία) και νανοφυλλιδίων (κάτω).

#### Δ.14.1.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X της χημικά τροποποιημένης νανοδομής άνθρακα

Από το φάσμα XPS ταυτοποιήθηκαν οι χημικές δραστικές ομάδες της τροποποιημένης με διγλυκολαμίνη, νανοδομής άνθρακα. Από το φάσμα της

επιφάνειας παρατηρούνται οι κορυφές των φωτοηλεκτρονίων C1s και O1s ενώ από το φάσμα υψηλής ανάλυσης του Br3d (Σχήμα Δ.73, πάνω δεξιά) απουσιάζει η κορυφή του Br3d. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την εμφάνιση ασθενούς σήματος N (C/N ~25.7) στο φάσμα αποδεικνύουν την επιτυχή προσκόλληση της διγλυκολαμίνης στην επιφάνεια του άνθρακα (Σχήμα Δ.73, ένθετα).

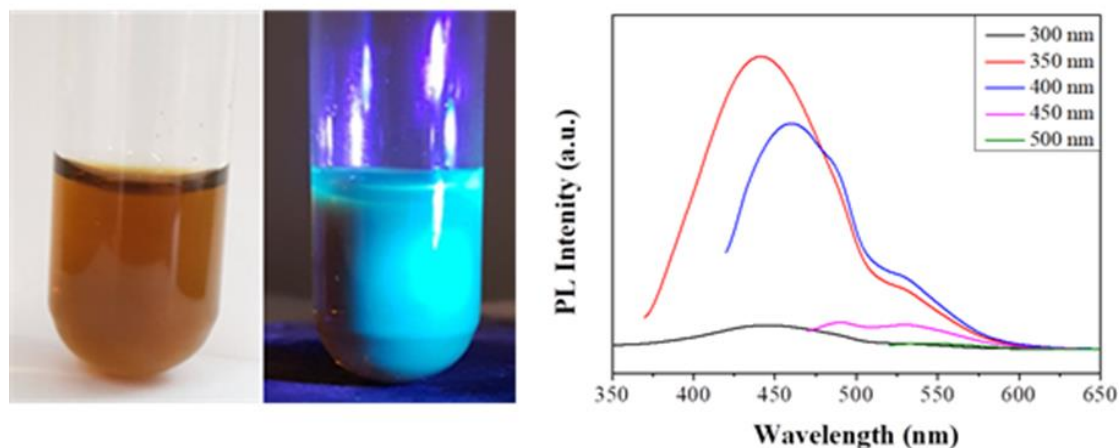


**Σχήμα Δ.73.** XPS φάσμα επιφάνειας και C1s υψηλής ευκρίνειας της χημικά τροποποιημένης νανοδομής άνθρακα. Ένθετο επάνω-δεξιά: φάσμα υψηλής ευκρίνειας του Br3d. Ένθετο κάτω-αριστερά: φάσμα υψηλής ευκρίνειας του N1s.

#### Δ.14.1.6 Φάσματα φωταύγειας χημικά τροποποιημένης νανοδομής άνθρακα

Η αμίνη που συνδέθηκε όπως ανωτέρω παρείχε την ικανότητα διασποράς του παραγώγου άνθρακα στο νερό (Σχήμα Δ.74, αριστερά). Ωστόσο, το πιο σημαντικό ήταν το γεγονός πως η κolloειδής διασπορά παρουσίαζε γαλαζοπράσινο φθορισμό κατά την έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία (Σχήμα Δ.74, αριστερά). Αυτό επιβεβαιώθηκε από το φάσμα φθορισμού της διασποράς, στο οποίο παρατηρήθηκε μέγιστη εκπομπή στη γαλαζοπράσινη περιοχή του ορατού φάσματος (Σχήμα Δ.74,

δεξιά). Οι εξαρτώμενες από τη διέγερση εκπομπές και η κβαντική απόδοση (3 %) του συστήματος είναι χαρακτηριστικές και συγκρίσιμες με αυτή των τελειών άνθρακα [171].



**Σχήμα Δ.74.** (Αριστερά) υδατική διασπορά του τροποποιημένου με διγλυκολαμίνη στερεού κάτω από φυσικό και υπεριώδες φως. (Δεξιά) Τα αντίστοιχα φάσματα φθορισμού του τροποποιημένου με αμίνη άνθρακα σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης ( $\lambda_{ex}$  ως ένθετο).

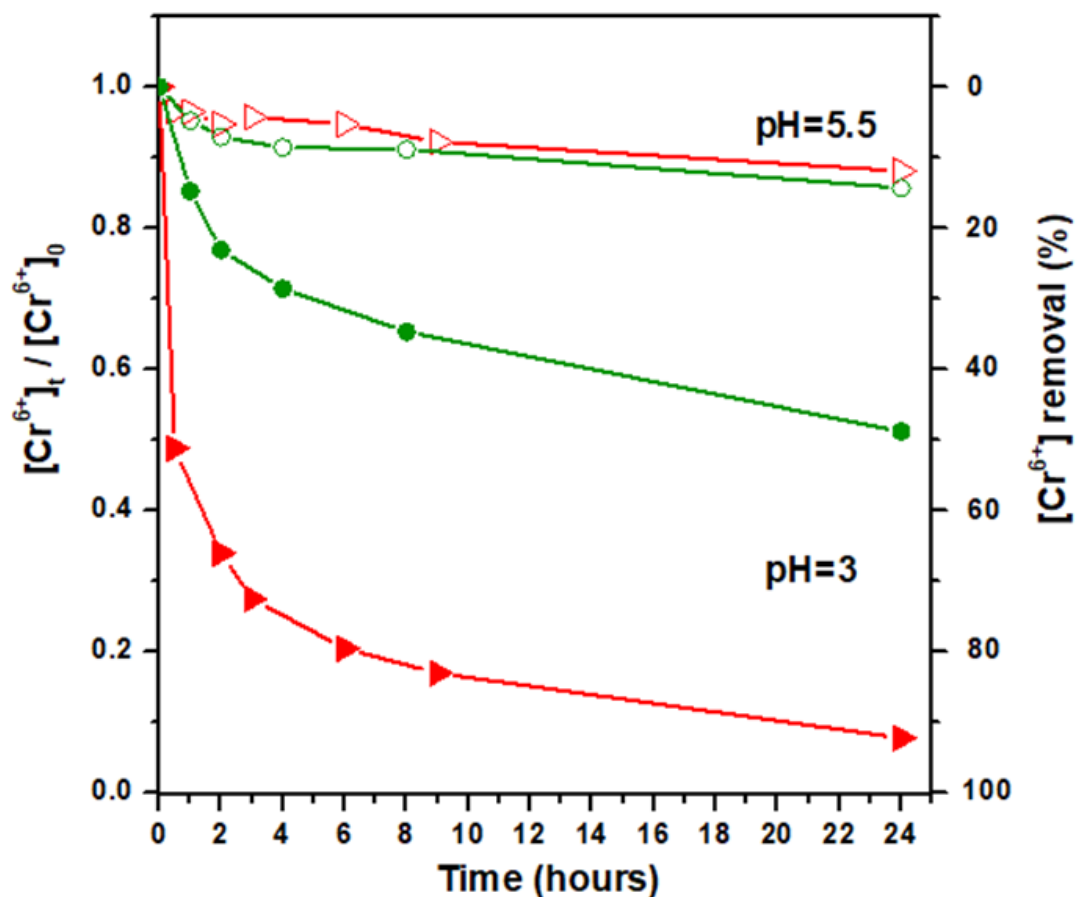
Αξίζει να σημειωθεί πως η συγκεκριμένη ιδιότητα δεν εμφανίστηκε στο αρχικό στερεό ή αντίστοιχα στη διγλυκολαμίνη. Γενικά, η κβαντική απόδοση των τελειών άνθρακα είναι χαμηλότερη από εκείνη των συμβατικών κβαντικών τελειών, π.χ. 3 – 10 % έναντι 50 %. Τιμές κβαντικής απόδοσης  $\geq 10$  % γενικά θεωρούνται ύποπτες όσον αφορά την καθαρότητα των τελειών άνθρακα [172]. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία η ενεργοποίηση της επιφάνειας αποτελεί ένα θεμελιώδες εργαλείο στην ενίσχυση του φθορισμού των νανοτελειών άνθρακα και συνήθως περιλαμβάνει αμίνες ως παράγοντες ενεργοποίησης [231-235]. Εκτός από αυτό, είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ο ρόλος της διγλυκολαμίνης ως τροποποιητή. Για παράδειγμα, η αμίνη χρησιμοποιείται συνήθως στη σύνθεση βιοσυμβατών υλικών για βιολογικές εφαρμογές. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν το φθορίζον παράγωγο ένα πολύ υποσχόμενο υλικό σε βιο-εφαρμογές (π.χ. βιο-απεικόνιση και στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων). Από τα προαναφερθέντα, γίνεται προφανές ότι η κατάλληλη επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων άνθρακα μπορεί να προσδώσει νέες ιδιότητες στα υλικά μας για ποικίλες εφαρμογές.

### **Δ.15 Εφαρμογές νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν μέσω των υπερβολικών αντιδράσεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο το ατμίζον νιτρικό οξύ (100 % HNO<sub>3</sub>)**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται κάποιες πρακτικές εφαρμογές των παραγόμενων λειτουργικών υλικών του άνθρακα όπως στην αφαίρεση αποβλήτων, στην προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου, στον αποχρωματισμό οργανικών βαφών κ.ά.

#### **Δ.15.1 Υπερβολικό ζεύγος των γαντιών νιτριλίου / 100% HNO<sub>3</sub> : Προσρόφηση εξασθενών ιόντων χρωμίου από υδατικά διαλύματα**

Σε μία πρώτη εφαρμογή, διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα του C-GLOVE για την προσρόφηση των εξασθενών ιόντων χρωμίου από υδατικά διαλύματα διενεργώντας κινητικά πειράματα προσρόφησης [236]. Το Σχήμα Δ.75 δείχνει την αποτελεσματικότητα του υλικού στην απομάκρυνση Cr (VI) σε αρχικές συγκεντρώσεις ίσες με 6 mg / L ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης για δύο διαφορετικές τιμές pH (5.5 και 3) στους 25 °C. Για λόγους σύγκρισης διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα προσρόφησης του μεσοπορώδους άνθρακα (CMK-3) υπό τις ίδιες συνθήκες [236]. Οι αποδόσεις απομάκρυνσης ιόντων χρωμίου των C-GLOVE και CMK-3 μετά από 24 ώρες χρόνου αντίδρασης σε pH = 5.5 προσδιορίστηκαν σε 15 % και 12 % αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, σε pH = 3, οι αντίστοιχες αποδόσεις έφτασαν το 50 % και το 92 % για το C-GLOVE και τον CMK-3 αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί, πως τα κινητικά δεδομένα και για τους δύο άνθρακες ερμηνεύθηκαν από ένα ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο [236]. Ως εκ τούτου, οι γραφικές παραστάσεις του 1/Cr (VI) έναντι του χρόνου παρήγαγαν γραμμικές γραφικές παραστάσεις με συντελεστές συσχέτισης (R<sup>2</sup>) υψηλότερους από 0.98, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός προσρόφησης χρωμίου από τους ροφητές προσαρμόζεται σε ένα ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο.



Σχήμα Δ.75. Επίδραση της αρχικής τιμής pH (5.5 και 3) στην απόδοση της απομάκρυνσης του Cr (VI) με C-GLOVE (○●) και CMK-3 (△▲).

#### Δ.15.2 Υπεργολικό ζεύγος των γαντιών νιτριλίου / 100% HNO<sub>3</sub> : Θερμαντική διάταξη (Heating Stove) προς σχηματισμό γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα

Σε μια δεύτερη εφαρμογή, η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση των γαντιών νιτριλίου με το ατμίζον νιτρικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για τον γρήγορο θερμικό μετασχηματισμό μίας κατάλληλης μοριακής πρόδρομης ένωσης σε γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα. Για το σκοπό αυτό, αποκόπηκε το μεσαίο δάχτυλο από το γάντι νιτριλίου (μάζα περίπου 0.4 g) και γεμίστηκε με 1 g ενός παραγώγου της τριαζίνης, το διχλωροϊσοκυανουρικό οξύ, το οποίο είναι ένα ένυδρο άλας του νατρίου (διχλωροϊσοκυανουρικό νάτριο, Ezidesaqua, 98%). Γενικά, οι τριαζίνες θεωρούνται κατάλληλες πρόδρομες ενώσεις ώστε να παραχθεί γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα με θέρμανση. Το γεμισμένο άκρο διπλώθηκε ερμητικά και τοποθετήθηκε στο κάτω μέρος ενός χωνευτηρίου αλούμινας (διάμετρος: 4 cm, ύψος: 5.5 cm). Στο χωνευτήρι,

προστέθηκε γρήγορα 1 mL αμιζοντος νιτρικού οξέος. Η ανάφλεξη του γαντιού νιτριλίου παρείχε την απαραίτητη θερμότητα για το θερμικό μετασχηματισμό του εγκλεισμένου (λευκού χρώματος) παραγώγου της τριαζίνης σε κίτρινο γραφικό νιτρίδιο του άνθρακα, ενεργώντας έτσι ως ένα είδος θερμαντικής διάταξης. Μετά τη ψύξη, το εσωτερικό προϊόν διαχωρίστηκε μηχανικά υπό τη μορφή κίτρινων κομματιών. Τα κομμάτια λειοτριβήθηκαν σε μία λεπτόκοκκη σκόνη και πραγματοποιήθηκαν αρκετές εκπλύσεις με ζεστό νερό και ακετόνη πριν από τη ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου. Η συνολική διαδικασία απεικονίζεται στο Σχήμα Δ.76.



**Σχήμα Δ.76.** Επάνω αριστερά προς τα δεξιά κάτω: το μεσαίο δάκτυλο από ένα γάντι νιτριλίου μεσαίου μεγέθους κόπηκε και τοποθετήθηκε σε αυτό κοκκώδες διγλωροϊσοκυανουρικό οξύ, ένα ένυδρο άλας νατρίου (δομή στο ένθετο). Το γεμισμένο άκρο διπλώθηκε ερμητικά και τοποθετήθηκε στο κάτω μέρος ενός χωνευτηρίου αλούμινας. Με την ταχεία προσθήκη αμιζοντος νιτρικού οξέος, το γάντι νιτριλίου αναφλέχθηκε, παρέχοντας την απαραίτητη θερμότητα για το θερμικό μετασχηματισμό του εσώκλειστου παραγώγου της τριαζίνης σε γραφικό νιτρίδιο του άνθρακα. Το προϊόν διαχωρίστηκε μηχανικά από το εξωτερικό περίβλημα του ανθρακοποιημένου γαντιού συντρίμια άνθρακα με τη μορφή κίτρινων κομματιών

(γυάλινο φιαλίδιο στο κάτω δεξιό κάτω μέρος). Ο καθαρισμός των κομματιών έδωσε μία κίτρινη σκόνη γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (κάτω ένθετο).

#### **Δ.15.2.1 Περίθλαση ακτίνων -X**

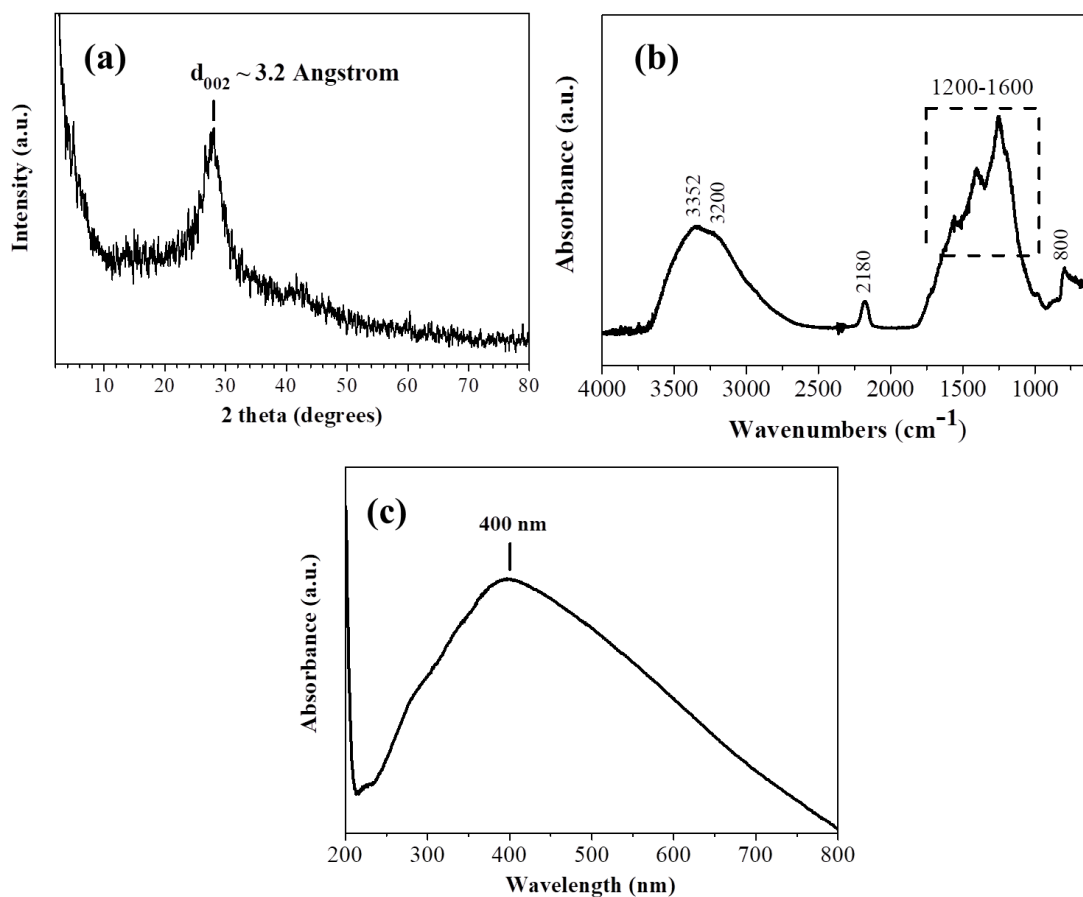
Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) της κίτρινης σκόνης (Σχήμα Δ.77, a) παρουσίασε μια έντονη κορυφή που αντιστοιχεί στη (002) ανάκλαση, η οποία δίνει μια ενδοστρωματική απόσταση ίση με  $\sim 3.2 \text{ \AA}$ , τιμή η οποία είναι αποδεκτή για την ενδοστρωματική απόσταση του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα [237, 238]. Ο ασθενής ώμος που φαίνεται σε  $2\theta = 14^\circ$  αποδίδεται στο (100) επίπεδο του φυλλόμορφου υλικού.

#### **Δ.15.2.2 Φάσματα αποσβεσνόμενης ολικής ανάκλασης (ATR-IR), Raman και UV-vis**

Το φάσμα ATR-IR του δείγματος (Σχήμα Δ.77, b) εμφάνισε κάποιες ευρείες μπάντες από  $-\text{NH}_2$  ομάδες στα  $3352 \text{ cm}^{-1}$  και  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ η κορυφή στα  $800 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις των δακτυλίων της τριαζίνης [237, 238]. Οι κορυφές που παρατηρούνται στην περιοχή  $1200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών  $\text{C}=\text{N}/\text{C}-\text{N}$  των ετεροκυκλικών δακτυλίων τριαζίνης [238]. Τέλος, η κορυφή στα  $2180 \text{ cm}^{-1}$  αποδόθηκε σε εκκρεμείς τριπλούς δεσμούς των ομάδων  $-\text{CN}$  [239].

Το φάσμα ορατού-υπεριώδους (UV-vis) του υλικού, το οποίο καταγράφηκε σε αιώρημα αιθανόλης (Δ.77, c) εμφάνισε μια ισχυρή απορρόφηση στα  $400 \text{ nm}$  (ιώδες τμήμα του ορατού φάσματος), ερμηνεύοντας με τον τρόπο αυτό το κίτρινο χρώμα του ημιαγωγικού στερεού λόγω ενδογενούς ενεργειακού χάσματος (intrinsic band-gap energy) [240].

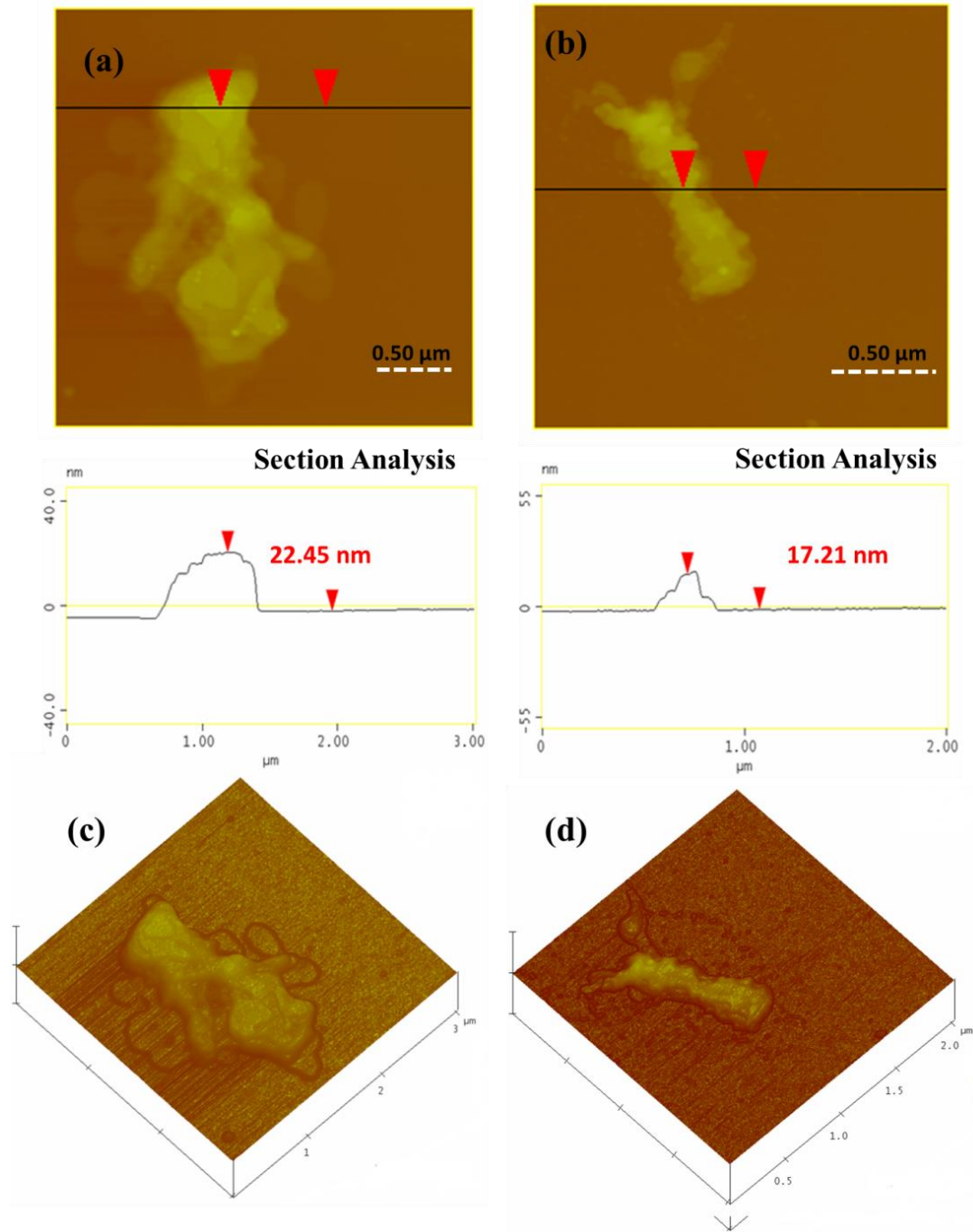




**Σχήμα Δ.77.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $-X$  (XRD) (a), Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR-IR) (b) και φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) (c).

### Δ.15.2.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

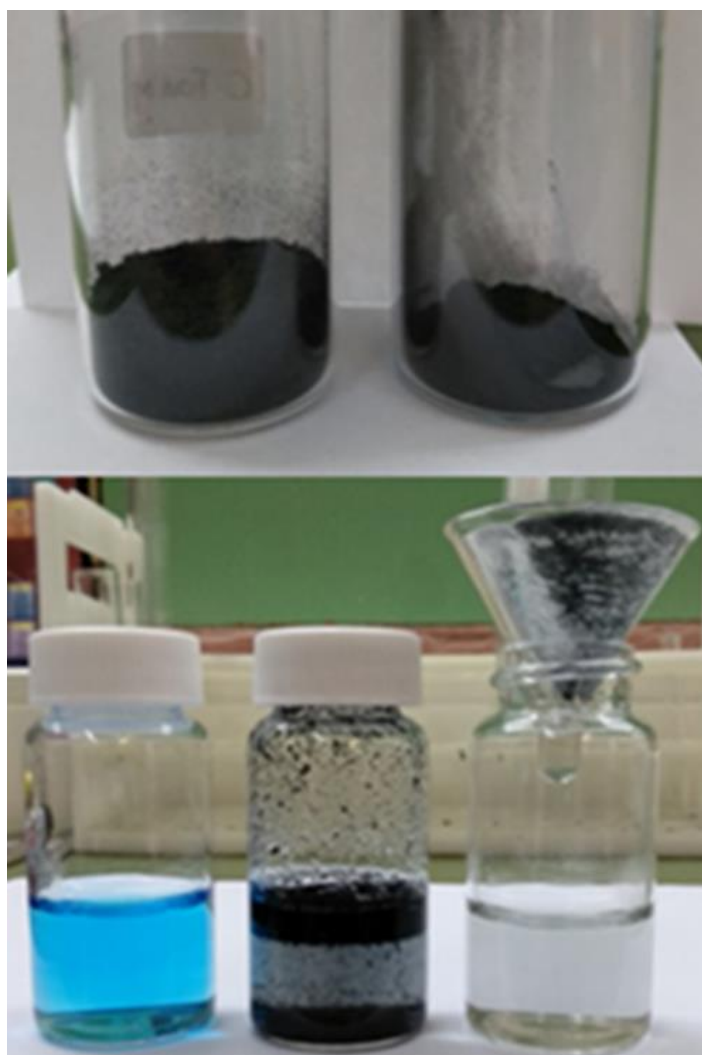
Από τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) αποκαλύφθηκε η πολυστρωματική φύση του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα. Από τις AFM εικόνες του τοπογραφικού προφίλ παρουσιάζονται πακέτα φύλλων του υλικού με μέσο πάχος, το οποίο κυμαίνεται  $\sim 20$  nm. Τέτοιου είδους εικόνες AFM είναι αντιπροσωπευτικές και απολύτως σύμφωνες με τη φύση πολυστρωματικών υλικών (Σχήμα Δ.78).



**Σχήμα Δ.78.** Εικόνες AFM τοπογραφικού προφίλ και τρισδιάστατες (3D) μορφολογίες του γραφικού νιτριδίου του άνθρακα που καταδεικνύουν την παρουσία παχών πολυστρωματικών πλακών.

### Δ.15.3 Υπεργολικό ζεύγους ανιλίνης / 100% HNO<sub>3</sub> :Αποχρωματισμός υδατικών διαλυμάτων από οργανικές βαφές

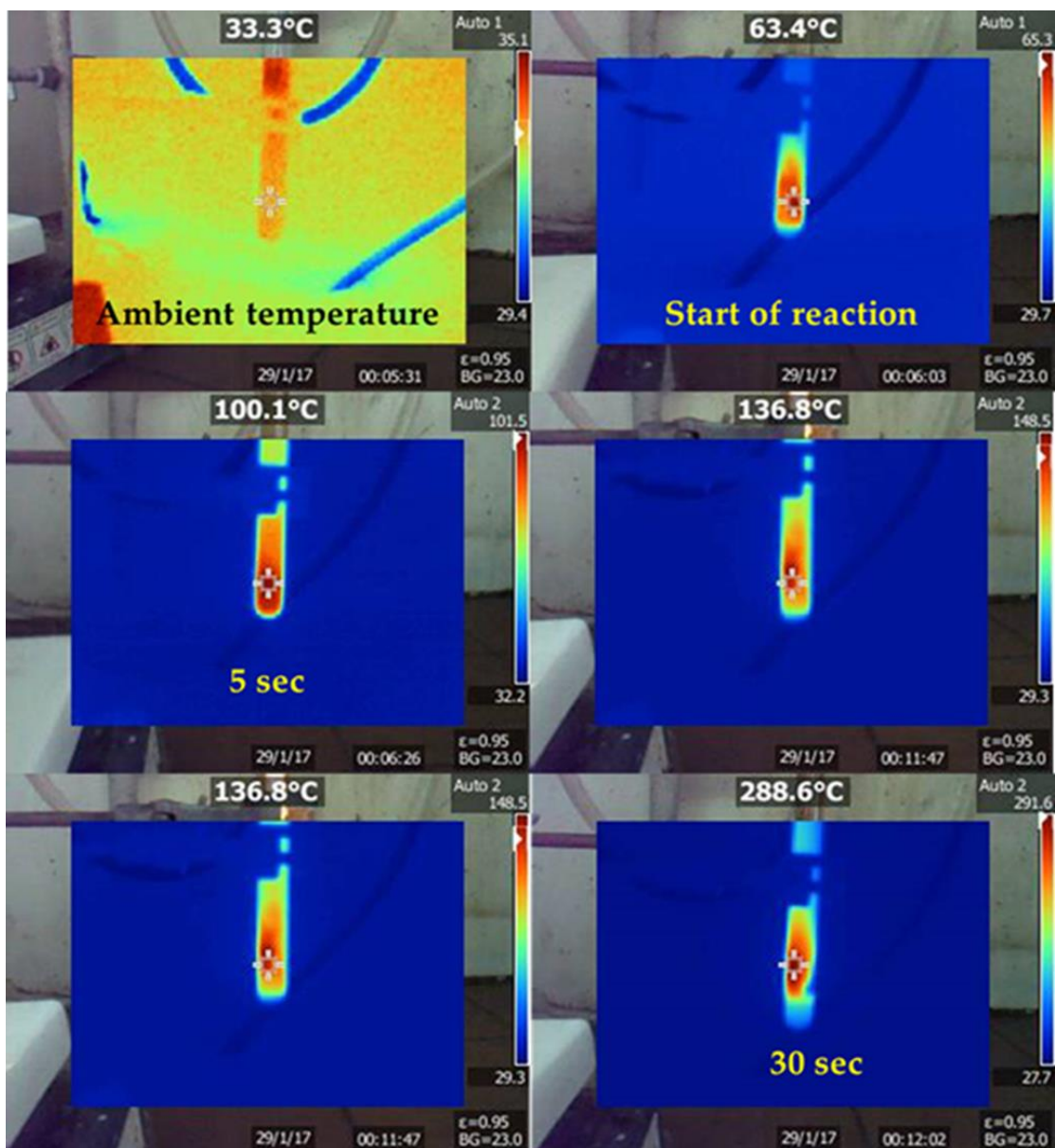
Στο σημείο αυτό παρουσιάζεται η ικανότητα που έχει το νανοϋλικό, το οποίο προέκυψε από το υπερβολικό ζεύγος της ανιλίνης με το ατμίζον HNO<sub>3</sub> παρουσία κόκκων καφέ στον αποχρωματισμό μολυσμένων υδατικών διαλυμάτων. Η προσθήκη της άμορφης, ελαφριάς σκόνης άνθρακα σε ένα υδατικό διάλυμα της οργανικής χρωστικής μπλε του μεθυλενίου και επακόλουθη διήθηση είχε ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό της υδατικής φάσης.



**Σχήμα Δ.79.** Επάνω μέρος: το φιαλίδιο στα αριστερά δείχνει τον όγκο του ελαφρού άνθρακα έναντι του εμπορικού άνθρακα (δεξί φιαλίδιο). Τα δύο φιαλίδια περιείχαν 180 mg του υλικού. Κάτω: προσθήκη της σκόνης άνθρακα σε ένα υδατικό διάλυμα της οργανικής χρωστικής μπλε του μεθυλενίου με επακόλουθη διήθηση είχε ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό της υδατικής φάσης.

#### **Δ.15.4 Υπεργολικό ζεύγος φουρφουριλικής αλκοόλης / 100% HNO<sub>3</sub>: Μετατροπή θερμότητας σε ωφέλιμο έργο**

Η υπεργολική αντίδραση της φουρφουριλικής αλκοόλης με ατμίζον νιτρικό οξύ είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη λεπτόκοκκης σκόνης άνθρακα σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, η αλκοόλη υπέστη πολυμερισμό (καταλυόμενη από το οξύ) προς το σχηματισμό πολύ-(φουρφουριλικής αλκοόλης) [241]. Κατά το δεύτερο στάδιο, η ενέργεια που απελευθερώνεται από το υπεργολικό ζεύγος παρείχε την απαραίτητη θερμότητα και θερμοκρασία που απαιτείται για την ανθρακοποίηση του σχηματιζόμενου πολυμερούς. Πράγματι, η θερμοκρασία κατά την υπεργολική αντίδραση έφτασε στους 300 °C εντός 30 δευτερολέπτων, με βάση τη θερμική απεικόνιση που φαίνεται στο Σχήμα Δ.80. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία συνάδει με το σημείο αποσύνθεσης του πολυμερούς, το οποίο κυμαίνεται στην περιοχή των 200 – 300 °C [242, 243]. Οποιαδήποτε παραπροϊόντα που σχηματίστηκαν απομακρύνθηκαν εντελώς, με σχολαστικό πλύσιμο του προϊόντος με νερό, αιθανόλη και ακετόνη. Η σχετικά χαμηλή απόδοση προέρχεται πιθανώς από το γεγονός ότι η θερμοκρασία της υπεργολικής αντίδρασης πλησιάζει οριακά το σημείο αποσύνθεσης του πολυμερούς.

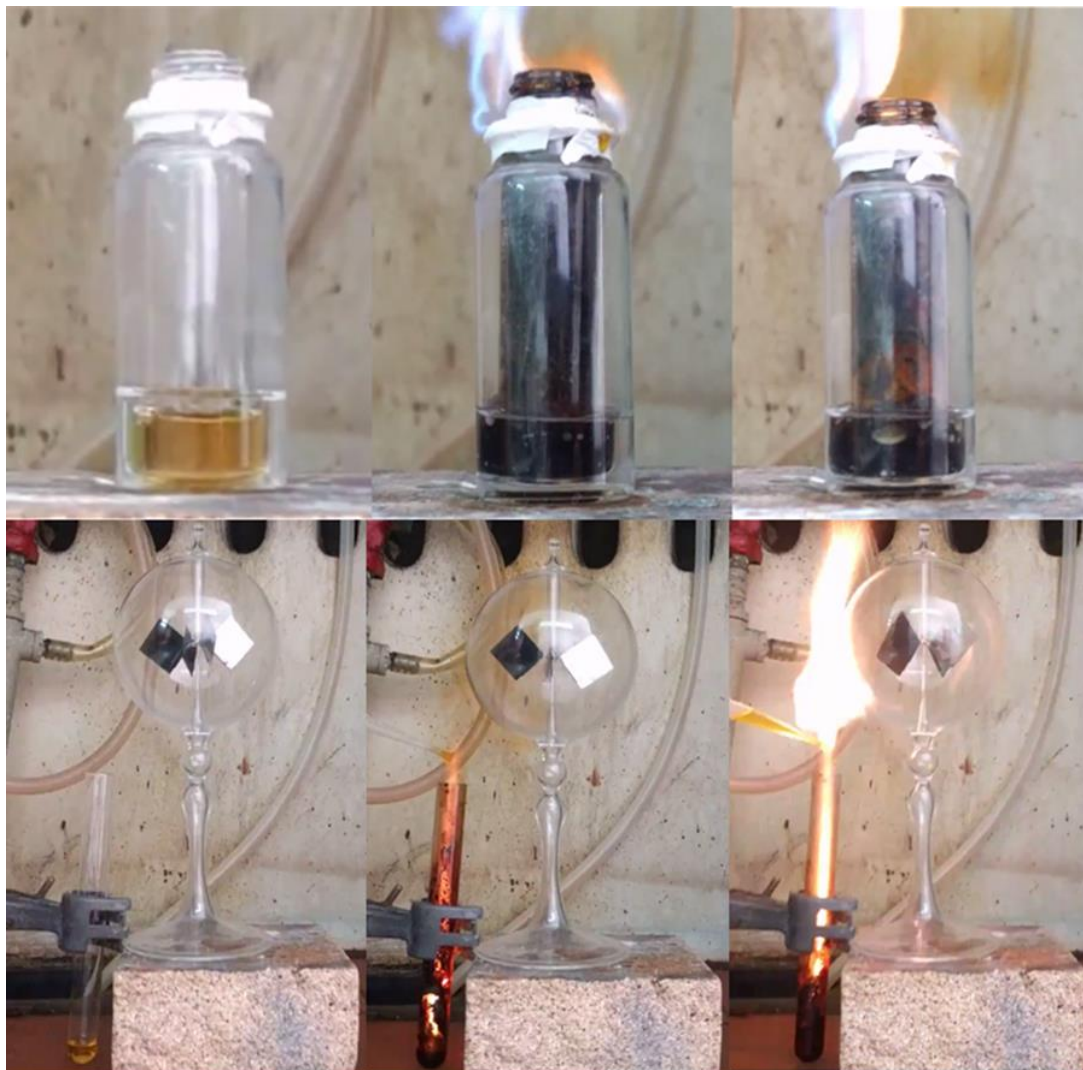


**Σχήμα Δ.80.** Θερμοκρασιακό προφίλ της υπερβολικής αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου, όπως απεικονίζεται με ψηφιακή θερμική κάμερα. Η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά από θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 300 °C εντός 30 δευτερολέπτων.

Η θερμότητα που απελευθερώνεται από την αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ωφέλιμου έργου. Σε ένα πρώτο παράδειγμα, δύναται να χρησιμοποιηθεί στον βρασμό της ακετόνης χωρίς τη χρήση συσκευής θέρμανσης (Σχήμα Δ.81, πάνω). Αυτό το παράδειγμα εμπνεύστηκε από τη δημοφιλή χημική επίδειξη του βρασμού της ακετόνης μέσω της εξώθερμης διάλυσης τουθειϊκού οξέος στο νερό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η λειτουργία των μπόιλερ εξαρτάται σε μεγάλο

βαθμό από παρόμοια μεταφορά ενέργειας μιας εξώθερμη αντίδραση, όπως η καύση πετρελαίου, σε ένα υγρό, όπως το νερό.

Σε ένα δεύτερο παράδειγμα, η θερμότητα της αντίδρασης μετατράπηκε σε μηχανική κίνηση μέσω μιας θερμικής μηχανής (π.χ., ραδιόμετρο Crookes) (Σχήμα Δ.81, κάτω μέρος).

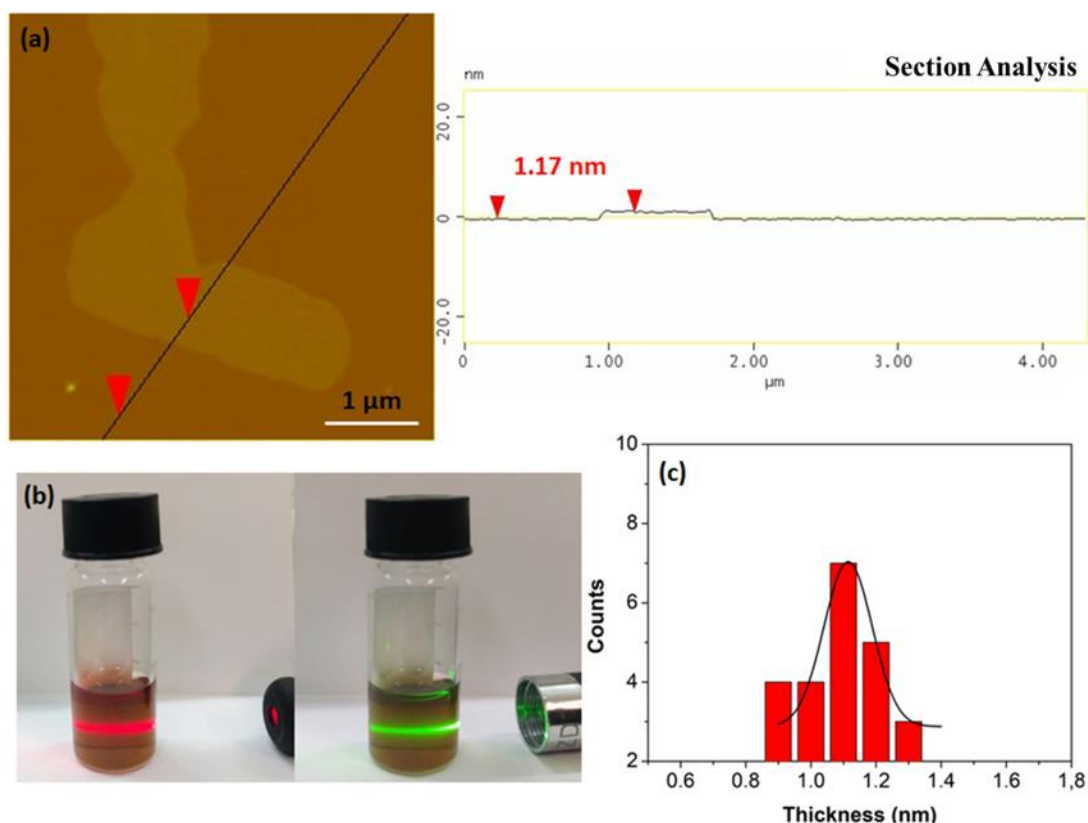


**Σχήμα Δ.81.** Επάνω: Ένα μικρό γυάλινο φιαλίδιο με φουρφουριλική αλκοόλη τοποθετήθηκε μέσα σε ένα μεγαλύτερο που περιέχει ακετόνη. Η ακετόνη στο εξωτερικό φιαλίδιο δεν έρχεται σε επαφή με τη φουρφουριλική αλκοόλη στο εσωτερικό φιαλίδιο. Η ταινία Teflon τοποθετήθηκε στην επαφή των τοποθετημένων φιαλιδίων κοντά στο άνω χείλος για να αποφευχθεί η διαφυγή εύφλεκτων ατμών ακετόνης. Η υπερβολική αντίδραση μεταξύ φουρφουριλικής αλκοόλης και ατμίζοντος νιτρικού οξέος εκλύει αρκετή θερμότητα για το βρασμό της ακετόνης (σημείο βρασμού 56 °C). Η μεσαία φωτογραφία δείχνει μικρές φυσαλίδες που μεγαλώνουν

κατά τη σταδιακή θέρμανση της ακετόνης (δεξιά φωτογραφία). Κάτω: Ένα ραδιόμετρο Crookes τείθεται σε κίνηση από την έκλυση θερμότητας (π.χ., παρατηρήστε πώς η γυαλισμένη πλευρά του απεικονιζόμενου πτερυγίου αλλάζει θέση κατά την περιστροφή). Η περιστροφή ήταν σχετικά αργή λόγω της μη ομοιόμορφης θέρμανσης του ραδιομέτρου.

#### **Δ.15.5 Υπεργολικό ζεύγος πολυανιλίνης / 100% HNO<sub>3</sub> : Λήψη μονοστρωματικών φυλλιδίων**

Είναι δυνατή η σύνθεση μονοατομικών φυλλιδίων άνθρακα από νανοφυλλίδια χρησιμοποιώντας την τεχνική της υγρής αποφυλλοποίησης [111]. Για το σκοπό αυτό, 50 mg νανοφυλλιδίων άνθρακα τοποθετήθηκαν για 3 ώρες σε λουτρό υπερήχων (160 W) σε 12.5 mL διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) εντός σφραγισμένου γυάλινου φιαλιδίου. Το αιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία για 3 ημέρες προκειμένου να κατακαθίσουν τυχόν στερεά σωματίδια και το υπερκείμενο συλλέχθηκε ως ένα διαυγές κολλοειδές που έδωσε ισχυρή σκέδαση Tyndall, χρησιμοποιώντας ένα πράσινο ή κόκκινο λέιζερ (Σχήμα Δ.82, b). Η μελέτη AFM αποκαλύπτει σαφώς την παρουσία μεμονωμένων φύλλων στο κολλοειδές σύστημα (Σχήμα Δ.82, a). Για λόγους πληρότητας περιλαμβάνεται επίσης μια στατιστική ανάλυση του πάχους. Κατά συνέπεια, τα μονοατομικά φύλλα παρουσιάζουν πάχος που κυμαίνεται από 0.9 – 1.3 nm, δηλ. μικρότερο από το μέσο πάχος των αρχικών φυλλιδίων (2.6 nm) (Σχήμα Δ.57).

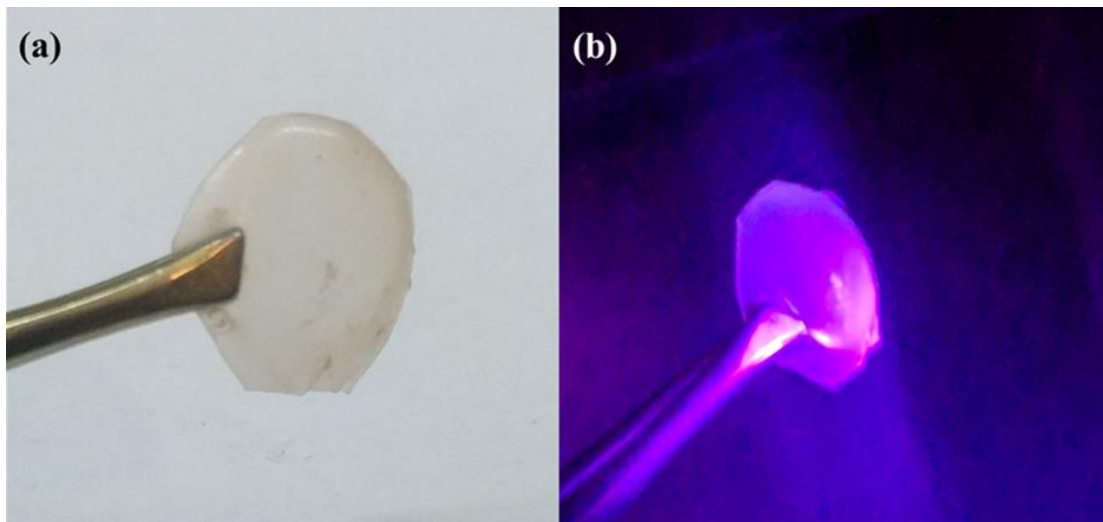


**Σχήμα Δ.82.** (a) AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ ενός μονοατομικού φύλλου. (b) Η κolloειδής διασπορά των μονοστρωματικών φύλλων σε DMF παρουσιάζει ισχυρή σκέδαση Tyndall χρησιμοποιώντας ένα κόκκινο ή πράσινο λέιζερ. (c) Στατιστική ανάλυση AFM του πάχους για 25 τυχαία επιλεγμένα νανοφυλλίδια.

#### Δ.15.6 Υπεργολικό ζεύγος πολυθειοφαίνιου / 100% HNO<sub>3</sub> : Φωταυγές πολυμερικό νανοςύνθετο υλικό

Οι παραγόμενες νανοτελείες άνθρακα που προέκυψαν από το πολυθειοφαίνιο χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση ενός νανοςύνθετου πολυμερούς που εμφανίζει φωταύγεια. Μια προκαθορισμένη ποσότητα συμπολυμερούς χαμηλής πολυδιασποράς (PS-*b*-PB) που συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό [244] διαλύθηκε σε THF και στη συνέχεια αναμείχθηκε υπό ανάδευση με μια μικρή ποσότητα νανοτελειών άνθρακα που προέρχονται από το πολυθειοφαίνιο. Το νανοςύνθετο φιλμ παρασκευάστηκε ύστερα από την εναπόθεση και εξάτμιση του διαλύτη σε ένα τριβλίο. Το στεγνό φιλμ αφαιρέθηκε προσεκτικά από τον πυθμένα του τριβλίου για να δώσει έναν φωταυγές πολυμερικό νανοςύνθετο φιλμ (Σχήμα Δ.83).





**Σχήμα Δ.83.** Το νανοσύνθετο πολυμερές που περιέχει νανοτελείες άνθρακα, οι οποίες προέρχονται από το πολυθειοφαίνιο, κάτω από φυσικό (a) και υπεριώδες φως (b).

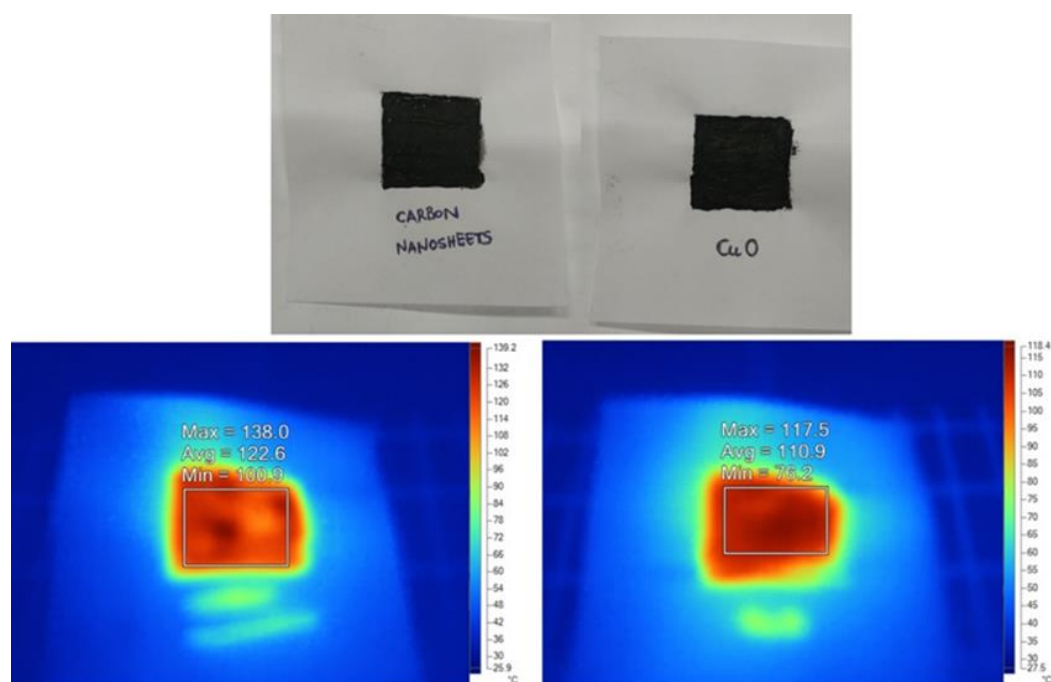
**Δ.16 Εφαρμογές νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν μέσω των υπεργολικών αντιδράσεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο το υπεροξείδιο του νατρίου,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (πηγή συμπυκνωμένου υπεροξειδίου του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται κάποιες πρακτικές εφαρμογές των παραγόμενων λειτουργικών υλικών του άνθρακα ως προσροφητικά υλικά ηλιακής ενέργειας, καθώς και για χρήση σε θερμοφωτοβολταϊκά πάνελ.

**Δ.16.1 Υπεργολικό ζεύγος κόκκων καφέ/  $\text{Na}_2\text{O}_2$ : Προσροφητικό υλικό ηλιακής ενέργειας**

Η υδρύαλος είναι υδατικό διάλυμα ενός ανόργανου πολυμερούς, του πυριτικού νατρίου (40%, Sigma–Aldrich), το οποίο δύναται να σταθεροποιήσει ηλεκτροστατικά οποιοδήποτε διασκορπισμένο στερεό. Για το σκοπό αυτό, τα νανοφυλλίδια άνθρακα αναμείχθηκαν μηχανικά με υδρύαλο προς το σχηματισμό μελανιού. Το μελάνι στη συνέχεια απλώθηκε πάνω σε ένα κομμάτι χαρτί με ένα πινέλο και αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου (βλ. το αντίστοιχο μαύρο τετράγωνο σχέδιο στο σχήμα 4, πάνω). Ένα παρόμοιο σχέδιο πραγματοποιήθηκε επίσης σε ξεχωριστό κομμάτι χαρτί, χρησιμοποιώντας μελάνι από  $\text{CuO}$  (Σχήμα Δ.84, πάνω). Το οξείδιο του χαλκού είναι μια μαύρη χρωστική αναφοράς που χρησιμοποιείται συχνά σε

ηλιακούς θερμοσίφωνες [245]. Στη συνέχεια, και οι δύο επικαλύψεις φωτίστηκαν κάτω από μια υπέρυθη λάμπα από την ίδια απόσταση και για την ίδια ώρα (20 s) πριν από τη σάρωση μέσω μιας θερμικής κάμερας. Όπως φαίνεται από τις εικόνες της θερμικής κάμερας στο Σχήμα Δ.84, κάτω μέρος, τα νανοφυλλίδια άνθρακα και το οξείδιο του χαλκού ανέπτυξαν συγκρίσιμες θερμοκρασίες (στη θερμοκρασιακή περιοχή των 100–120 °C) υπό τις ίδιες συνθήκες. Ως εκ τούτου, χάρη στην επίπεδη επιφάνεια και το μαύρο τους χρώμα, τα νανοφυλλίδια άνθρακα που προέρχονται από τους κόκκους καφέ θα μπορούσαν να είναι ένα πολύ υποσχόμενο προσροφητικό υλικό ηλιακής ενέργειας [246]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αν και η μεμβράνη του CuO φαίνεται πιο σκοτεινή, τα νανοφυλλίδια αποδίδουν μεγαλύτερη άνοδο της θερμοκρασίας σε μέρη που φαίνονται ακόμη πιο σκοτεινά λόγω της μεγαλύτερης μάζας του εναποτιθέμενου υλικού. Με τον τρόπο αυτό, η κατανομή θερμοκρασίας όπως παρουσιάζεται στο σχήμα είναι έγκυρη.



**Σχήμα Δ.84.** Πάνω: χρωστικές από νανοφυλλίδια άνθρακα και CuO σε φύλλο χαρτιού (μαύρα τετράγωνα). Κάτω: οι αντίστοιχες θερμικές εικόνες κάμερας μετά από φωτισμό 20 δευτερολέπτων με υπέρυθη λυχνία (αριστερά: νανοφυλλίδια άνθρακα, δεξιά: CuO). Τα δύο δείγματα ανέπτυξαν συγκρίσιμη θερμοκρασία μετά από φωτισμό υπό όμοιες συνθήκες, αποδεικνύοντας έτσι ότι τα νανοφυλλίδια άνθρακα που προέρχονται από τον καφέ δρουν αποτελεσματικά ως υλικά απορρόφησης ηλιακής ενέργειας.

### **Δ.16.2 Υπεργολικό ζεύγος κόκκων καφέ/ $\text{Na}_2\text{O}_2$ : Χρήση σε θερμοφωτοβολταϊκά πάνελ - Παραγωγή ωφέλιμου έργου**

Η θερμότητα και το φως που παράγονται από την αντίδραση των κόκκων του καφέ με  $\text{Na}_2\text{O}_2$  χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ωφέλιμου έργου. Σε ένα πρώτο παράδειγμα, ένα μικροσκοπικό φωτοβολταϊκό πάνελ πυριτίου συνδεδεμένο με ένα πράσινο φως LED τοποθετήθηκε πάνω από το μείγμα ανάφλεξης με τη μπροστινή πλευρά στραμμένη προς το υπεργολικό μείγμα και σε συγκεκριμένη απόσταση (Σχήμα Δ.85, πάνω). Το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου είναι 1.1 eV, τιμή η οποία αντιστοιχεί στο υπέρυθρο τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Με την ανάφλεξη του υπεργολικού μείγματος, η θερμική ακτινοβολία και το φως που παράγονται από τη φλόγα ανάβουν το φως LED (Σχήμα Δ.85, πάνω), ενεργώντας έτσι ως ένα είδος θερμοφωτοβολταϊκού [247]. Σε ένα δεύτερο παράδειγμα, η θερμότητα που παράγεται από το υπεργολικό μείγμα χρησιμοποιήθηκε για τη θερμική αποσύνθεση ενός άλατος του σιδήρου, του οξικού σιδήρου, προς το σχηματισμού μαγνητικού οξειδίου του σιδήρου [248, 249]. Για το σκοπό αυτό, στο εσωτερικό ενός σωλήνα χαλαζία προστέθηκε ποσότητα οξικού σιδήρου, ο οποίος μετέπειτα τοποθετήθηκε σε χωνευτήρι αλούμινας που περιείχε το υπεργολικό μείγμα (Σχήμα Δ.85, κάτω μέρος). Η ανάφλεξη του μείγματος παρείχε την απαραίτητη θερμότητα για τη θερμική διάσπαση άλατος προς σχηματισμό μαγνητικού οξειδίου του σιδήρου (Σχήμα Δ.85, κάτω μέρος).



**Σχήμα Δ.85.** Πάνω: η ανάφλεξη του μίγματος κόκκων καφέ- $\text{Na}_2\text{O}_2$  παράγει αρκετή θερμική ακτινοβολία και φως για να ενεργοποιήσει μια μικροσκοπική φωτοβολταϊκή συσκευή πυριτίου. Κάτω: το αναφλέξιμο μείγμα χρησίμευσε ως πηγή θερμότητας για το θερμικό μετασχηματισμό του οξικού σιδήρου (πορτοκαλί σκόνη στα αριστερά) σε μαγνητικό οξειδίο σιδήρου (μαύρο στερεό στα δεξιά). Για το σκοπό αυτό, η πρόδρομη ένωση προστέθηκε σε ένα σωλήνα χαλαζία και στη συνέχεια τοποθετήθηκε εντός του μίγματος ανάφλεξης. Παρατηρήστε την απελευθέρωση καπνού από το άνω χείλος του σωλήνα λόγω θερμικής αποσύνθεσης του οξικού σιδήρου.

## **E. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ**

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εργασία είχε ως αντικείμενο την ανάπτυξη, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων καινοτόμων δισδιάστατων νανοδομών. Η σύνθεση των νανοδομικών υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω μιας τροποποιημένης μεθόδου Langmuir – Blodgett, η οποία συνδυάζει την οριζόντια εναπόθεση (τεχνική Langmuir– Schaefer) με την αυτό-οργάνωση (self-assembly) καθώς και μέσω των υπερβολικών αντιδράσεων. Οι παραγόμενες νανοδομές χρησιμοποιήθηκαν σε μία πληθώρα εφαρμογών όπως στη βιοκατάλυση, σε θερμοφωτοβολταϊκά πάνελ, στην προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, στον αποχρωματισμό οργανικών βαφών κ.ά.

Στη διατριβή αυτή, κάνοντας χρήση της τεχνικής Langmuir – Schaefer και της αυτό-οργάνωσης πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη πολυστρωματικών και μονοστρωματικών υβριδικών υμενίων φυλλόμορφου αργίλου (kunipia) και οξειδίου του γραφενίου, στον ενδοστρωματικό χώρο των οποίων φιλοξενούνταν πρωτεϊνικά μόρια κυτοχρώματος c. Τα υβριδικά πολυστρωματικά συστήματα DODA–Clay–Cytochrome c, ODA–GO–Cytochrome c και GO–Cytochrome c χαρακτηρίστηκαν με μία πληθώρα τεχνικών χαρακτηρισμού όπως ανακλαστικότητα ακτίνων –X (XRR), περίθλαση ακτίνων –X (XRD), φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (FTIR), αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR), φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS) καθώς και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Από τα διαγράμματα XRR και XRD προκύπτει ότι ο ενδοστρωματικός χώρος ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου είναι της τάξης των 67 Å, ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του γραφενίου ως μήτρα, αυτή η τιμή ανέρχεται στα 44.1 Å. Επίσης, από τα φάσματα ATR και FTIR επιβεβαιώνεται η επιτυχής ενσωμάτωση των πρωτεϊνικών μορίων στο τελικό υβριδικό υλικό με την παρουσία των χαρακτηριστικών δονήσεων του αμιδικού δεσμού. Η φασματοσκοπία Raman αποκάλυψε τις χαρακτηριστικές G και D ταινίες στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα υποδοχής το οξείδιο του γραφενίου. Οι λόγοι των εντάσεων, στα συστήματα, στα οποία είχαν ενσωματωθεί τα πρωτεϊνικά μόρια ανέρχονται σε 1.20 και 1.27. Η αύξηση στην τιμή των λόγων σε σχέση με το οργανοτροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου (ODA–GO–ODA) επιβεβαιώνει επιτυχή προσάρτηση των πρωτεϊνικών μορίων στην επιφάνεια των νανοφυλλιδίων.

Η εναπόθεση των υβριδικών μονομοριακών υμενίων των παραπάνω φυλλόμορφων νανοδομών σε στερεά υποστρώματα με σκοπό τη μελέτη των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών πραγματοποιήθηκε με μικροσκοπία AFM, η οποία κατέδειξε την πλήρη επιφανειακή κάλυψη του υποστρώματος με μονοατομικά νανοφυλλίδια αργίλου και οξειδίου του γραφενίου. Το μέσο πάχος των φύλλων της αργίλου και του οξειδίου του γραφενίου είναι 1.1 nm και 1.0 nm αντίστοιχα. Η ελαφριά αύξηση από τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές οφείλεται στην προσρόφηση μορίων νερού στην επιφάνεια των φύλλων. Επίσης, από τις εικόνες AFM επιβεβαιώθηκε η παρουσία πρωτεϊνικών μορίων παρατηρώντας εμφανή σφαιρικά στίγματα στις επιφάνειες του οξειδίου του γραφενίου και της αργίλου, τα οποία έχουν προέλθει από τη συσσωμάτωση ολιγομερών μορίων του ενζύμου. Από τις εικόνες AFM του τοπογραφικού προφίλ παρατηρείται ότι το μέγεθος των στιγμάτων αυτών κυμαίνεται από 3 – 4 nm στο σύστημα ODA–GO–Cytochrome c, ενώ στο υβριδικό σύστημα DODA–Clay–Cytochrome c το μέγεθός τους είναι ~ 5 nm γεγονός που υποδηλώνει ότι η πρωτεΐνη βρίσκεται υπό τη μορφή ολιγομερών μορίων. Επιπλέον, στις εικόνες διακρίνονται οι πτυχώσεις (‘τσακίσεις’) που εμφανίζει το γραφιτικό φύλλο σε αρκετές περιοχές του, ενδεικτικό της υψηλής ευκρίνειας των παραγόμενων εικόνων μικροσκοπίας ατομικής δύναμης.

Στην περίπτωση των υβριδικών υπερδομών GO–Cytochrome c, στις οποίες τα πρωτεϊνικά μόρια του κυτοχρώματος είχαν ακινητοποιηθεί τόσο ομοιοπολικά όσο και μη ομοιοπολικά, πραγματοποιήθηκαν διάφορες βιοκαταλυτικές μετρήσεις οι οποίες αφορούσαν τη δραστηριότητα, τον αποχρωματισμό οργανικών βαφών και την επαναχρησιμοποίηση σε συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους. Οι δομές αυτές, κατάφεραν να διατηρήσουν τη δραστηριότητα τους μέχρι και 70 % μετά από 4 ώρες επώασης (μη ομοιοπολική ακινητοποίηση), ενώ η εναπομένουσα δραστηριότητά τους παρέμεινε στο 45 % μετά από 24 ώρες (ομοιοπολική ακινητοποίηση), αποδεικνύοντας ότι το GO προστατεύει το κυτόχρωμα c από τη θερμική απενεργοποίηση. Τα υβριδικά συστήματα που αναπτύχθηκαν τόσο μέσω της ομοιοπολικής ακινητοποίησης όσο και μέσω της μη ομοιοπολικής ακινητοποίησης του κυτοχρώματος c μελετήθηκαν επίσης ως προς την ικανότητα τους να χρησιμοποιούνται σε συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους, μέσω της αντίδρασης οξείδωσης του ABTS. Οι υπερδομές, στις οποίες τα πρωτεϊνικά μόρια του κυτοχρώματος c είχαν συνδεθεί με μη ομοιοπολικό και ομοιοπολικό δεσμό στην επιφάνεια των νανοφυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου διατήρησαν το 65 και 63

% της αρχικής τους ταχύτητας, αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου αντίδρασης, ενώ μετά από τρεις συνεχόμενους κύκλους η εναπομένουσα δραστικότητα τους μειώθηκε στο 24 και 34 %, αντίστοιχα. Επίσης οι συγκεκριμένες υπέρλεπτες υπερδομές που αναπτύχθηκαν και με τους δύο τρόπους σύνδεσης των πρωτεϊνικών μορίων του κυτοχρώματος c (ομοιοπολικά και μη ομοιοπολικά), χρησιμοποιήθηκαν στον αποχρωματισμό του χλωριδίου της πινακυανόλης, μιας χρωστικής που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Η απόδοση της αντίδρασης στα 20 λεπτά υπολογίστηκε στο 50 και 57 %, για το μη ομοιοπολικά και ομοιοπολικά ακινητοποιημένο κυτόχρωμα c, αντίστοιχα, ενώ μετά από 100 λεπτά αντίδρασης, η απόδοση έφτασε μέχρι και 86 %. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη διαφορά στη δραστικότητα των δύο δομών, γεγονός που καταδεικνύει ότι η μέθοδος ακινητοποίησης δεν επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού.

Επιπλέον, στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου DODA–Clay–SWCNTS-*f*-OH. Για να πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη της συγκεκριμένης νανοδομής, προηγήθηκε η επιτυχής χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος με δραστικές ομάδες –OH. Η προσκόλληση αυτών των δραστικών ομάδων επιβεβαιώθηκε από τη φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου μέσω της ύπαρξης των χαρακτηριστικών δονήσεων των υδροξυλομάδων. Εδώ αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι οι αρχικοί μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες είναι ανενεργοί στο υπέρυθρο. Από τις μετρήσεις της θερμικής ανάλυσης (DTA–TGA) στους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες παρατηρήθηκε μία εξώθερμη κορυφή στους 365 °C που αποδόθηκε στην απομάκρυνση των δραστικών ομάδων πριν επέλθει η πλήρης καύση του πλέγματος.

Η πολυστρωματική υβριδική νανοδομή που περιείχε στον ενδοστρωματικό χώρο των φυλλιδίων της αργίλου, τους χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες πραγματοποιήθηκε με μία πληθώρα τεχνικών χαρακτηρισμού όπως ανακλαστικότητα ακτίνων –X, φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X, μικροσκοπία AFM κ.ά. Από τα διαγράμματα XRR διαπιστώθηκε ότι ο ενδοστρωματικός χώρος ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου είναι της τάξης των 46.5 Å (μετατόπιση κορυφής στις 1.9°) γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή ένθεση των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος αν ληφθή υπόψιν το πάχος του φύλλου της αργίλου (9.6 Å) καθώς και το μέγεθος των νανοσωλήνων (3 – 3.2 nm). Οι φασματοσκοπίες Raman και φωτοηλεκτρονίων ακτίνων –X (XPS), επιβεβαίωσαν την ύπαρξη των

χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων στην τελική νανοδομή. Από τη μικροσκοπία AFM και πιο συγκεκριμένα από τις εικόνες ύψους παρατηρείται η παρουσία νανοσωλήνων επάνω στην επιφάνεια των νανοφυλλιδίων της φυλλόμορφης αργίλου. Από τις AFM εικόνες του τοπογραφικού προφίλ προκύπτει ότι το πάχος των χημικά τροποποιημένων με υδροξυλομάδες νανοσωλήνων μονού τοιχώματος κυμαίνεται στην περιοχή των 3.0 – 3.2 nm, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από τις αντίστοιχες AFM εικόνες των SWCNTs-*f*-OH που έχουν εναποτεθεί με drop-casting σε υπόστρωμα πυριτίου. Οι SWCNT-*f*-OH, οι οποίοι έχουν προσαρτηθεί στα φύλλα του υμενίου DODA-clay είναι μικρότεροι σε μέγεθος από τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες επειδή κατά την επεξεργασία με υπερήχους, τα ακουστικά κύματα προκαλούν το σπάσιμο/τομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Στα διαγράμματα περίθλασης/ανακλαστικότητας ακτίνων -X (XRD/XRR) όλων των πολυστρωματικών υμενίων των φυλλόμορφων νανοδομών διακρίνονται έκτος από την κύρια (001) ανάκλαση και ανακλάσεις μεγαλύτερων τάξεων (002, 003, 004, 005), ενδεικτικό της υψηλής οργάνωσης των παραγόμενων πολυστρωματικών υμενίων.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά οι υπερβολικές αντιδράσεις ως μία καινοτόμος μέθοδος σύνθεσης νανοδομών άνθρακα. Μέσω αυτών και πιο συγκεκριμένα μέσω της χημικής αντίδρασης του ανθρακασβέστιο με υδροχλωρικό οξύ και υποχλωριώδες νάτριο συντέθηκε υψηλής κρυσταλλικότητας γραφίτης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η ταυτοποίηση της δομής του πραγματοποιήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων -X (XRD), φασματοσκοπικών τεχνικών (Raman, XPS), θερμικής ανάλυσης, καθώς και με ηλεκτρονικές μικροσκοπίες (AFM, TEM). Η υψηλή κρυσταλλικότητα του γραφίτη καταδεικνύεται από το γεγονός ότι όλοι οι χαρακτηρισμοί είναι πανομοιότυποι με αυτούς των εμπορικά διαθέσιμων γραφιτών. Επιπλέον, η σύνθεση του γραφίτη οδήγησε στη λήψη γραφενίου καθώς και στη δημιουργία αγωγίμων μελανιών.

Η σύνθεση του υψηλής κρυσταλλικότητας γραφίτη και η ταυτοποίηση των δομικών και μορφολογικών του χαρακτηριστικών μέσω της περίθλασης ακτίνων -X (XRD), φασματοσκοπικών τεχνικών (Raman, XPS), καθώς και με ηλεκτρονικές μικροσκοπίες (AFM, TEM) έδωσε το έναυσμα για την περαιτέρω μελέτη των υπερβολικών αντιδράσεων. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν διάφορα υπερβολικά ζεύγη, στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο είτε το ατμίζον νιτρικό οξύ (στην πλειονότητα των αντιδράσεων), είτε το υπεροξείδιο του νατρίου (πηγή υπεροξειδίου του υδρογόνου) είτε το υγρό βρώμιο. Οι πρόδρομες οργανικές ενώσεις,



οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως το οργανικό καύσιμο κάλυπταν ένα πολύ ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων όπως αγωγή πολυμερή (πολυανιλίνη, πολυπυρρόλιο, πολυθειοφαίνιο), γάντια νιτριλίου, το αντιδραστήριο T- Girard, κόκκους καφέ, παράγωγα κυκλοπενταδιενυλίων, μεταλλοκένια κ.ά. Ο σχηματισμός των νανοδομών άνθρακα σε όλες τις περιπτώσεις ήταν αυθόρμητος, γρήγορος και εξώθερμος σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ο δομικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοδομών πραγματοποιήθηκε με μία πληθώρα τεχνικών όπως μέσω των φασματοσκοπιών Raman, XPS, FTIR/ATR, UV-Vis αλλά και μέσω περίθλασης ακτίνων  $X$  και ποροσιμετρίας αζώτου. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν μελετήθηκαν τόσο με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) όσο και με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) καθώς και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Από τα υπερβολικά ζεύγη που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν σχεδόν όλες οι γνωστές νανοδομές άνθρακα όλων των διαστάσεων (0D, 1D, 2D). Μερικά ενδεικτικά παραδείγματα είναι τα νανοφυλλίδια άνθρακα, οι νανοδίσκοι άνθρακα, οι τελείες άνθρακα, οι κοίλες και οι συμπαγείς νανοσφαίρες άνθρακα κ.ά. Στην πλειονότητα των αντιδράσεων οι παραγόμενες νανοδομές χρησιμοποιήθηκαν σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως σε θερμοφωτοβολταϊκά πάνελ, στη σύνθεση νανοςύνθετων πολυμερικών υλικών, στην προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, ως υλικά προσρόφησης ηλιακής ενέργειας, στον αποχρωματισμό οργανικών βαφών και στην ανακύκλωση πλαστικών.

Μελλοντικά, η τεχνική Langmuir – Blodgett θα μπορούσε να παρέχει τη δυνατότητα σύνθεσης οργανικών, ανόργανων ή οργανικών-ανόργανων μορίων, σχεδόν χωρίς περιορισμούς, με την επιθυμητή δομή και λειτουργικότητα, σε συνδυασμό με τη μέθοδο της αυτο-οργάνωσης ή αυτοδιάταξης, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικών, οπτικών και βιολογικά ενεργών υλικών και διατάξεων στην κλίμακα των νανομέτρων. Επιπλέον, θα μπορούσε να συνδυαστεί με τις υπερβολικές αντιδράσεις προκειμένου τα προϊόντα, τα οποία θα προκύψουν να χρησιμοποιηθούν ως εντεθειμένα μόρια ή ακόμη και ως φυλλόμορφες μήτρες προσφέροντας με τον τρόπο αυτό μία γρήγορη, θερμοδυναμικά προτιμητέα μέθοδο ανάπτυξης υπερδομών άνθρακα για στοχευμένες εφαρμογές (βιο-αισθητήρες, αντιμικροβιακές επιφάνειες, νανο-ηλεκτρονικά κυκλώματα κ.ά.). Ωστόσο, οι υπερβολικές αντιδράσεις υπό το πρίσμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής δύναται να αποτελέσουν μια γενικευμένη, καινοτόμα και ελπιδοφόρα μέθοδο σύνθεσης ποικίλων τύπων νανοϋλικών επιλέγοντας πάντα την κατάλληλη πρόδρομη ένωση. Με τον τρόπο αυτό,

θα μπορούσαν να αναπτυχθούν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες δομές ως προς τις ιδιότητες τους, όπως φθοριωμένες γραφιτικές νανοδομές, διάφοροι τύποι καρβιδίων κ.ά, υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία.

## Βιβλιογραφία

1. Roberts, G. G., Langmuir-Blodgett films. *Plenium Press* **1990**, 444.
2. Swalen, J. D.; Allara, D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T. J.; Murray, R.; Pease, R. F.; Rabolt, J. F.; Wynne, K. J.; Yu, H., Molecular monolayers and films. *Langmuir* **1987**, 3, (6), 932-950.
3. Breton, M., Formation and possible applications of polymeric Langmuir-Blodgett films. A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **1981**, 21, (1), 61-87.
4. Petty, M. C., Possible applications for Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* **1992**, 210–211, Part 2, (0), 417-426.
5. Laughlin, R. G., The aqueous phase behaviour of surfactants. *Academic Press* **1994**.
6. Rayleigh, L., Proceedings of the Royal Society of London; Philosophical transactions of the Royal Society. *Royal Society of London* **1889**, 47.
7. Adamson, A. W., Physical chemistry of surfaces. John Wiley & Sons Inc: 1976.
8. Shaw, D. J., Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth: 1985.
9. Chattoraj, D. K.; Birdi, K. S., Adsorption and the Gibbs surface excess. 1984.
10. Gaines, G. L., Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. Interscience Publishers: 1966.
11. He, Y.; Yazhgur, P.; Salonen, A.; Langevin, D., Adsorption–desorption kinetics of surfactants at liquid surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **2015**, 222, 377-384.
12. Binks, B. P., Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers. *Advances in Colloid and Interface Science* **1991**, 34, (0), 343-432.
13. <https://www.atascientific.com.au/products/ksv-nima-langmuir-and-langmuir-blodgett-trough/>
14. Niinivaara, E.; Wilson, B. P.; King, A. W. T.; Kontturi, E., Parameters affecting monolayer organisation of substituted polysaccharides on solid substrates upon Langmuir–Schaefer deposition. *Reactive and Functional Polymers* **2016**, 99, 100-106.

15. Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P., Metal nanoparticles and their assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, (1), 27-35.
16. Schreiber, F., Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science* **2000**, 65, (5-8), 151-257.
17. Xu, Y.; Liu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Tian, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Zhang, X.; Chen, Y., A Graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property. *Advanced Materials* **2009**, 21, (12), 1275-+.
18. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nano* **2008**, 3, (9), 563-568.
19. Geim, A. K., Graphene: status and prospects. *Science* **2009**, 324, (5934), 1530-1534.
20. McCann, E.; Fal'ko, V. I., Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Physical Review Letters* **2006**, 96, (8).
21. Heersche, H. B.; Jarillo-Herrero, P.; Oostinga, J. B.; Vandersypen, L. M. K.; Morpurgo, A. F., Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* **2007**, 446, (7131), 56-59.
22. Zhang, Y.; Tang, T.-T.; Girit, C.; Hao, Z.; Martin, M. C.; Zettl, A.; Crommie, M. F.; Shen, Y. R.; Wang, F., Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **2009**, 459, (7248), 820-823.
23. Mohiuddin, T. M. G.; Lombardo, A.; Nair, R. R.; Bonetti, A.; Savini, G.; Jalil, R.; Bonini, N.; Basko, D. M.; Galiotis, C.; Marzari, N.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C., Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy:  $G$  peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Physical Review B* **2009**, 79, (20), 205433.
24. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H., Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **2008**, 319, (5867), 1229-1232.
25. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters* **2009**, 9, (1), 30-35.

26. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **2008**, 320, (5881), 1308-1308.
27. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nano* **2008**, 3, (5), 270-274.
28. Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K., Transparent, Conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters* **2008**, 8, (1), 323-327.
29. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **2008**, 321, (5887), 385-388.
30. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, (6042), 162-163.
31. Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., Solid C60: a new form of carbon. *Nature* **1990**, 347, (6291), 354-358.
32. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, (6348), 56-58.
33. Iijima, S.; Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, 363, (6430), 603-605.
34. Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **1993**, 363, (6430), 605-607.
35. Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite. *Physical Review* **1947**, 71, (9), 622-634.
36. Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U., Dünnsche Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1962**, 17, (3), 150-153.
37. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, 306, (5696), 666-669.
38. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438, (7065), 197-200.
39. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings*

- of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102, (30), 10451-3.
40. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, 6, (3), 183-191.
  41. Das, D. V.; Shifrina, Z.; Bronstein, L., Graphene and graphene-like based materials in biomass conversion: paving the way to the future. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5.
  42. Zhang, Y.; Tan, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **2005**, 438, (7065), 201-4.
  43. Liao, L.; Bai, J.; Lin, Y. C.; Qu, Y.; Huang, Y.; Duan, X., High-performance top-gated graphene-nanoribbon transistors using zirconium oxide nanowires as high-dielectric-constant gate dielectrics. *Advanced Materials* **2010**, 22, (17), 1941-1945.
  44. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, 442, (7100), 282-286.
  45. Schafheutl, C., *J. Prakt. Chem.* **2010**, 21, 129–157.
  46. Boehm, H. P.; Stumpp, E., Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite. *Carbon* **2007**, 45, (7), 1381-1383.
  47. Brodie, B. C., *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, 149, 249–259.
  48. Staudenmaier, L., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1481–1487.
  49. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, (6), 1339.
  50. Lakshminarayanan, P. V.; Toghiani, H.; Pittman Jr, C. U., Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon* **2004**, 42, (12-13), 2433-2442.
  51. Zhang, N.; Wang, L. Y.; Liu, H.; Cai, Q. K., Nitric acid oxidation on carbon dispersion and suspension stability. *Surface and Interface Analysis* **2008**, 40, (8), 1190-1194.
  52. Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabo, T.; Szeri, A.; Dekany, I., Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* **2003**, 19, (15), 6050-6055.

53. Dekany, I.; Kruger-Grasser, R.; Weiss, A., Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid and Polymer Science* **1998**, 276, (7), 570-576.
54. Liu, P.; Gong, K.; Xiao, P., Preparation and characterization of poly(vinyl acetate)-intercalated graphite oxide. *Carbon* **1999**, 37, (12), 2073-2075.
55. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I., Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2009**, 21, (34).
56. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, (1), 228-240.
57. Chen, Y.; Zhang, X.; Yu, P.; Ma, Y., Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: A new approach to creating colloids of graphene monolayers. *Chemical Communications* **2009**, (30), 4527-4529.
58. Katz, E.; Willner, I., Biomolecule-functionalized carbon nanotubes: applications in nanobioelectronics. *ChemPhysChem* **2004**, 5, (8), 1084-1104.
59. Gómez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K., Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters* **2007**, 7, (11), 3499-3503.
60. Γουρνής, Δ., Μελέτη γ-ραδιόλυσης συστημάτων οργανικών ρυπαντών παρουσία αργίλων. *Διδακτορική Διατριβή* **1988**, Αθήνα.
61. Roberts, G. G., An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films. *Advances in Physics* **1985**, 34, (4), 475-512.
62. Pinnavaia, T. J., Intercalated clay catalysts. *Science* **1983**, 220, (4595), 365-371.
63. Fripiat, J. J., Internal surface of clays and constrained chemical reactions. *Clays & Clay Minerals* **1986**, 34, (5), 501-506.
64. Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R., Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews* **2015**, 115, (11), 4744-4822.
65. Zhang, S.; Jiang, S.-F.; Huang, B.-C.; Shen, X.-C.; Chen, W.-J.; Zhou, T.-P.; Cheng, H.-Y.; Cheng, B.-H.; Wu, C.-Z.; Li, W.-W.; Jiang, H.; Yu, H.-Q., Sustainable production of value-added carbon nanomaterials from biomass pyrolysis. *Nature Sustainability* **2020**, 3, (9), 753-760.

66. Manawi, Y. M.; Ihsanullah; Samara, A.; Al-Ansari, T.; Atieh, M. A., A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. *Materials* **2018**, 11, (5), 822.
67. Sevilla, M.; Fuertes, A. B., The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* **2009**, 47, (9), 2281-2289.
68. Bhosale, V. K.; Jeong, J.; Choi, J.; Churchill, D. G.; Lee, Y.; Kwon, S., Additive-promoted hypergolic ignition of ionic liquid with hydrogen peroxide. *Combustion and Flame* **2020**, 214, 426-436.
69. Chalmpes, N.; Tantis, I.; Bakandritsos, A.; Bourlinos, A. B.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Rapid carbon formation from spontaneous reaction of ferrocene and liquid bromine at ambient conditions. *Nanomaterials* **2020**, 10, (8), 1564.
70. Chalmpes, N.; Bourlinos, A. B.; Šedajová, V.; Kupka, V.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Hypergolic materials synthesis through reaction of fuming nitric acid with certain cyclopentadienyl compounds. *C—Journal of Carbon Research* **2020**, 6, (4), 61.
71. Chalmpes, N.; Asimakopoulos, G.; Spyrou, K.; Vasilopoulos, K. C.; Bourlinos, A. B.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Functional carbon materials derived through hypergolic reactions at ambient conditions. *Nanomaterials* **2020**, 10, (3), 566.
72. Chalmpes, N.; Spyrou, K.; Bourlinos, A. B.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Synthesis of highly crystalline graphite from spontaneous ignition of in situ derived acetylene and chlorine at ambient conditions. *Molecules* **2020**, 25, (2), 297.
73. Baikousi, M.; Chalmpes, N.; Spyrou, K.; Bourlinos, A. B.; Avgeropoulos, A.; Gournis, D.; Karakassides, M. A., Direct production of carbon nanosheets by self-ignition of pyrophoric lithium dialkylamides in air. *Materials Letters* **2019**, 254, 58-61.
74. Chalmpes, N.; Spyrou, K.; Vasilopoulos, K. C.; Bourlinos, A. B.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Gioti, C.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Hypergolics in carbon nanomaterials synthesis: new paradigms and perspectives. *Molecules* **2020**, 25, (9), 2207.
75. Chalmpes, N.; Bourlinos, A. B.; Talande, S.; Bakandritsos, A.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Nanocarbon from



- rocket fuel waste: the case of furfuryl alcohol-fuming nitric acid hypergolic pair. *Nanomaterials* **2021**, 11, (1), 1.
76. Chalmpes, N.; Moschovas, D.; Tantis, I.; Bourlinos, A. B.; Bakandritsos, A.; Fotiadou, R.; Patila, M.; Stamatis, H.; Avgeropoulos, A.; Karakassides, M. A.; Gournis, D., Carbon nanostructures derived through hypergolic reaction of conductive polymers with fuming nitric acid at ambient conditions. *Molecules* **2021**, 26, (6), 1595.
  77. Stovbun, S. V.; Shchegolikhin, A. N.; Usachev, S. V.; Khomik, S. V.; Medvedev, S. P., Synthesis and testing of hypergolic ionic liquids for chemical propulsion. *Acta Astronautica* **2017**, 135, 110-113.
  78. Schneider, S.; Hawkins, T.; Rosander, M.; Vaghjiani, G.; Chambreau, S.; Drake, G., Ionic liquids as hypergolic fuels. *Energy & Fuels* **2008**, 22, (4), 2871-2872.
  79. Bhosale, V. K.; Kulkarni, P. S., Ultrafast igniting, imidazolium based hypergolic ionic liquids with enhanced hydrophobicity. *New Journal of Chemistry* **2017**, 41, (3), 1250-1258.
  80. Zohari, N.; Fareghi-Alamdari, R.; Sheibani, N., Model development and design criteria of hypergolic imidazolium ionic liquids from ignition delay time and viscosity viewpoints. *New Journal of Chemistry* **2020**, 44, (18), 7436-7449.
  81. Radzicka, A.; Wolfenden, R., A proficient enzyme. *Science* **1995**, 267, (5194), 90-93.
  82. Park, J., The Cell: A molecular approach, Second edition. *The Yale Journal of Biology and Medicine* **2001**, 74, (5), 361-361.
  83. Abada, E.; Al-Fifi, Z.; Osman, M., Enzymes and nanoparticles produced by microorganisms and their applications in biotechnology. 2017; pp 119-150.
  84. Pauling, L.; Corey, R. B.; Branson, H. R., The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1951**, 37, (4), 205-211.
  85. Elansary, M. Prediction of protein aggregation inducing mutations. 2012.
  86. Boyce, S.; Tipton, K. F., Enzyme classification and nomenclature. In *eLS*, John Wiley & Sons, Ltd: 2001.

87. Anfinsen, C. B., Principles that govern the folding of protein chains. *Science* **1973**, 181, (4096), 223-230.
88. Willeford, K. O.; Wedding, R. T., pH effects on the activity and regulation of the NAD malic enzyme. *Plant Physiology* **1987**, 84, (4), 1084-1087.
89. Kopelman, R., Fractal Reaction Kinetics. *Science* **1988**, 241, (4873), 1620-1626.
90. Kishi, A.; Otsuka, M.; Matsuda, Y., The effect of humidity on dehydration behavior of nitrofurantoin monohydrate studied by humidity controlled simultaneous instrument for X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2002**, 25, (4), 281-291.
91. Oueslati, W.; Rhaiem, H. B.; Amara, A. B. H., XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations. *Desalination* **271**, 139-149.
92. Yariv, S.; Lapidés, I., The use of thermo-XRD-analysis in the study of organo-smectite complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2005**, 80, (1), 11-26.
93. Reynier, Y.; Yazami, R.; Fultz, B., XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite“lithium electrode. *Journal of Power Sources* **2007**, 165, (2), 616-619.
94. Blanc, P.; Legendre, O.; Gaucher, E. C., Estimate of clay minerals amounts from XRD pattern modeling: The Arquant model. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **2007**, 32, 135-144.
95. Holubar, P.; Jilek, M.; Sima, M., Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2000**, 133, (Supplement C), 145-151.
96. Schmitt, J.; Flemming, H.-C., FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International Biodeterioration & Biodegradation* **1998**, 41, (1), 1-11.
97. Schuttlefield, J. D.; Cox, D.; Grassian, V. H., An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance measurements. *J. Geophys. Res.* **2007**, 112, (D21), D21303.
98. Ανετάκης, Κ., Ανάπτυξη μονοστρώματος της πρωτεΐνης φερριτίνης με σκοπό τη δημιουργία κβαντικών στιγμών (quantum dots) οξειδίου του σιδήρου σε υπόστρωμα πυριτίου (100). Α.Π.Θ.: Θεσσαλονίκη, 2009.

99. Φράγκης, Ν., "Αρχές ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας" Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη: Θεσσαλονίκη, 2003.
100. Guo, D.; Xie, G.; Luo, J., Mechanical properties of nanoparticles: Basics and applications. *Journal of Physics D Applied Physics* **2014**, 47, 3001.
101. Inkson, B. J., 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Hübschen, G.; Altpeter, I.; Tschuncky, R.; Herrmann, H.-G., Eds. Woodhead Publishing: 2016; pp 17-43.
102. Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., Organic functionalization of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (5), 760-761.
103. Georgakilas, V.; Bourlinos, A. B.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Dallas, P.; Stubos, A. K.; Trapalis, C., Organic functionalisation of graphenes. *Chemical Communications* **2010**, 46, (10), 1766-1768.
104. Georgakilas, V., Chemical functionalization of ultrathin carbon nanosheets. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2010**, 18, (1), 87-95.
105. Kouloumpis, A.; Vourdas, N.; Zygouri, P.; Chalmpes, N.; Potsi, G.; Kostas, V.; Spyrou, K.; Stathopoulos, V. N.; Gournis, D.; Rudolf, P., Controlled deposition of fullerene derivatives within a graphene template by means of a modified Langmuir-Schaefer method. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, 524, 388-398.
106. Chalmpes, N.; Kouloumpis, A.; Zygouri, P.; Karouta, N.; Spyrou, K.; Stathi, P.; Tsoufis, T.; Georgakilas, V.; Gournis, D.; Rudolf, P., Layer-by-layer assembly of clay-carbon nanotube hybrid superstructures. *ACS Omega* **2019**, 4, (19), 18100-18107.
107. Kouloumpis, A.; Thomou, E.; Chalmpes, N.; Dimos, K.; Spyrou, K.; Bourlinos, A. B.; Koutselas, I.; Gournis, D.; Rudolf, P., Graphene/carbon dot hybrid thin films prepared by a modified langmuir-schaefer Method. *ACS Omega* **2017**, 2, (5), 2090-2099.
108. Dimos, K.; Arcudi, F.; Kouloumpis, A.; Koutselas, I. B.; Rudolf, P.; Gournis, D.; Prato, M., Top-down and bottom-up approaches to transparent, flexible and luminescent nitrogen-doped carbon nanodot-clay hybrid films. *Nanoscale* **2017**, 9, (29), 10256-10262.

109. Chung, D. D. L., Review graphite. *Journal of Materials Science* **2002**, 37, (8), 1475-1489.
110. Jara, A. D.; Betemariam, A.; Woldetinsae, G.; Kim, J. Y., Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology* **2019**, 29, (5), 671-689.
111. Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Stubos, A. K., Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes. *Small* **2009**, 5, (16), 1841-1845.
112. Wen, X.; Liu, H.; Zhang, L.; Zhang, J.; Fu, C.; Shi, X.; Chen, X.; Mijowska, E.; Chen, M.-J.; Wang, D.-Y., Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes. *Bioresource Technology* **2019**, 272, 92-98.
113. Gao, G.; Cheong, L.-Z.; Wang, D.; Shen, C., Pyrolytic carbon derived from spent coffee grounds as anode for sodium-ion batteries. *Carbon Resources Conversion* **2018**, 1, (1), 104-108.
114. Vileno, B.; Marcoux, P. R.; Lekka, M.; Sienkiewicz, A.; Fehér, T.; Forró, L., Spectroscopic and photophysical properties of a highly derivatized C<sub>60</sub> fullerol. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, (1), 120-128.
115. Wang, S.; He, P.; Zhang, J. M.; Jiang, H.; Zhu, S. Z., Novel and efficient synthesis of water-soluble [60] fullerol by solvent-free reaction. *Synthetic Communications* **2005**, 35, (13), 1803-1808.
116. Georgakilas, V.; Bourlinos, A.; Gournis, D.; Tsoufis, T.; Trapalis, C.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M., Multipurpose organically modified carbon nanotubes: from functionalization to nanotube composites. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (27), 8733-8740.
117. Yao, Z.; Braidy, N.; Botton, G. A.; Adronov, A., Polymerization from the surface of single-walled carbon nanotubes – preparation and characterization of nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (51), 16015-16024.
118. Dyke, C. A.; Tour, J. M., Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, (51), 11151-11159.

119. Jorio, A.; Filho, A. G. S., Raman studies of carbon nanostructures. *Annual Review of Materials Research* **2016**, 46, (1), 357-382.
120. Lian, Y.; Maeda, Y.; Wakahara, T.; Nakahodo, T.; Akasaka, T.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Shimizu, T.; Tokumoto, H., Spectroscopic study on the centrifugal fractionation of soluble single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2005**, 43, (13), 2750-2759.
121. Arepalli, S.; Nikolaev, P.; Gorelik, O.; Hadjiev, V. G.; Holmes, W.; Files, B.; Yowell, L., Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon* **2004**, 42, (8), 1783-1791.
122. Filho, A. G. S.; Jorio, A.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S., Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2003**, 14, (10), 1130-1139.
123. Ago, H.; Nakamura, K.; Uehara, N.; Tsuji, M., Roles of metal-support interaction in growth of single- and double-walled carbon nanotubes studied with diameter-controlled iron particles supported on MgO. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (49), 18908-18915.
124. Ci, L.; Zhou, Z.; Yan, X.; Liu, D.; Yuan, H.; Song, L.; Wang, J.; Gao, Y.; Zhou, J.; Zhou, W.; Wang, G.; Xie, S., Raman characterization and tunable growth of double-wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (34), 8760-8764.
125. Lyu, S. C.; Liu, B. C.; Lee, C. J.; Kang, H. K.; Yang, C.-W.; Park, C. Y., High-quality double-walled carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of benzene. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (20), 3951-3954.
126. Colomer, J. F.; Stephan, C.; Lefrant, S.; Van Tendeloo, G.; Willems, I.; Kónya, Z.; Fonseca, A.; Laurent, C.; Nagy, J. B., Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. *Chemical Physics Letters* **2000**, 317, (1), 83-89.
127. Gengler, R. Y. N.; Toma, L. M.; Pardo, E.; Lloret, F.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Gournis, D.; Rudolf, P., Prussian blue analogues of reduced dimensionality. *Small* **2012**, 8, (16), 2532-2540.
128. Toma, L. M.; Gengler, R. Y. N.; Prinsen, E. B.; Gournis, D.; Rudolf, P., A Langmuir-Schaefer approach for the synthesis of highly ordered organoclay thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, (38), 12188-12197.

129. Kouloumpis, A.; Spyrou, K.; Dimos, K.; Georgakilas, V.; Rudolf, P.; Gournis, D., A bottom-up approach for the synthesis of highly ordered fullerene-intercalated graphene hybrids. *Frontiers in Materials* **2015**, 2, (10).
130. Ji, M.; Daniels, B.; Shieh, A.; Modarelli, D. A.; Parquette, J. R., Controlling the length of self-assembled nanotubes by sonication followed by polymer wrapping. *Chemical Communications* **2017**, 53, (95), 12806-12809.
131. Chou, S. G.; Son, H.; Kong, J.; Jorio, A.; Saito, R.; Zheng, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Length characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters* **2007**, 90, (13), 131109.
132. Fagan, J. A.; Simpson, J. R.; Bauer, B. J.; De Paoli Lacerda, S. H.; Becker, M. L.; Chun, J.; Migler, K. B.; Hight Walker, A. R.; Hobbie, E. K., Length-dependent optical effects in single-wall carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (34), 10607-10612.
133. Al-Saleh, M. H., Clay/carbon nanotube hybrid mixture to reduce the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2017**, 149, 34-40.
134. Egiziano, L.; Lamberti, P.; Spinelli, G.; Tucci, V.; Guadagno, L.; Vertuccio, L., Electrical properties of multiphase composites based on carbon nanotubes and an optimized clay content. *AIP Conference Proceedings* **2016**, 1736, (1), 020146.
135. Prashantha, K.; Soulestin, J.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Processing and characterization of polypropylene filled with multiwalled carbon nanotube and clay hybrid nanocomposites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2014**, 19, (4), 363-371.
136. Shokrieh, M. M.; Kefayati, A. R.; Chitsazzadeh, M., Fabrication and mechanical properties of clay/epoxy nanocomposite and its polymer concrete. *Materials & Design* **2012**, 40, 443-452.
137. Simari, C.; Baglio, V.; Lo Vecchio, C.; Aricò, A. S.; Agostino, R. G.; Coppola, L.; Oliviero Rossi, C.; Nicotera, I., Reduced methanol crossover and enhanced proton transport in nanocomposite membranes based on clay-CNTs hybrid materials for direct methanol fuel cells. *Ionics* **2017**, 23, (8), 2113-2123.

138. Simari, C.; Potsi, G.; Policicchio, A.; Perrotta, I.; Nicotera, I., Clay–carbon nanotubes hybrid materials for nanocomposite membranes: advantages of branched structure for proton transport under low humidity conditions in PEMFCs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, (5), 2574-2584.
139. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* **1999**, 15, (1), 11-29.
140. Sinha Ray, S.; Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, (11), 1539-1641.
141. Hassouna, M. E. M.; ElBably, M. A.; Mohammed, A. N.; Nasser, M. A. G., Assessment of carbon nanotubes and silver nanoparticles loaded clays as adsorbents for removal of bacterial contaminants from water sources. *Journal of Water and Health* **2016**, 15, (1), 133-144.
142. Ayoub, F. d. P.; Caseli, L., Controlling the molecular architecture of lactase immobilized in Langmuir-Blodgett films of phospholipids to modulate the enzyme activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2017**, 150, 8-14.
143. Patila, M.; Kouloumpis, A.; Gournis, D.; Rudolf, P.; Stamatis, H., Laccase-functionalized graphene oxide assemblies as efficient nanobiocatalysts for oxidation reactions. *Sensors* **2016**, 16, (3), 287.
144. Patila, M.; Pavlidis, I. V.; Kouloumpis, A.; Dimos, K.; Spyrou, K.; Katapodis, P.; Gournis, D.; Stamatis, H., Graphene oxide derivatives with variable alkyl chain length and terminal functional groups as supports for stabilization of cytochrome c. *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**, 84, 227-235.
145. Caseli, L.; Siqueira, J. R., High enzymatic activity preservation with carbon nanotubes incorporated in urease–lipid hybrid langmuir–blodgett films. *Langmuir* **2012**, 28, (12), 5398-5403.
146. Fujimori, A.; Arai, S.; Soutome, Y.; Hashimoto, M., Improvement of thermal stability of enzyme via immobilization on Langmuir–Blodgett films of organo-modified aluminosilicate with high coverage. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 448, 45-52.
147. Schmidt, T. F.; Caseli, L.; Viitala, T.; Oliveira, O. N., Enhanced activity of horseradish peroxidase in Langmuir–Blodgett films of phospholipids.

- Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **2008**, 1778, (10), 2291-2297.
148. Lanzafame, J. M.; Muentner, A. A.; Brumbaugh, D. V., The effect of J-aggregate size on photoinduced charge transfer processes for dye-sensitized silver halides. *Chemical Physics* **1996**, 210, (1), 79-89.
149. Papadopoulou, A. A.; Tzani, A.; Alivertis, D.; Katsoura, M. H.; Polydera, A. C.; Detsi, A.; Stamatis, H., Hydroxyl ammonium ionic liquids as media for biocatalytic oxidations. *Green Chemistry* **2016**, 18, (4), 1147-1158.
150. Vanea, E.; Simon, V., XPS study of protein adsorption onto nanocrystalline aluminosilicate microparticles. *Applied Surface Science* **2011**, 257, 2346-2352.
151. Serefoglou, E.; Litina, K.; Gournis, D.; Kalogeris, E.; Tziaila, A. A.; Pavlidis, I. V.; Stamatis, H.; Maccallini, E.; Lubomska, M.; Rudolf, P., Smectite clays as solid supports for immobilization of  $\beta$ -glucosidase: synthesis, characterization, and biochemical properties. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (12), 4106-4115.
152. Vanea, E.; Simon, V., XPS study of protein adsorption onto nanocrystalline aluminosilicate microparticles. *Applied Surface Science* **2011**, 257, (6), 2346-2352.
153. Li, Z. Q.; Lu, C. J.; Xia, Z. P.; Zhou, Y.; Luo, Z., X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **2007**, 45, (8), 1686-1695.
154. Li, T.; Bai, X.; Gulzar, U.; Capiglia, C.; Bai, Y.-J.; Proietti Zaccaria, R., Facile synthesis of highly graphitized carbon via reaction of  $\text{CaC}_2$  with sulfur and its application for lithium/sodium-ion batteries. *ACS Omega* **2019**, 4, (5), 8312-8317.
155. Li, Y.; Liu, Q.; Li, W.; Meng, H.; Lu, Y.; Li, C., Synthesis and supercapacitor application of alkynyl carbon materials derived from  $\text{CaC}_2$  and polyhalogenated hydrocarbons by interfacial mechanochemical reactions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9, (4), 3895-3901.
156. Kawasumi, S.; Egashira, M.; Katsuki, H., Catalytic formation of graphite from benzene on iron powder. *Journal of Catalysis* **1981**, 68, (1), 237-241.
157. Ko, S.; Kwon, Y. J.; Lee, J. U.; Jeon, Y.-P., Preparation of synthetic graphite from waste PET plastic. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**.



158. Ferrari, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, 143, (1), 47-57.
159. Zólyomi, V.; Koltai, J.; Kürti, J., Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene. *physica status solidi (b)* **2011**, 248, (11), 2435-2444.
160. Jia, Y.; Chen, X.; Zhang, G.; Wang, L.; Hu, C.; Sun, X., Topotactic conversion of calcium carbide to highly crystalline few-layer graphene in water. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, (46), 23638-23643.
161. Qiu, T.; Yang, J.-G.; Bai, X.-J.; Wang, Y.-L., The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents. *RSC Advances* **2019**, 9, (22), 12737-12746.
162. Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Khezri, B.; Sofer, Z.; Webster, R. D.; Pumera, M., Chemically reduced graphene contains inherent metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109, (32), 12899-12904.
163. Chee, S. Y.; Pumera, M., Metal-based impurities in graphenes: application for electroanalysis. *Analyst* **2012**, 137, (9), 2039-2041.
164. Mazánek, V.; Luxa, J.; Matějková, S.; Kučera, J.; Sedmidubský, D.; Pumera, M.; Sofer, Z., Ultrapure graphene is a poor electrocatalyst: definitive proof of the key role of metallic impurities in graphene-based electrocatalysis. *ACS Nano* **2019**, 13, (2), 1574-1582.
165. Drewniak, S.; Muzyka, R.; Stolarczyk, A.; Pustelny, T.; Kotyczka-Morańska, M.; Setkiewicz, M., Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors* **2016**, 16, (1), 103.
166. Park, S.; Ruoff, R. S., Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* **2009**, 4, (4), 217-224.
167. Roh, J.-S., Structural study of the activated carbon fiber using laser Raman spectroscopy. *Carbon letters* **2008**, 9, 127-130.
168. Thomas, P.; Thomas, S.; George, G.; Thomas, S.; Joseph, K., Impact of filler geometry and surface chemistry on the degree of reinforcement and thermal stability of nitrile rubber nanocomposites. *Journal of Polymer Research* **2011**, 18, 2367-2378.

169. Datta, J.; Kosiorek, P.; Włoch, M., Effect of high loading of titanium dioxide particles on the morphology, mechanical and thermo-mechanical properties of the natural rubber-based composites. *Iranian Polymer Journal* **2016**, *25*, (12), 1021-1035.
170. Choudhury, S.; Zeiger, M.; Massuti-Ballester, P.; Fleischmann, S.; Formanek, P.; Borchardt, L.; Presser, V., Carbon onion–sulfur hybrid cathodes for lithium–sulfur batteries. *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, (1), 84-94.
171. Bourlinos, A. B.; Zbořil, R.; Petr, J.; Bakandritsos, A.; Krysmann, M.; Giannelis, E. P., Luminescent surface quaternized carbon dots. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, (1), 6-8.
172. Essner, J. B.; Kist, J. A.; Polo-Parada, L.; Baker, G. A., Artifacts and errors associated with the ubiquitous presence of fluorescent impurities in carbon nanodots. *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, (6), 1878-1887.
173. Baker, S. N.; Baker, G. A., Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, (38), 6726-6744.
174. Ferrari, A. C.; Rodil, S. E.; Robertson, J., Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B* **2003**, *67*, (15), 155306.
175. D'Arsié, L.; Esconjauregui, S.; Weatherup, R. S.; Wu, X.; Arter, W. E.; Sugime, H.; Cepek, C.; Robertson, J., Stable, efficient p-type doping of graphene by nitric acid. *RSC Advances* **2016**, *6*, (114), 113185-113192.
176. Bakandritsos, A.; Pykal, M.; Błoński, P.; Jakubec, P.; Chronopoulos, D. D.; Poláková, K.; Georgakilas, V.; Čépe, K.; Tomanec, O.; Ranc, V.; Bourlinos, A. B.; Zbořil, R.; Otyepka, M., Cyanographene and graphene acid: emerging derivatives enabling high-yield and selective functionalization of graphene. *ACS Nano* **2017**, *11*, (3), 2982-2991.
177. Zoppellaro, G.; Bakandritsos, A.; Tuček, J.; Błoński, P.; Susi, T.; Lazar, P.; Bad'ura, Z.; Steklý, T.; Opletalová, A.; Otyepka, M.; Zbořil, R., Microwave energy drives “On–Off–On” spin-switch behavior in nitrogen-doped graphene. *Advanced Materials* **2019**, *31*, (37), 1902587.
178. Zygori, P.; Tsoufis, T.; Kouloumpis, A.; Patila, M.; Potsi, G.; Sevastos, A. A.; Sideratou, Z.; Katsaros, F.; Charalambopoulou, G.; Stamatias, H.; Rudolf, P.; Steriotis, T. A.; Gournis, D., Synthesis, characterization and assessment of

- hydrophilic oxidized carbon nanodiscs in bio-related applications. *RSC Advances* **2018**, 8, (1), 122-131.
179. Amara, D.; Margel, S., Solventless thermal decomposition of ferrocene as a new approach for the synthesis of porous superparamagnetic and ferromagnetic composite microspheres of narrow size distribution. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (39), 15764-15772.
180. Amara, D.; Margel, S., Synthesis and characterization of elemental iron and iron oxide nano/microcomposite particles by thermal decomposition of ferrocene. *Nanotechnology Reviews* **2013**, 2, (3), 333.
181. Dormans, G. J. M.; Meekes, G. J. B. M.; Staring, E. G. J., OMCVD of cobalt and cobalt silicide. *Journal of Crystal Growth* **1991**, 114, (3), 364-372.
182. Wei, X.-W.; Zhou, X.-M.; Wu, K.-L.; Chen, Y., 3-D flower-like NiCo alloy nano/microstructures grown by a surfactant-assisted solvothermal process. *CrystEngComm* **2011**, 13, (5), 1328-1332.
183. Wang, Z.; Lu, Z.; Huang, Y.; Xue, R.; Huang, X.; Chen, L., Characterizations of crystalline structure and electrical properties of pyrolyzed polyfurfuryl alcohol. *Journal of Applied Physics* **1997**, 82, (11), 5705-5710.
184. Almeida Filho, C. d.; Zarbin, A. J. G., Porous carbon obtained by the pyrolysis of TiO<sub>2</sub>/poly(furfuryl alcohol) nanocomposite: preparation, characterization and utilization for adsorption of reactive dyes from aqueous solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, 1151-1157.
185. Tsirka, K.; Katsiki, A.; Chalmpes, N.; Gournis, D.; Paipetis, A. S., Mapping of graphene oxide and single layer graphene flakes—defects annealing and healing. *Frontiers in Materials* **2018**, 5, (37).
186. Rommozzi, E.; Zannotti, M.; Giovannetti, R.; D'Amato, C. A.; Ferraro, S.; Minicucci, M.; Gunnella, R.; Di Cicco, A., Reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: from synthesis to characterization for efficient visible light photocatalytic applications. *Catalysts* **2018**, 8, (12), 598.
187. Zhang, L.; Hu, N.; Yang, C.; Wei, H.; Yang, Z.; Wang, Y.; Wei, L.; Zhao, J.; Xu, Z. J.; Zhang, Y., Free-standing functional graphene reinforced carbon films with excellent mechanical properties and superhydrophobic characteristic. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, 74, 96-106.

188. Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, 46, (6), 833-840.
189. Shen, L.; Zhang, L.; Wang, K.; Miao, L.; Lan, Q.; K M, J.; Lu, H.; Li, M.; Li, Y.; Shen, B.; Zheng, W.-G., Analysis of oxidation degree of graphite oxide and chemical structure of corresponding reduced graphite oxide by selecting different-sized original graphite. *RSC Advances* **2018**, 8.
190. Kumar, B.; Asadi, M.; Pisasale, D.; Sinha-Ray, S.; Rosen, B. A.; Haasch, R.; Abiade, J.; Yarin, A. L.; Salehi-Khojin, A., Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction. *Nature Communications* **2013**, 4, (1), 2819.
191. Bourlinos, A. B.; Safarova, K.; Siskova, K.; Zbořil, R., The production of chemically converted graphenes from graphite fluoride. *Carbon* **2012**, 50, (3), 1425-1428.
192. Ding, L.; Li, Q.; Zhou, D.; Cui, H.; An, H.; Zhai, J., Modification of glassy carbon electrode with polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite: Application to electro-reduction of bromate. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, 668, 44-50.
193. B. Kondawar, S.; D. Deshpande, M.; P. Agrawal, S., Transport properties of conductive polyaniline nanocomposites based on carbon nanotubes. *International Journal of Composite Materials* **2012**, 2, (3), 32-36.
194. Gao, Y.; Ying, J.; Xu, X.; Cai, L., Nitrogen-enriched carbon nanofibers derived from polyaniline and their capacitive properties. *Applied Sciences* **2018**, 8, (7), 1079.
195. Bourlinos, A. B.; Giannelis, E. P.; Sanakis, Y.; Bakandritsos, A.; Karakassides, M.; Gjoka, M.; Petridis, D., A graphite oxide-like carbogenic material derived from a molecular precursor. *Carbon* **2006**, 44, (10), 1906-1912.
196. Champi, A.; Marques, F. C., Mechanical and vibrational properties of carbon nitride alloys. *Brazilian Journal of Physics* **2006**, 36, 462-465.
197. Dhivya, C.; Vandarkuzhali, S. A. A.; Radha, N., Antimicrobial activities of nanostructured polyanilines doped with aromatic nitro compounds. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, 12, (8), 3785-3798.

198. Zhang, L., The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in the presence of  $\beta$ -naphthalenesulfonic acid. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (24), 6969-6975.
199. Su, N., Polyaniline-doped spherical polyelectrolyte brush nanocomposites with enhanced electrical conductivity, thermal stability, and solubility property. *Polymers* **2015**, 7, (9), 1599-1616.
200. Yuan, D.-s.; Zhou, T.-x.; Zhou, S.-l.; Zou, W.-j.; Mo, S.-s.; Xia, N.-n., Nitrogen-enriched carbon nanowires from the direct carbonization of polyaniline nanowires and its electrochemical properties. *Electrochemistry Communications* **2011**, 13, (3), 242-246.
201. Zornitta, R. L.; García-Mateos, F. J.; Lado, J. J.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T.; Hammer, P.; Ruotolo, L. A. M., High-performance activated carbon from polyaniline for capacitive deionization. *Carbon* **2017**, 123, 318-333.
202. Li, X.; Li, X.; Wang, G., Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method. *Applied Surface Science* **2005**, 249, (1), 266-270.
203. Kebiche, H.; Poncin-Epaillard, F.; Haddaoui, N.; Debarnot, D., A route for the synthesis of polyaniline-based hybrid nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2020**, 55, (14), 5782-5794.
204. Xie, W.; Ng, K. M.; Weng, L.-T.; Chan, C.-M., Characterization of hydrogenated graphite powder by X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *RSC Advances* **2016**, 6, (84), 80649-80654.
205. Błoński, P.; Tuček, J.; Sofer, Z.; Mazánek, V.; Petr, M.; Pumera, M.; Otyepka, M.; Zbořil, R., Doping with graphitic nitrogen triggers ferromagnetism in graphene. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, (8), 3171-3180.
206. Yang, G.; Hu, H.; Zhou, Y.; Hu, Y.; Huang, H.; Nie, F.; Shi, W., Synthesis of one-molecule-thick single-crystalline nanosheets of energetic material for high-sensitive force sensor. *Scientific Reports* **2012**, 2, (1), 698.
207. Lud, S. Q.; Steenackers, M.; Jordan, R.; Bruno, P.; Gruen, D. M.; Feulner, P.; Garrido, J. A.; Stutzmann, M., Chemical grafting of biphenyl self-assembled

- monolayers on ultrananocrystalline diamond. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (51), 16884-16891.
208. Luo, C.; Ji, X.; Hou, S.; Eidson, N.; Fan, X.; Liang, Y.; Deng, T.; Jiang, J.; Wang, C., Azo compounds derived from electrochemical reduction of nitro compounds for high performance Li-ion batteries. *Advanced Materials* **2018**, 30, (23), 1706498.
209. Grana, E.; Katsigiannopoulos, D.; Avgeropoulos, A.; Goulas, V., Synthesis and molecular characterization of polythiophene block co-, ter-polymers and four-arm star homopolymer. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2008**, 13, (2), 108-118.
210. Grana, E.; Katsigiannopoulos, D.; Karantzalis, A. E.; Baikousi, M.; Avgeropoulos, A., Synthesis and molecular characterization of polythiophene and polystyrene copolymers: Simultaneous preparation of diblock and miktoarm copolymers. *European Polymer Journal* **2013**, 49, (5), 1089-1097.
211. Dimos, K., Tuning carbon dots' optoelectronic properties with polymers. *Polymers* **2018**, 10, (12), 1312.
212. Zlotin, S. G.; Dalinger, I. L.; Makhova, N. N.; Tartakovskiy, V. A., Nitro compounds as the core structures of promising energetic materials and versatile reagents for organic synthesis. *Russian Chemical Reviews* **2020**, 89, (1), 1-54.
213. Bobrowski, M.; Liwo, A.; Ołdziej, S.; Jeziorek, D.; Ossowski, T., CAS MCSCF/CAS MCQDPT<sub>2</sub> Study of the mechanism of singlet oxygen addition to 1,3-butadiene and benzene. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (34), 8112-8119.
214. Thommes, M., Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, (7), 1059-1073.
215. Afreen, S.; Kokubo, K.; Muthoosamy, K.; Manickam, S., Hydration or hydroxylation: direct synthesis of fulleranol from pristine fullerene [C<sub>60</sub>] via acoustic cavitation in the presence of hydrogen peroxide. *RSC Advances* **2017**, 7, (51), 31930-31939.
216. Meier, M. S.; Kiegiel, J., Preparation and characterization of the fullerene Diols 1,2-C<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub>, 1,2-C<sub>70</sub>(OH)<sub>2</sub>, and 5,6-C<sub>70</sub>(OH)<sub>2</sub>. *Organic Letters* **2001**, 3, (11), 1717-1719.

217. Goswami, T. H.; Singh, R.; Alam, S.; Mathur, G. N., One-pot synthesis of a novel water-soluble fullerene-core starlike macromolecule via successive michael and nucleophilic addition reaction. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, (12), 2442-2448.
218. Kokubo, K., Water-soluble single-nano carbon particles: fullerenol and its derivatives. 2012.
219. Maxwell, A. J.; Brühwiler, P. A.; Nilsson, A.; Mårtensson, N.; Rudolf, P., Photoemission, autoionization, and x-ray-absorption spectroscopy of ultrathin-film C<sub>60</sub> on Au(110). *Physical Review B* **1994**, 49, (15), 10717-10725.
220. Enkvist, C.; Lunell, S.; Sjögren, B.; Brühwiler, P. A.; Svensson, S., The C<sub>1s</sub> shakeup spectra of Buckminsterfullerene, acenaphthylene, and naphthalene, studied by high resolution x-ray photoelectron spectroscopy and quantum mechanical calculations. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 103, (15), 6333-6342.
221. Leiro, J. A.; Heinonen, M. H.; Laiho, T.; Batirev, I. G., Core-level XPS spectra of fullerene, highly oriented pyrolytic graphite, and glassy carbon. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2003**, 128, 205-213.
222. Felicissimo, M.; Jarzab, D.; Gorgoi, M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scharber, M.; Svensson, S.; Rudolf, P.; Loi, M., Determination of vertical phase separation in a polyfluorene copolymer: Fullerene derivative solar cell blend by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 4899-4901.
223. Djordjevic, A.; Srdjenovic, B.; Seke, M.; Petrovic, D.; Injac, R.; Mrđanović, J., Review of synthesis and antioxidant potential of fullerenol nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2015.
224. Majewska, J.; Michalkiewicz, B., Low temperature one-step synthesis of cobalt nanowires encapsulated in carbon. *Applied Physics A* **2013**, 111, (4), 1013-1016.
225. Mansour, H.; Letifi, H.; Bargougui, R.; De Almeida-Didry, S.; Negulescu, B.; Autret-Lambert, C.; Gadri, A.; Ammar, S., Structural, optical, magnetic and electrical properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized by two methods: polyol and precipitation. *Applied Physics A* **2017**, 123, (12), 787.

226. Jankovský, O.; Šimek, P.; Klimová, K.; Sedmidubský, D.; Matějková, S.; Pumera, M.; Sofer, Z., Towards graphene bromide: bromination of graphite oxide. *Nanoscale* **2014**, 6, (11), 6065-6074.
227. Zheng, J.; Liu, H.-T.; Wu, B.; Di, C.-A.; Guo, Y.-L.; Wu, T.; Yu, G.; Liu, Y.-Q.; Zhu, D.-B., Production of graphite chloride and bromide using microwave sparks. *Scientific Reports* **2012**, 2, (1), 662.
228. Zou, G.; Yu, D.; Lu, J.; Wang, D.; Jiang, C.; Qian, Y., A self-generated template route to hollow carbon nanospheres in a short time. *Solid State Communications* **2004**, 131, (12), 749-752.
229. Boi, F. S.; Guo, J.; Medranda, D.; Borowiec, J.; Liu, D.; Wang, S.; Zhang, X.; He, Y.; Xiang, G., Observation of curling effects in tubular and planar graphene-like structures by pyrolysis of ferrocene/dichlorobenzene mixtures. *Materials Today Chemistry* **2018**, 10, 120-127.
230. Hou, H.; Schaper, A. K.; Weller, F.; Greiner, A., Carbon nanotubes and spheres produced by modified ferrocene pyrolysis. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (9), 3990-3994.
231. Li, L.; Dong, T., Photoluminescence tuning in carbon dots: surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, 6, (30), 7944-7970.
232. Potsi, G.; Bourlinos, A. B.; Mouselimis, V.; Poláková, K.; Chalmpes, N.; Gournis, D.; Kalytchuk, S.; Tomanec, O.; Błoński, P.; Medved', M.; Lazar, P.; Otyepka, M.; Zbořil, R., Intrinsic photoluminescence of amine-functionalized graphene derivatives for bioimaging applications. *Applied Materials Today* **2019**, 17, 112-122.
233. Das, R.; Bandyopadhyay, R.; Pramanik, P., Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry* **2018**, 8, 96-109.
234. Chu, K.-W.; Lee, S. L.; Chang, C.-J.; Liu, L., Recent progress of carbon dot precursors and photocatalysis applications. *Polymers* **2019**, 11, (4), 689.
235. Wang, X.; Feng, Y.; Dong, P.; Huang, J., A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in Chemistry* **2019**, 7, (671).
236. Baikousi, M.; Bourlinos, A. B.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Anagnostopoulos, D. F.; Tuček, J.; Šafářová, K.; Zboril, R.; Karakassides, M. A., Synthesis and characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon hybrids and their application in removal of



- hexavalent chromium ions from aqueous solutions. *Langmuir* **2012**, 28, (8), 3918-3930.
237. Guo, Q.; Xie, Y.; Wang, X.; Lv, S.; Hou, T.; Liu, X., Characterization of well-crystallized graphitic carbon nitride nanocrystallites via a benzene-thermal route at low temperatures. *Chemical Physics Letters* **2003**, 380, (1), 84-87.
238. Xu, N.; Wang, Y.; Rong, M.; Ye, Z.; Deng, Z.; Chen, X., Facile preparation and applications of graphitic carbon nitride coating in solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* **2014**, 1364, 53-58.
239. Lu, Q.; Deng, J.; Hou, Y.; Wang, H.; Li, H.; Zhang, Y., One-step electrochemical synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and their application to the detection of uric acid. *Chemical Communications* **2015**, 51, (61), 12251-12253.
240. Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takahane, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M., A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials* **2009**, 8, (1), 76-80.
241. Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A., Acid-Catalyzed Polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking. *Macromolecules* **1996**, 29, (11), 3839-3850.
242. Guigo, N.; Mija, A.; Zavaglia, R.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., New insights on the thermal degradation pathways of neat poly(furfuryl alcohol) and poly(furfuryl alcohol)/SiO<sub>2</sub> hybrid materials. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, (6), 908-913.
243. Ahmad, E. E. M.; Luyt, A. S.; Djoković, V., Thermal and dynamic mechanical properties of bio-based poly(furfuryl alcohol)/sisal whiskers nanocomposites. *Polymer Bulletin* **2013**, 70, (4), 1265-1276.
244. Zapsas, G.; Moschovas, D.; Ntetsikas, K.; Karydis-Messinis, A.; Chalmes, N.; Kouloumpis, A.; Gournis, D.; Zafeiropoulos, N. E.; Avgeropoulos, A., Segregation of maghemite nanoparticles within symmetric diblock copolymer and triblock terpolymer patterns under solvent vapor annealing. *Materials* **2020**, 13, (6), 1286.
245. Karthick Kumar, S.; Suresh, S.; Murugesan, S.; Raj, S. P., CuO thin films made of nanofibers for solar selective absorber applications. *Solar Energy* **2013**, 94, 299-304.

246. Jönsson, G.; Fredriksson, H.; Sellappan, R.; Chakarov, D., Nanostructures for enhanced light absorption in solar energy devices. *International Journal of Photoenergy* **2011**, 11, 939807.
247. Coutts, T. J., A review of progress in thermophotovoltaic generation of electricity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **1999**, 3, (2), 77-184.
248. Jewur, S. S.; Kuriacose, J. C., Studies on the thermal decomposition of ferric acetate. *Thermochimica Acta* **1977**, 19, (2), 195-200.
249. Pinheiro, E. A.; Pereira de Abreu Filho, P.; Galembeck, F.; Correa da Silva, E.; Vargas, H., Magnetite crystal formation from iron(III) hydride acetate. An ESR study. *Langmuir* **1987**, 3, (4), 445-448.

# Ανάπτυξη και Μελέτη Καινοτόμων Δισδιάστατων Νανοδομών για Τεχνολογικές Εφαρμογές

Συγγραφέας: Νικόλαος Α. Χαλμπές

Διδακτορική Διατριβή

*Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*

## **Περίληψη**

Η δυνατότητα σύνθεσης οργανικών, ανόργανων ή οργανικών-ανόργανων μορίων, σχεδόν χωρίς περιορισμούς, με την επιθυμητή δομή και λειτουργικότητα, σε συνδυασμό με την τεχνολογία εναπόθεσης λεπτών υμενίων και την τεχνική της αυτο-οργάνωσης ή αυτοδιάταξης (self-assembly), επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρικών, οπτικών και βιολογικά ενεργών υλικών και διατάξεων στην κλίμακα των νανομέτρων. Επιπλέον, η ανάπτυξη αυθόρμητων συνθετικών μεθόδων με τρόπο που ελευθερώνουν ενέργεια (εξώθερμες) σε συνθήκες περιβάλλοντος θα είχε μεγάλη αξία στη σύνθεση νανοϋλικών άνθρακα.

Στη παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ποικίλων καινοτόμων δισδιάστατων νανοδομών μέσω της Langmuir – Schaefer (LS) τεχνικής σε συνδυασμό με την αυτό-οργάνωση. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο αναπτύχθηκε επίπεδο-με-επίπεδο (layer-by-layer) μια πολυστρωματική υπερδομή φυλλόμορφου αργίλου, στον ενδοστρωματικό χώρο της οποίας βρίσκονται εντεθειμένοι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μέσω της 1,3 αντίδραση διπολικής κυκλοπροσθήκης. Επιπλέον, μέσω της ίδιας μεθόδου (bottom-up τεχνική) πραγματοποιήθηκε η ένθεση μορίων της πρωτεΐνης του κυτοχρώματος c στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου και της αργίλου. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργήθηκαν καινοτόμα υβριδικά υλικά, τα οποία προκύπτουν από την αλληλεπίδραση δισδιάστατων ανόργανων νανοδομών με τα μόρια πρωτεΐνης.

Οι υπερβολικές αντιδράσεις αποτελούν ένα νέο εργαλείο σύνθεσης για την ταχεία και αυθόρμητη προετοιμασία μιας μεγάλης ποικιλίας νανοϋλικών άνθρακα σε συνθήκες περιβάλλοντος και χρησιμοποιούνται για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία. Τα νανοϋλικά άνθρακα, τα οποία αναπτύχθηκαν περιλαμβάνουν σχεδόν όλο το εύρος των γνωστών νανοδομών άνθρακα (νανοφυλλίδια, φθορίζουσες

τελείες άνθρακα, υψηλής κρυσταλλικότητας γραφίτη, κοίλες και συμπαγείς νανοσφαίρες άνθρακα, μαγνητικά νανοσωματίδια, νανοδίσκοι άνθρακα κ.ά.). Τα υβριδικά υπέρλεπτα υμένα όσο και οι τελικές νανοδομές, οι οποίες προέκυψαν μέσω των υπεργολικών αντιδράσεων χαρακτηρίστηκαν με ένα πλήθος πειραματικών τεχνικών (XRD, XRR, FTIR, ATR, Raman, UV-vis, ποροσιμετρία N<sub>2</sub>, XPS, SEM, AFM, HRTEM). Όλες οι παραγόμενες νανοδομές είτε μέσω της Langmuir – Schaefer τεχνικής είτε μέσω των υπεργολικών αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκαν σε ποικίλλες εφαρμογές, όπως στη βιοκατάλυση, σε θερμοφωτοβολταϊκά πάνελ, στη σύνθεση νανοςύνθετων φωταυγών πολυμερικών υλικών, στην προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, ως υλικά προσρόφησης ηλιακής ενέργειας, στον αποχρωματισμό οργανικών βαφών και στην ανακύκλωση πλαστικών.

# Development and Study of Novel 2D Nanostructures for Technological Applications

Author: Nikolaos A. Chalmes

PhD Thesis

*Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, University  
of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece*

## **Abstract**

The capability to synthesize organic, inorganic or organic-inorganic molecules, almost without restrictions, with the desired structure and functionality, in combination with the thin film deposition technology and the technique of self-assembly, allows the development of electrically, optically and biologically active materials and devices in nanoscale. In addition, the development of spontaneous synthetic methods in a way that release energy (exothermic) at ambient conditions would be of great value in the synthesis of carbon nanomaterials.

In the present dissertation, it was conducted the synthesis of various novel two-dimensional nanostructures by means of Langmuir – Schaefer (LS) technique in combination with self-assembly. Via this method, it was carried out the fabrication through layer-by-layer deposition and intercalation chemistry of a new type of clay-based hybrid film, where functionalized single carbon nanotubes are sandwiched between nanometer-sized smectite clay platelets. In addition, by using the same method (bottom-up technique), molecules of cytochrome c were sandwiched between the graphene oxide and clay nanosheets. In this way, novel hybrid materials were created, from the interaction of two-dimensional inorganic nanostructures with the protein molecules.

Hypergolics constitutes a new synthesis tool for the rapid and spontaneous preparation of a wide variety of carbon nanomaterials at ambient conditions and are used for the first time in the literature. The carbon based nanomaterials that have been developed comprise almost the entire range of known carbon nanostructures (nanosheets, fluorescent carbon dots, high crystallinity graphite, hollow and dense carbon nanospheres, magnetic nanoparticles, carbon nanodiscs, etc.). The hybrid thin

films as well as the produced nanostructures, developed by hypergolic reactions were characterized by a large number of experimental techniques (XRD, XRR, FTIR, ATR, Raman, UV-vis, porosimetry N<sub>2</sub>, XPS, SEM, AFM, HRTEM). All the nanostructures produced either by Langmuir-Schaefer technique or by hypergolic reactions were used in biocatalysis, in thermophotovoltaic panels, in the synthesis of photoluminescent polymer nanocomposites, in the adsorption of Cr<sup>6+</sup> from aqueous solutions, in decolorization of organic dyes and in polymers recycling.

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

1. A. Kouloumpis, E. Thomou, **N. Chalmpes**, K. Dimos, K. Spyrou, A. B. Bourlinos, I. Koutselas, D. Gournis and P. Rudolf. Graphene/Carbon-dot Hybrid Thin Films Prepared by a Modified Langmuir-Schaefer Method. *ACS Omega* (2017) Vol. 2, No. 5, p. 2090–2099 (+Support. Info.).
2. A. Kouloumpis, N. Vourdas, P. Zygouri, **N. Chalmpes**, G. Potsi, V. Kostas, K. Spyrou, V. N. Stathopoulos, D. Gournis and P. Rudolf. Controlled deposition of fullerene derivatives within a graphene template by means of a modified Langmuir-Schaefer method. *Journal of Colloid and Interface Science* (2018) Vol. 524, p. 388-398
3. K. Tsirka, A. Katsiki, **N. Chalmpes**, D. Gournis, and A. Paipetis. Mapping of graphene oxide and single layer graphene flakes – Defects Annealing and Healing. *Frontiers in Materials* (2018) Vol. 5, article 37. doi: 10.3389/fmats.2018.00037 (p.p. 11).
4. D. Karageorgou, E. Thomou, N. T. Vourvou, K. M. Lyra, **N. Chalmpes**, A. Enotiadis, K. Spyrou, P. Katopodis, D. Gournis and H. Stamatis. Antibacterial and algicidal effects of porous carbon cuboid nanoparticles. *ACS Omega* (2019) Vol. 4, No. 3, p. 4991-5001 (+Support. Info.).
5. A. Enotiadis, M. Tsokaridou, **N. Chalmpes**, V. Sakavitsi, K. Spyrou and D. Gournis. Synthesis and Characterization of porous Clay-Organic Heterostructures. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2019) Vol. 91, No. 2, p. 295-301.
6. M. Baikousi, **N. Chalmpes**, K. Spyrou, A. B. Bourlinos, A. Avgeropoulos, D. Gournis and M. A. Karakassides. Direct production of carbon nanosheets by self-ignition of pyrophoric lithium dialkylamides in air. *Materials Letters* (2019) Vol. 254, p. 58-61.
7. A. V. Chatzikonstantinou, E. Gkantzou, E. Thomou, **N. Chalmpes**, K.-M. Lyra, V. G. Kontogianni, K. Spyrou, M. Patila, D. Gournis and H. Stamatis. Enzymatic conversion of oleuropein to hydroxytyrosol using immobilized  $\beta$ -glucosidase on porous carbon cuboids. *Nanomaterials* (2019) Vol. 9, No. 8, article

1166 (+Support. Info.) [Special Issue "Advances in Heterocatalysis by Nanomaterials"] (Invited article).

**8.** N. **Chalmpes**, A. Kouloumpis, P. Zygouri, N. Karouta, K. Spyrou, P. Stathi, T. Tsoufis, V. Georgakilas, D. Gournis and P. Rudolf. Layer-by-layer assembly of clay-carbon nanotube hybrid superstructures. *ACS Omega* (2019) Vo. 4, No. 19, p. 18100–18107 (Invited article).

**9.** A. Giannakopoulou, M. Patila, K. Spyrou, N. **Chalmpes**, D. Zarafeta, G. Skretas, D. Gournis and H. Stamatis. Development of a four-enzyme magnetic nanobiocatalyst for multi-step cascade reactions. *Catalysts* (2019) Vol. 9, No. 12, article 995 (p.p. 22) (+Support. Info.) [Special Issue "State of the Art and Future Trends in Nanostructured Biocatalysis"] (Invited article).

**10.** A. V. Chatzikonstantinou, A. C. Polydera, E. Thomou, N. **Chalmpes**, T. N. Baroud, A. Enotiadis, L. Estevez, M. Patila, M. A. Hammami, K. Spyrou, E. P. Giannelis, A. G. Tzakos D. Gournis and H. Stamatis. Lipase-immobilized on magnetic hierarchically porous carbon materials as a versatile tool for the synthesis of bioactive quercetin derivatives. *Bioresource Technology Reports* (2020) Vol. 9, article 100372 (p.p. 10).

**11.** G. Potsi, A. B. Bourlinos, V. Mouselimis, K. Poláková, N. **Chalmpes**, D. Gournis, S. Kalytchuk, O. Tomanec, P. Błoński, M. Medved, M. Otyepka and R. Zbořil. Intrinsic photoluminescence of amine-functionalized graphene derivatives for bioimaging applications. *Applied Materials Today* (2019) Vol. 17, p. 112-122.

**12.** N. **Chalmpes**, K. Spyrou, A. B. Bourlinos, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Synthesis of Highly Crystalline Graphite from Spontaneous Ignition of In Situ Derived Acetylene and Chlorine at Ambient Conditions. *Molecules* (2020) Vol. 25, No. 2, article 297 (+Support. Info.).

**13.** G. Zapsas, D. Moschovas, K. Ntetsikas, A. Karydis-Messinis, N. **Chalmpes**, A. Kouloumpis, D. Gournis, N. E. Zafeiropoulos and A. Avgeropoulos. Segregation of Maghemite Nanoparticles within Symmetric Diblock Copolymer and Triblock Terpolymer Patterns under Solvent Vapor Annealing. *Materials* (2020) Vol. 13, No.



6, article 1286 (p.p. 15) [Special Issue "Synthesis, Characterization and Applications of Block Copolymers"] (Invited article).

**14.** G. Botzolaki, G. Goula, A. Rontogianni, E. Nikolaraki, **N. Chalmpes**, P. Zygouri, M. Karakassides, D. Gournis, N.D. Charisiou, M.A. Goula, S. Papadopoulos and I.V. Yentekakis. CO<sub>2</sub> methanation on supported Rh nanoparticles: The combined effect of support oxygen storage capacity and Rh particle size. *Catalysts* (2020) Vol. 10, No. 8, article 944 (p.p. 25) (+Support. Info.) [Research Topic "Nanomaterials in Catalysis Applications"]

**15.** T. Giouisis, G. Potsi, A. Kouloumpis, K. Spyrou, Y. Georgantas, **N. Chalmpes**, K. Dimos, M.-K. Antoniou, G. Papavassiliou, A. B. Bourlinos, H. J. Kim, V. K. S. Wadi, S. Alhassan, M. Ahmadi, B. J. Kooi, G. Blake, D. M. Balazs, M. A. Loi, D. Gournis and P. Rudolf. Synthesis of 2D germanane (GeH): a new, fast and facile approach. *Angewandte Chemie- International Edition* (2020) in press (+Support. Info.).

**16.** **N. Chalmpes**, A. B. Bourlinos, V. Šedajová, V. Kupka, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Hypergolic materials synthesis: the case of cyclopentadienyl compounds. *C -Journal of Carbon Research* (2020) Vol. 6, No. 4, article 61 (pp. 12) [Topical collection "Feature Papers in the Science and Engineering of Carbons"] (Invited article).

**17.** **N. Chalmpes**, A. B. Bourlinos, S. Talande, A. Bakandritsos, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Nanocarbon from rocket fuel waste: the case of furfuryl alcohol-fuming nitric acid hypergolic pair. *Nanomaterials* (2021) Vol. 11, No. 1, article 1 (pp. 13) [Topical collection "10th Anniversary of Nanomaterials-Recent Advances in Environmental Nanoscience and Nanotechnology"] (Invited article).

**18.** R. Fotiadou, A. V. Chatzikonstantinou, M. A. Hammami, **N. Chalmpes**, D. Moschovas, K. Spyrou, A. C. Polydera, A. Avgeropoulos, D. Gournis and Haralambos Stamatis. Green synthesized magnetic nanoparticles as effective nanosupport for the immobilization of lipase: Application for the synthesis of lipophenols. *Nanomaterials* (2021) Vol. 11, No. 2 (pp. 22) (+Support. Info.). [Topical collection "Green Synthesis of Nanomaterials and Its Applications"]].

19. A. P Stavropoulou, E. Sakellis, N. Boukos, G. Papanastasiou, C. Wang, A. Tavares, C. A. Corral, D. Gournis, **N. Chalmes**, O. L. Gobbo. Core-Shell Au/Pt nanoparticles as a potential drug delivery system enhancing the optical and anticancer activity, coated with a new drug to target glioblastoma (under revision in *Journal of Drug Delivery Science and Technology*).
20. A. Rontogianni, **N. Chalmes**, E. Nikolaraki, G. Botzolaki, G. Goula, P. Zygouri, , N.D. Charisiou, M.A. Goula, S. Papadopoulos, M.A. Karakassides, D. Gournis, I.V. Yentekakis. Highly active, selective and stable mono- and bi-metallic Ru-Ni/MCM-41 catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: Effect of preparation method and active metal nature (under review in *Catalysts*).
21. Ch. M. Galiouri, N. Rigopoulos, **N. Chalmes**, V. Sakavitsi, Dimitrios Gournis, C. Nasopoulou, Green synthesis and optimization of silver nanoparticles from “Kalathaki Limnou” cheese whey and their applications in food science (under review in *Nanotechnology*).
22. **N. Chalmes**, G. Asimakopoulos, K. Spyrou, K. C. Vasilopoulos, A. B. Bourlinos, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Functional carbon materials derived through hypergolic reactions at ambient conditions. *Nanomaterials* (2020) Vol. 10, No. 3, article 566 (p.p. 13) [Special Issue "Synthesis, Interfaces and Nanostructures"].
23. **N. Chalmes**, K. Spyrou, K. C. Vasilopoulos, A. B. Bourlinos, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, Ch. Gioti, M. A. Karakassides and D. Gournis. Hypergolics in carbon nanomaterials synthesis: new paradigms and perspectives. *Molecules* (2020) Vol. 25, No. 9, article 2207 (p.p. 11) (+Support. Info.) [Special Issue "Exclusive Papers of the Editorial Board Members (EBMs) of the Materials Chemistry Section of Molecules "] (Invited article).
24. **N. Chalmes**, I. Tantis, A. Bakandritsos, A. B. Bourlinos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Rapid nanocarbon formation from spontaneous reaction of ferrocene and liquid bromine at ambient conditions. *Nanomaterials* (2020) Vol. 10, No. 8, article 1564 (p.p. 13) [Special Issue "Graphene-Related Materials: Synthesis and Applications"] (Invited article).

25. A. Kouloumpis, A. V. Chatzikonstantinou, **N. Chalmpes**, T. Giouis, G. Potsi, P. Katapodis, H. Stamatis, D. Gournis and P. Rudolf. Germanane Monolayer Films as Antibacterial Coatings. *ACS Applied Nano Materials* (2021) Vol. 4, Issue 3, p.p. 2333-2338.
26. **N. Chalmpes**, M. Patila, Ch. Alatzoglou, K. Spyrou, A. Kouloumpis, A.B. Bourlinos, M.A. Karakassides, H. Stamatis, D. Gournis, Decrypting the Surfactant Role in the Development of Hybrid Multilayered Nanoarchitectures of Graphene/Cytochrome c via Langmuir–Schaefer Method: Application in Bio-Catalytic Processes (under submission in *ACS Applied Materials and Interfaces*).
27. **N. Chalmpes**, D. Moschovas, A. B. Bourlinos, I. Tantis, A. Bakandritsos, A. Avgeropoulos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Carbon nanostructures derived through hypergolic reaction of conductive polymers with fuming nitric acid at ambient conditions. *Molecules* (2021), Vol. 26, Issue 6, p.p. 1595 [Special Issue "Chemistry and Physics of Low-Dimensional Materials"].
28. **N. Chalmpes**, A. Kouloumpis, E. Thomou, K.M. Lyra, T. Giouis, V. Kostas, N. Karouta, E. Skoura, V. Manoloukou, A. Sima, G. Varfi, D. Gournis. Carbon nanomaterials allotropes as antimicrobial agents (to be submitted in *Molecules*).
29. **N. Chalmpes**, K. Spyrou, A. Mourkas, A. Kouloumpis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, Y. Sanakis, M. Karakassides, G. Papavasileiou, D. Gournis, P. Rudolf, A bottom-up fabrication of hybrid magnetic thin films consisting of single molecule magnets and clay nanoplatelets, (to be submitted).
30. **N. Chalmpes**, A. B. Bourlinos, D. Moschovas, K. Spyrou, A. Avgeropoulos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Hypergolic ignition of 1,3-cyclodienes by fuming nitric acid towards the fast and spontaneous formation of carbon nanosheets at ambient conditions *Micro* (2021), Vol 1, Issue 1, p.p. 15-27.
31. D. Karageorgou, K. Spyrou, P. Zygouri, **N. Chalmpes**, P. Katapodis, D. Gournis and H. Stamatis, Green synthesis of silver nanoparticles using a cyanobacterium *Pseudanabaena/Limnothrix* sp, isolated from lake Pamvotis (to be submitted).

32. N. Chalmpes, G. Asimakopoulos, M. Baikousi, A. B. Bourlinos, M. A. Karakassides and D. Gournis. Hypergolic synthesis of inorganic materials by the reaction of metallocene dichlorides with fuming nitric acid at ambient conditions: the case of photocatalytic titania (under revision in Sci).
33. P. Ziogas, G. Asimakopoulos, N. Chalmpes, A. B. Bourlinos, A. P. Douvalis, D. Gournis and M. A. Karakassides. Isolation, characterization and Cr(VI) sorption properties of magnetite sludge from radiator (under submission).
34. A. Giannakopoulou, A.V. Chatzikonstantinou, N. Chalmpes, G. Tsapara, D. Gournis, A. C. Polydera, H. Stamatis. Development of a Novel Bi-Enzymatic Nanobiocatalyst for the Efficient Bioconversion of Oleuropein to Hydroxytyrosol. *Catalysts* (2021), Vol. 11, Issue. 6, p.p. 749.
35. D. Katsigiannopoulos, E. Grana, K. Tsitoni, I. Moutsios, G. M. Manesi, E. A. Nikitina, N. Chalmpes, D. Moschovas, D. Gournis, D.A. Ivanov, A. Avgeropoulos. Structure/Properties Relationship of Anionically Synthesized Diblock Copolymers “Grafted to” Chemically Modified Graphene. *Polymers* (2021), Vol. 13, Issue 14, p.p. 2308.
36. N. Chalmpes, G. Asimakopoulos, M. Baikousi, C. E. Salmas, D. Moschovas, A. Avgeropoulos, A. B. Bourlinos, I. Tantis, A. Bakandritsos, D. Gournis, M. A. Karakassides. Microwave synthesis, characterization and perspectives of wood pencil-derived carbon (under revision in Waste and Biomass Valorization, manuscript I.D: WAVE-D-21-00672).

#### **Publications in Book Series (refereed)**

37. M. Patila, N. Chalmpes, E. Dounousi, H. Stamatis and D. Gournis. Use of functionalized carbon nanotubes for the development of robust nanobiocatalysts. *Methods in Enzymology* (2020) Vol. 630, p. 263-301 (Invited Chapter; Volume topic: *Nanoarmoring of Enzymes with Carbon Nanotubes and Magnetic Nanoparticles*, Edited by C. V. Kumar; Chapter 12).

38. A. Giannakopoulou, M. Patila, **N. Chalmpes**, A. C. Polydera, D. Gournis and H. Stamatis. A four-enzyme nanoassembly consisting of hydrolases and oxidoreductases for multi-step cascade reactions (under revision in *Methods in Molecular Biology*).

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. A. Kouloumpis, E. Thomou, K. Dimos, **N. Chalmpes**, A.B. Bourlinos, I. Koutselas, D. Gournis and P. Rudolf, Graphene/C-dots Hybrid Thin Films by a Modified Langmuir-Schaefer Method, 2016 E-MRS Spring meeting and exhibit, 2-6 May 2016, Lille, France.
2. **N. Chalmpes**, A. Kouloumpis, A. Geitona, K. Dimos, C. Raptopoulou, V. Psycharis, Y. Sanakis, M. A. Karakassides, G. Papavasileiou, D. Gournis, A bottom-up synthesis of hybrid magnetic thin films consisting of single molecule magnets and clay nanoplatelets, 7<sup>th</sup> Panhellenic Symposium on Porous Materials, Science and Technology Park of Epirus, 2-4 June, 2016, Ioannina, Greece.
3. N. Karouta, **N. Chalmpes**, A. Kouloumpis, K. Spyrou, P. Zygouri, P. Stathi, T. Tsoufis, D. Gournis, P. Rudolf, Highly controllable clay/CNT superstructures by a modified Langmuir-Schaefer method, 7<sup>th</sup> Panhellenic Symposium on Porous Materials, Science and Technology Park of Epirus, 2-4 June, 2016, Ioannina, Greece.
4. G. Potsi, A. Kouloumpis, T. Giousis, **N. Chalmpes**, P. Rudolf, D. Gournis, Synthesis of Novel 2D materials-Development of Germanane and Silicane Hybrids, NANOCON 2017 - 9th International Conference on Nanomaterials, Research & Application, 18-20 October, 2017, Brno, Czech Republic.
5. T. Giousis, A. Kouloumpis, G. Potsi, K. Spyrou, **N. Chalmpes**, Christina Gioti, D. Gournis, P. Rudolf, Synthesis and Characterization of 2D Butyl-terminated Germanane, Physics@Veldhoven, 23 and 24 January, 2018, Netherlands.
6. Theodosis Giousis, G. Potsi, A. Kouloumpis, K.Spyrou, Y. Georgantas, N. Chalmpes, K. Dimos, M-K. Antoniou, G. Papavassiliou, A.Bourlinos, H-J. Kim, H. Stamatis, G. Blake, D. Gournis, P. Rudolf, A new synthetic route for the development of 2D germanane, Chains2018, Veldhoven, The Netherlands, 3-5 December 2018 (Oral presentation)
7. **N. Chalmpes**, M. Patila, K. Spyrou, Ch. Gioti, A.Kouloumpis, K.C Vasilopoulos, Ch. Alatzoglou, I.V Yentekakis, M.A Karakassides, H. Stamatis, P. Rudolf, D. Gournis, Graphene/Cytochrome c hybrid thin films prepared by a modified

Langmuir-Schaefer method, 12<sup>th</sup> Panhellenic Conference on Chemical Engineering, 29-31 May, 2019 Athens, Greece.

8. K.M Lyra, N. Karouta, K.Spyrou, A. Enotiadis, **N. Chalmpes**, A. Kaminari, M. Patila, M. Zachariadis, H. Stamatis, D. Gournis, Z. Sideratou, Highly efficient traceable drug delivery system based on carbon nanodiscs decorated with fluorescent carbon dots for cancer therapy, 12<sup>th</sup> Panhellenic Conference on Chemical Engineering, 29-31 May, 2019 Athens, Greece.

9. A. Giannakopoulou, E. Gkantzou, A.V. Chatzikonstantinou, M. Patila, **N. Chalmpes**, K. Spyrou, A. Polydera, H. Stamatis, Nanobiocatalytic systems for multi-step cascade reactions, 12<sup>th</sup> Panhellenic Conference on Chemical Engineering, 29-31 May, 2019 Athens, Greece.

10. D. Karageorgou, E. Thomou, M. Patila, K.-M. Lyra, **N. Chalmpes**, A. Enotiadis, A. Polydera, K. Spyrou, P. Katapodis, D. Gournis, H. Stamatis Study of the influence of porous carbon cuboids nanoparticles in bacteria and microalgae, 12<sup>th</sup> Panhellenic Conference on Chemical Engineering, 29-31 May, 2019 Athens, Greece.

11. T. Giousis, A. Kouloumpis, G. Potsi, N. Chalmpes, C. Gioti, D. Gournis, P. Rudolf, Vlieland2019, Synthesis and Characterization of 2D Butyl-terminated Germanane, The Netherlands, 19-20 May 2019. (Poster and oral presentation)

12. T. Giousis, A. Kouloumpis, G. Potsi, K. Spyrou, **N. Chalmpes**, A. Syari'ati, Ch. Gioti, D. Gournis, P. Rudolf, Synthesis and Characterization of 2D Butyl-terminated Germanane, Graphene June 25-28 2019, Rome, Italy.

13. A. Papadopoulou, E.K. Efthimiadou, **N. Chalmpes**, D. Gournis, Hollow pH sensitive polymeric nanospheres modified with quantum dots for bioapplications, Athens Conference on Advances in Chemistry (acac2020), March 10-14, 2021, Athens, Greece.

14. A.P. Stavropoulou, M. Theodosiou, E. Sakellis, N. Boukos, G. Papanastasiou, C. Wang, A. Tavares, C. A. Corral, D. Gournis, **N. Chalmpes**, O. L. Gobbo, E.K. Efthimiadou, Core/Shell Au/Pt nanoparticles as a potential drug delivery system enhancing the optical and anticancer activity, coated with a new drug to target

glioblastoma, Athens Conference on Advances in Chemistry (acac2020), March 10-14, 2021, Athens, Greece.



## ΤΙΜΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

- Πλήρης υποτροφία (36 μήνες) από Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Οι παρακάτω εργασίες τιμήθηκαν με το 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> βραβείο αντίστοιχα, στα πλαίσια του 12<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, 29-31 Μαΐου 2019, Αθήνα, Ελλάδα.

- 1. N. Chalmes**, M. Patila, K. Spyrou, Ch. Gioti, A. Kouloumpis, K.C Vasilopoulos, Ch. Alatzoglou, I.V Yentekakis, M.A Karakassides, H. Stamatis, P. Rudolf, D. Gournis, Graphene/Cytochrome c hybrid thin films prepared by a modified Langmuir-Schaefer method.
- 2. K.M Lyra**, N. Karouta, K.Spyrou, A. Enotiadis, **N. Chalmes**, A. Kaminari, M. Patila, M. Zachariadis, H. Stamatis, D. Gournis, Z. Sideratou, Highly efficient traceable drug delivery system based on carbon nanodiscs decorated with fluorescent carbon dots for cancer therapy.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ	ΣΕΛ.
<b>Σχήμα Β.1.</b> Στιγμαίο δίπολο στο μόριο του νερού.	<b>28</b>
<b>Σχήμα Β.2.</b> Μόριο του βρωμιούχου διμεθυλο-διοκταδεκυλαμμωνίου.	<b>30</b>
<b>Σχήμα Β.3.</b> Διαμόρφωση τασιενεργής ένωσης στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.	<b>33</b>
<b>Σχήμα Β.4.</b> Σύστημα διάταξης της LB δεξαμενής (κινούμενες μπάρες και πλάκα wilhelmy).	<b>33</b>
<b>Σχήμα Β.5.</b> Τυπικό διάγραμμα φάσης των μορίων κατά την συμπίεση τους.	<b>35</b>
<b>Σχήμα Β.6.</b> Κατάρρευση μονοστρώματος με περαιτέρω συμπίεση..	<b>36</b>
<b>Σχήμα Β.7.</b> Κάθετη και οριζόντια εμφάνιση.	<b>37</b>
<b>Σχήμα Β.8.</b> Τύποι πολυστρωματικών υμενίων σχηματιζόμενοι με τη Langmuir-Blodgett τεχνική για υδρόφιλα και υδρόφοβα υποστρώματα.	<b>38</b>
<b>Σχήμα Β.9.</b> Τύποι πολυστρωματικών υμενίων σχηματιζόμενοι με τη Langmuir-Schaefer τεχνική.	<b>39</b>
<b>Σχήμα Β.10.</b> Η δομή των αυτό-οργανωμένων μονομοριακών στρωμάτων.	<b>41</b>
<b>Σχήμα Β.11.</b> Κατηγορίες και εφαρμογές δισδιάστατων υλικών.	<b>43</b>
<b>Σχήμα Β.12.</b> Οικογένειες και ταξινόμηση δισδιάστατων υλικών.	<b>48</b>
<b>Σχήμα Β.13</b> Απεικόνιση δομής γραφενίου.	<b>49</b>

<b>Σχήμα B.14.</b> Οι χημικές πορείες που ακολουθούνται για τη χημική τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου.	<b>53</b>
<b>Σχήμα B.15.</b> Σχηματική αναπαράσταση ενός φύλλου οξειδίου του γραφενίου (GO) πριν και μετά την αναγωγή (rGO).	<b>54</b>
<b>Σχήμα B.16.</b> Το υπόστρωμα και το ενεργό κέντρο του ενζύμου έχουν σχέση κλειδιού-κλειδαριάς.	<b>60</b>
<b>Σχήμα B.17.</b> Τα επίπεδα οργάνωσης του ενζύμου. (α) πρωτοταγής, (β) δευτεροταγής, (γ) τριτοταγής και (δ) τεταρτοταγής δομή.	<b>61</b>
<b>Σχήμα B.18.</b> Απεικόνιση της δομής του κυτοχρώματος c.	<b>65</b>
<b>Σχήμα B.19.</b> Είδη σκεδάσεων Raman.	<b>71</b>
<b>Σχήμα B.20.</b> Η γεωμετρική μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης της ισόθερμου προσρόφησης – εκρόφησης.	<b>73</b>
<b>Σχήμα B.21.</b> Παράδειγμα ισόθερμου BET και μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου $N_A$ ο αριθμός Avogadro και $\omega$ η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του προσροφούμενου αερίου.	<b>75</b>
<b>Σχήμα B.22.</b> Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου.	<b>78</b>
<b>Σχήμα B.23.</b> Τυπική διάταξη μέτρησης του εξεταζόμενου δείγματος και του δείγματος αναφοράς.	<b>79</b>
<b>Σχήμα B.24.</b> Τυπικό θερμογράφημα DTA, για μια εξώθερμη και μια ενδόθερμη μεταβολή.	<b>80</b>

<b>Σχήμα Β.25.</b> Διάταξη μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM).	<b>82</b>
<b>Σχήμα Β.26.</b> Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).	<b>84</b>
<b>Σχήμα Γ.1.</b> Σχηματική αναπαράσταση της χημικής τροποποίησης των SWCNTs μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης και φωτογραφίες (άνω δεξιά, άνω αριστερά) των δύο αιωρημάτων σε DMF πριν και μετά τη χημική τροποποίηση.	<b>92</b>
<b>Σχήμα Γ.2.</b> Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–DODA.	<b>93</b>
<b>Σχήμα Γ.3.</b> Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH.	<b>95</b>
<b>Σχήμα Γ.4.</b> Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής ODA–GO–Cytochrome c.	<b>97</b>
<b>Σχήμα Γ.5.</b> Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c.	<b>98</b>
<b>Σχήμα Γ.6.</b> Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c–EDC/NHS.	<b>99</b>
<b>Σχήμα Γ.7.</b> Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–Cytochrome c.	<b>100</b>

<p><b>Σχήμα Γ.8.</b> Γκρι λαμπερά κομμάτια του συνθετικού γραφίτη.</p>	<p><b>102</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.9.</b> (a) Το χαρτί είναι μονωτής (b) το αγώγιμο μελάνι από υδρύαλο και συνθετικό γραφίτη. (c) Η κolloειδής διασπορά του γραφενίου σε DMF παρουσιάζει ισχυρή σκέδαση Tyndall.</p>	<p><b>103</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.10.</b> Το αμιζον νιτρικό οξύ προκαλεί ανάφλεξη του γαντιού νιτριλίου, οδηγώντας στο σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα (δεξιά φωτογραφία). Η σύνθλιψη και ο καθαρισμός του υπολείμματος δίνουν μια λεπτόκοκκη σκόνη που αποτελείται από ανθρακικά νανοφυλλίδια (δεξιά, ένθετο).</p>	<p><b>104</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.11.</b> Στάγδην προσθήκη του αμιζοντος νιτρικού οξέος στο αντιδραστήριο T Girard, αναφλέγει το παράγωγο υδραζιδίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός υδατοδιαλυτού καφέ υπολείμματος στα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα (βλέπε ένθετο).</p>	<p><b>105</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.12.</b> Η υπεργολική αντίδραση του κυκλοπενταδιενυλίου του λιθίου με αμιζον νιτρικό οξύ παρήγαγε μια λεπτόκοκκη σκόνη άνθρακα: (a) Ο δοκιμαστικός σωλήνας περιείχε το άλας πριν από την προσθήκη νιτρικού οξέος. (b – d) Στάγδην προσθήκη του οξέος πυροδότησε ανάφλεξη, προκαλώντας την έκλυση έντονης φλόγας. (e) Το υπόλειμμα εντός του δοκιμαστικού σωλήνα συλλέχθηκε και εκπλύθηκε για να προκύψει μια λεπτόκοκκη μαύρη σκόνη.</p>	<p><b>106</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.13.</b> Στάγδην προσθήκη του αμιζοντος νιτρικού οξέος σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει σκόνη φερροκενίου είχε ως αποτέλεσμα την υπεργολική ανάφλεξη της ένωσης από το οξύ και τον επακόλουθο σχηματισμό νανοσωματιδίων <math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> στο εσωτερικό του σωλήνα. Το μαγνητικό στερεό ανακτήθηκε με ξύσιμο και διαδοχικές εκπλύσεις του σκούρου καφέ υπολείμματος από το εσωτερικό του σωλήνα.</p>	<p><b>107</b></p>

<p><b>Σχήμα Γ.14.</b> Το ατμίζον νιτρικό οξύ και η φουρφουριλική αλκοόλη αντέδρασαν υπεργολικά κατά την επαφή τους προς το σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα στο εσωτερικό του δοκιμαστικού σωλήνα. Η έκλυση καφέ αερίων οξειδίου του αζώτου ήταν αποτέλεσμα της αποσύνθεσης του νιτρικού οξέος από τη φουρφουριλική αλκοόλη.</p>	<p><b>108</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.15.</b> (a) Ο δοκιμαστικός σωλήνας που περιέχει την πολυανιλίνη πριν από την προσθήκη του ατμίζοντος νιτρικού οξέος. (b–d) Στάγδην προσθήκη του οξέος πυροδότησε ανάφλεξη, εκλύοντας έντονη φλόγα. (e–πάνω) Η πολυανιλίνη που χρησιμοποιείται για την αντίδραση έχει μία σκούρα πράσινη απόχρωση, η οποία είναι ενδεικτική της αγωγίμης κατάστασής της. (e–κάτω) Το υπόλειμμα μέσα στο σωλήνα συλλέχθηκε και εκπλύθηκε διεξοδικά για να δώσει μια λεπτόκοκκη σκούρα-καφέ σκόνη.</p>	<p><b>109</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.16.</b> Η υπεργολική ανάφλεξη (a) του πολυθειοφαινίου και (b) του πολυπυρρολίου με ατμίζον νιτρικό οξύ οδηγεί σε φθορίζουσες τελείες άνθρακα.</p>	<p><b>109</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.17.</b> Οι κόκκοι του στιγμιαίου καφέ αναμίχθηκαν με <math>\text{Na}_2\text{O}_2</math>. Επακόλουθη προσθήκη νερού προκάλεσε ανάφλεξη του μίγματος προς το σχηματισμό υπολείμματος άνθρακα. Μετά από εκπλύσεις, ελήφθη μια λεπτόκοκκη σκόνη που περιείχε νανοφυλλίδια άνθρακα.</p>	<p><b>110</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.18.</b> Η σύνθλιψη των φουλερενίων παρουσία <math>\text{Na}_2\text{O}_2</math> σε ένα γουδί από ανοξειδωτο χάλυβα προκάλεσε ανάφλεξη του μείγματος. Το πλύσιμο του προϊόντος οδήγησε σε σκόνη σκούρου καφέ χρώματος υδατοδιαλυτά υδροξυλιωμένα φουλερένια.</p>	<p><b>111</b></p>
<p><b>Σχήμα Γ.19.</b> Η προσθήκη φερροκενίου σε υγρό βρώμιο οδήγησε στην ελευθέρωση αιθάλης άνθρακα που εναποτέθηκε εν μέρει στα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα. Μετά τη συλλογή και το πλύσιμο του υπολείμματος άνθρακα, ελήφθη μια λεπτόκοκκη σκόνη.</p>	<p><b>112</b></p>

<b>Σχήμα Γ.20.</b> Το κοβαλτοκένιο (α) και το νικελοκένιο (β) αντέδρασαν παρόμοια με υγρό βρώμιο προς την ελευθέρωση αιθάλης άνθρακα.	<b>113</b>
<b>Σχήμα Γ.21.</b> Συσκευή Langmuir-Blodgett και καρτεσιανό ρομποτικό σύστημα (Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνικής Σχολής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων).	<b>115</b>
<b>Σχήμα Γ.22.</b> Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής Langmuir-Blodgett (LB).	<b>116</b>
<b>Σχήμα Γ.23.</b> Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), Bruker Multimode Nanoscope 3D, του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.	<b>120</b>
<b>Σχήμα Δ.1.</b> Φάσματα μέσου υπέρυθρου (FTIR) των (α) SWCNTs και (β) SWCNTs- <i>f</i> -OH.	<b>121</b>
<b>Σχήμα Δ.2.</b> Ικανότητα διασποράς των SWCNTs- <i>f</i> -OH σε πολικούς διαλύτες σε σύγκριση με εκείνη των SWCNTs.	<b>123</b>
<b>Σχήμα Δ.3.</b> Φάσματα Raman των (α) SWCNTs και (β) SWCNTs- <i>f</i> -OH.	<b>124</b>
<b>Σχήμα Δ.4.</b> Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/ TG) των (α) SWCNTs και (β) SWCNTs- <i>f</i> -OH.	<b>125</b>
<b>Σχήμα Δ.5.</b> π-A ισόθερμες καμπύλες του <b>επιπλέοντος μονοστρώματος</b> (floating monolayer) DODA σε καθαρό νερό καθώς και σε διάφορες συγκεντρώσεις υδατικών αιωρημάτων μοντιμοριλονίτη (kupiria F).	<b>127</b>
<b>Σχήμα Δ.6.</b> AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ των μονοστρωματικών υμενίων DODA-clay που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική	<b>129</b>

LS σε Si-wafers σε επιφανειακές πιέσεις των (a) $5 \text{ mN m}^{-1}$ , (b) $10 \text{ mN m}^{-1}$ , (c) $15 \text{ mN m}^{-1}$ , και (d) $20 \text{ mN m}^{-1}$ .	
<b>Σχήμα Α.7.</b> AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ του υβριδικού μονοστρωματικού υμενίου DODA–clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH (a, b, c, d) και των χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων, SWCNTs- <i>f</i> -OH (e).	<b>131</b>
<b>Σχήμα Α.8.</b> AFM εικόνες ύψους (a, b) και τοπογραφικού προφίλ (c, d) του υβριδικού μονοστρωματικού υμενίου DODA–clay–DODA.	<b>133</b>
<b>Σχήμα Α.9.</b> Διαγράμματα ανακλαστικότητας ακτίνων-Χ (XRR) των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων DODA–clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH (40 στρώματα) σε σύγκριση με το σύστημα DODA–Clay–DODA (40 στρώματα). Επίσης απεικονίζονται οι διευθετήσεις των αντίστοιχων πολυστρωματικών υβριδικών υμενίων.	<b>135</b>
<b>Σχήμα Α.10.</b> Φάσματα Raman του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου DODA–clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH (40 στρώματα). Στο ένθετο παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι D και G ταινίες.	<b>136</b>
<b>Σχήμα Α.11.</b> (a) Φάσμα XPS της επιφάνειας (b) C1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας και (c) N1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας της πολυστρωματικής υπερδομής DODA–clay–SWCNTs- <i>f</i> -OH.	<b>138</b>
<b>Σχήμα Α.12.</b> AFM εικόνες ύψους και τοπογραφικού προφίλ των μονοστρωματικών υμενίων ODA–GO που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική Langmuir-Schaefer σε υδρόφοβα υποστρώματα πυριτίου (Si-wafers) σε επιφανειακές πιέσεις των (a) $0 \text{ mN m}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mN m}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mN m}^{-1}$ και (d) $20 \text{ mN m}^{-1}$ .	<b>141</b>
<b>Σχήμα Α.13.</b> AFM εικόνες ύψους (a, b, c, d) και τοπογραφικού προφίλ (d) του υβριδικού μονοστρωματικού υμενίου ODA–GO–Cytochrome c που έχουν εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-wafer) στην επιφανειακή πίεση	<b>143</b>



των 20 mN m <sup>-1</sup> .	
<b>Σχήμα Δ.14.</b> AFM εικόνες ύψους (a, b) της υβριδικής μονοστρωματικής νανοδομής GO–Cytochrome c που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-wafer) στην επιφανειακή πίεση των 20 mN m <sup>-1</sup> . Επίσης παρουσιάζονται οι AFM εικόνες ύψους (c, d) και τοπογραφικού προφίλ (e) του Cytochrome c που έχουν προέλθει από drop–casting σε Si-wafer.	<b>145</b>
<b>Σχήμα Δ.15.</b> π–Α ισόθερμες καμπύλες των επιπλέοντων μονοστρωμάτων (floating monolayer): ODA σε καθαρό νερό (πορτοκαλί καμπύλη), υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου παρουσία τασιενεργής (κόκκινη καμπύλη) και υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου (μαύρη καμπύλη).	<b>147</b>
<b>Σχήμα Δ.16.</b> Διαγράμματα ανακλαστικότητας ακτίνων –X (XRR) των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών ODA–GO–Cytochrome c (60 στρώματα) σε σύγκριση με το σύστημα GO–Cytochrome c (60 στρώματα). Στο ένθετο παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων –X του οξειδίου του γραφενίου. Επίσης, απεικονίζονται οι διευθετήσεις των αντίστοιχων υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών.	<b>149</b>
<b>Σχήμα Δ.17.</b> Φάσματα Raman των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων ODA–GO–Cytochrome c (60 στρώματα) και GO–Cytochrome c (60 στρώματα). Στο ένθετο παρουσιάζεται το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου.	<b>150</b>
<b>Σχήμα Δ.18.</b> Φάσματα ATR των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων ODA–GO–Cytochrome c (μπλε γραμμή) και GO–Cytochrome c (πράσινη γραμμή) με τον ίδιο αριθμό στρωμάτων καθώς και του οξειδίου του γραφενίου (κόκκινη γραμμή).	<b>152</b>
<b>Σχήμα Δ.19.</b> Φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s (αριστερά) και N1s (δεξιά)	<b>153</b>

της πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c.	
<b>Σχήμα Δ.20.</b> Φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s (αριστερά) και N1s (δεξιά) της πολυστρωματικής υπερδομής ODA–GO–Cytochrome c.	<b>154</b>
<b>Σχήμα Δ.21.</b> Επίδραση του αριθμού των υμενίων (layers) στη δραστικότητα της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c που αναπτύχθηκε μέσω μη ομοιοπολικής ακινητοποίησης (δηλαδή χωρίς χρήση EDC/NHS).	<b>157</b>
<b>Σχήμα Δ.22.</b> Σταθερότητα της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c σε phosphate buffer μετά από επώαση τους 60 °C.	<b>158</b>
<b>Σχήμα Δ.23.</b> Επαναχρησιμοποίηση της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO–Cytochrome c στην αντίδραση οξειδωσης του ABTS.	<b>159</b>
<b>Σχήμα Δ.24.</b> Αποχρωματισμός (%) του χλωριδίου της πινακυανόλης των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών GO–Cytochrome c, στις οποίες τα πρωτεϊνικά μόρια του κυτοχρώματος c συνδέονται με ομοιοπολικό (κόκκινη καμπύλη) και με μη ομοιοπολικό τρόπο (μαύρη καμπύλη).	<b>160</b>
<b>Σχήμα Δ.25.</b> AFM εικόνες ύψους (a, b, c) και τοπογραφικού προφίλ (d) του μονοστρωματικού υμενίου DODA–clay–Cytochrome c που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου (Si-wafer) στην επιφανειακή πίεση των 20 mN m <sup>-1</sup> .	<b>162</b>
<b>Σχήμα Δ.26.</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων –X (XRD) των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων DODA–Clay–Cytochrome c (40 στρώματα) σε σύγκριση με το σύστημα DODA–Clay–DODA (40 στρώματα). Επίσης απεικονίζονται οι διευθετήσεις των αντίστοιχων πολυστρωματικών υβριδικών υμενίων.	<b>164</b>
<b>Σχήμα Δ.27.</b> Φάσματα ATR των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων DODA–Clay–DODA (μαύρη γραμμή) και DODA–Clay–Cytochrome c	<b>165</b>

(κόκκινη γραμμή) με τον ίδιο αριθμό στρωμάτων.	
<b>Σχήμα Δ.28.</b> Φάσμα XPS της επιφάνειας (επάνω αριστερά), Si2p φάσμα υψηλής ευκρίνειας (επάνω δεξιά) και C1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας (κάτω) της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής DODA–Clay–Cytochrome c.	<b>167</b>
<b>Σχήμα Δ.29</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων –X (XRD) και φάσματα Raman του παραγόμενου γραφίτη (a,b), σε σύγκριση με τον εμπορικά διαθέσιμο συνθετικό γραφίτη (Alfa Aesar, median 7 – 10 micron, 99%, Lot: R22A019), (c,d).	<b>169</b>
<b>Σχήμα Δ.30.</b> Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (DTA–TGA) του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας.	<b>170</b>
<b>Σχήμα Δ.31.</b> Φάσμα XPS της επιφάνειας (αριστερά) και C1s φάσμα υψηλής ανάλυσης του συνθετικού γραφίτη (δεξιά).	<b>171</b>
<b>Σχήμα Δ.32.</b> Εικόνες τοπογραφικού προφίλ AFM του συνθετικού γραφίτη (πάνω) και παραγόμενου γραφενίου (κάτω μέρος). Το επάνω ένθετο δείχνει το αγωγίμο μελάνι από υδρύαλο και συνθετικό γραφίτη. Το μελάνι εφαρμόζεται σε ένα κομμάτι χαρτί χρησιμοποιώντας ένα μικρό πινέλο, αφήνοντας ένα εύκαμπτο αγωγίμο ίχνος μετά το στέγνωμα (να σημειωθεί πως το ίδιο το χαρτί είναι μονωτής). Το κάτω ένθετο δείχνει την κολλοειδή διασπορά του γραφενίου σε DMF εμφανίζοντας ισχυρή σκέδαση Tyndall.	<b>172</b>
<b>Σχήμα Δ.33.</b> Στατιστική ανάλυση AFM του γραφίτη (εικόνες a και b) και του γραφενίου (c και d εικόνες) για 60 τυχαία επιλεγμένα νανοφυλλίδια.	<b>173</b>
<b>Σχήμα Δ.34.</b> Εικόνες TEM του παραγόμενου γραφενίου (a) και του γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας (b, c).	<b>174</b>
<b>Σχήμα Δ.35.</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων –X (XRD) (πάνω) και φάσμα Raman (κάτω μέρος) του C–GLOVE. Το XRD του γαντιού νιτριλίου	<b>175</b>

παρουσιάζεται επίσης για σύγκριση (μπλε γραμμή). Το διάγραμμα XRD του C-GLOVE ύστερα από χημική κατεργασία με HF 48% παρατίθεται ως ένθετο.	
<b>Σχήμα Δ.36.</b> XPS φάσματα υψηλής ευκρίνειας C1s (πάνω αριστερά) και N1s (πάνω δεξιά) και επιφανειακό φάσμα – survey (κάτω).	<b>176</b>
<b>Σχήμα Δ.37.</b> Εικόνες AFM τοπογραφικού προφίλ (a, b, c) και TEM (d, e, f) του C-GLOVE.	<b>177</b>
<b>Σχήμα Δ.38.</b> Εικόνες ύψους, τοπογραφικού προφίλ, τρισδιάστατη μορφολογία και ιστογράμματα μεγέθους των νανοτελειών άνθρακα.	<b>178</b>
<b>Σχήμα Δ.39.</b> Αριστερά: υδατική διασπορά τελειών άνθρακα κάτω από φυσικό και υπεριώδες φως. Δεξιά: φάσματα εκπομπής φθορισμού των νανοτελειών άνθρακα σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης ( $\lambda_{ex}$ ως ένθετο).	<b>179</b>
<b>Σχήμα Δ.40.</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (αριστερά) και φάσμα Raman (δεξιά) της νανοδομής άνθρακα.	<b>180</b>
<b>Σχήμα Δ.41.</b> Φάσμα ATR της παραγόμενης νανοδομής άνθρακα.	<b>181</b>
<b>Σχήμα Δ.42.</b> (a) Φάσμα XPS της επιφάνειας του δείγματος άνθρακα με την αντίστοιχη ατομική σύνθεση. (b) C1s φάσμα υψηλής ανάλυσης.	<b>182</b>
<b>Σχήμα Δ.43.</b> (a – c) AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ του δείγματος άνθρακα (νανο φυλλίδια και νανοδίσκοι). (d) 3D μορφολογία ενός επίπεδου δίσκου. (e) Ιστόγραμμα του ποσοστού συχνότητας των διαφόρων μορφολογιών μαζί με το πάχος τους.	<b>183</b>
<b>Σχήμα Δ.44.</b> Εικόνες SEM (a,b) και TEM (c,d) των νανοδίσκων άνθρακα.	<b>184</b>

<b>Σχήμα Δ.45.</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων $-X$ (XRD) των μαγνητικών νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (αριστερά) και Co (δεξιά). Τα ένθετα δείχνουν την ισχυρή έλξη των μαγνητικών στερεών από έναν μαγνήτη Nd.	<b>185</b>
<b>Σχήμα Δ.46.</b> Εικόνες AFM τοπογραφικού προφίλ (a, b) και 3D μορφολογίας (c, d) των μαγνητικών νανοσωματιδίων: (a, c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και (b, d) Co.	<b>186</b>
<b>Σχήμα Δ.47.</b> Καμπύλες μαγνητισμού των μαγνητικών στερεών που προέρχονται από το φερροκένιο (άνω, κόκκινος βρόχος) και από το κοβαλτοκένιο (κάτω μπλε βρόχος) σε θερμοκρασία δωματίου.	<b>187</b>
<b>Σχήμα Δ.48.</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων $-X$ (XRD) των νανοσωματιδίων Ni (μαύρη γραμμή), CoNi (κόκκινη γραμμή) και $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (μπλε γραμμή) αντίστοιχα.	<b>188</b>
<b>Σχήμα Δ.49.</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων $-X$ και φασματοσκοπία Raman.	<b>189</b>
<b>Σχήμα Δ.50.</b> Φάσμα UV-vis (αριστερά) και φάσμα ATR (δεξιά) της παραγόμενης νανοδομής άνθρακα.	<b>190</b>
<b>Σχήμα Δ.51.</b> (a) Φάσμα XPS της επιφάνειας του δείγματος άνθρακα με την αντίστοιχη ατομική σύνθεση. (b) C1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας και (c) N1s φάσμα υψηλής ευκρίνειας.	<b>191</b>
<b>Σχήμα Δ.52.</b> Εικόνες SEM (a, b) TEM (c, d, e, f) των νανοφυλλιδίων άνθρακα.	<b>193</b>
<b>Σχήμα Δ.53.</b> AFM εικόνα τοπογραφικού προφίλ (επάνω) και 3D μορφολογίας (κάτω) των παραγόμενων νανοφυλλιδίων άνθρακα.	<b>194</b>
<b>Σχήμα Δ.54.</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων $-X$ (αριστερά) και φάσμα	<b>195</b>

Raman (δεξιά).	
<b>Σχήμα Δ.55.</b> Φάσματα ATR-IR (δεξιά) και UV-vis (αριστερά) των (a) PANI και (b) νανοφυλλιδίων άνθρακα.	<b>197</b>
<b>Σχήμα Δ.56.</b> Φάσματα XPS, (a) επιφανειακής σύστασης, (b) C1s, (c) N1s και (d) O1s υψηλής ευκρίνειας του στερεού άνθρακα.	<b>198</b>
<b>Σχήμα Δ.57.</b> (a, b) AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ των νανοφυλλιδίων άνθρακα. (c, d) Ιστογράμματα στατιστικής ανάλυσης πάχους και πλευρικού μεγέθους 43 τυχαία επιλεγμένων φύλλων.	<b>199</b>
<b>Σχήμα Δ.58.</b> Εικόνες SEM της αρχικής PANI (a) και των παραγόμενων νανοφυλλιδίων άνθρακα (b, c).	<b>200</b>
<b>Σχήμα Δ.59.</b> Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM των νανοφυλλιδίων άνθρακα.	<b>201</b>
<b>Σχήμα Δ.60.</b> Χημική χαρτογράφηση HRTEM των νανοφυλλιδίων άνθρακα (a, b). Το κόκκινο χρώμα υποδηλώνει τον C, το πράσινο το N και το μπλε το O. Οι εικόνες στο κάτω μέρος δείχνουν την ομοιόμορφη κατανομή των C, N και O μέσα στα φύλλα.	<b>202</b>
<b>Σχήμα Δ.61.</b> Η υπεργολική ανάφλεξη του PT (a) και PPy (b) οδηγεί σε φθορίζουσες τελείες άνθρακα (δείτε για παράδειγμα τις αντίστοιχες διασπορές σε ακετόνη κάτω από φυσικό και υπεριώδες φως). Περιλαμβάνονται επίσης οι AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ των τελειών άνθρακα (a) του PT και (b) του PPy μαζί με τα ιστογράμματα κατανομής.	<b>204</b>
<b>Σχήμα Δ.62.</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) (αριστερά) και φάσμα Raman (δεξιά) της νανοδομής άνθρακα.	<b>205</b>
<b>Σχήμα Δ.63.</b> Ισόθερμοι N <sub>2</sub> προσρόφησης – εκρόφησης νανοφυλλιδίων	<b>207</b>

άνθρακα. Ένθετο: Κατανομή μεγέθους πόρων μέσω ανάλυσης QSDFT.	
<b>Σχήμα Δ.64.</b> AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ και εικόνες TEM της νανοδομής άνθρακα που προέκυψε από το υπερβολικό ζεύγος κόκκων καφέ/HNO <sub>3</sub> .	<b>208</b>
<b>Σχήμα Δ.65.</b> Φάσμα ATR (αριστερά) και διάγραμμα απώλειας βάρους (TGA) Raman (δεξιά) των υδροξυλιομένων φουλερενίων.	<b>209</b>
<b>Σχήμα Δ.66.</b> Φάσμα XPS, C1s υψηλής ευκρίνειας των φουλερολίων.	<b>210</b>
<b>Σχήμα Δ.67.</b> AFM εικόνες ύψους και 3D μορφολογίας και τοπογραφικού προφίλ των φουλερολίων.	<b>211</b>
<b>Σχήμα Δ.68.</b> Περίθλαση ακτίνων -X και φασματοσκοπία Raman της νανοδομής άνθρακα.	<b>213</b>
<b>Σχήμα Δ.69.</b> (a) XPS φάσμα επιφάνειας, (b) C1s και (c) Br3d φάσματα υψηλής ευκρίνειας.	<b>214</b>
<b>Σχήμα Δ.70.</b> Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM από συμπαγείς σφαίρες (αριστερή στήλη), νανοφυλλίδια (μεσαία στήλη) και κοίλες σφαίρες άνθρακα (δεξιά στήλη).	<b>215</b>
<b>Σχήμα Δ.71.</b> Χημική χαρτογράφηση συμπαγών σφαιρικών σωματιδίων (αριστερή στήλη) και κοίλων σφαιρών (δεξιά στήλη). Το βαθύ μπλε χρώμα υποδηλώνει C, το πράσινο Br και το ανοιχτό πράσινο-μπλε O.	<b>216</b>
<b>Σχήμα Δ.72.</b> Εικόνες AFM ύψους και στατιστική ανάλυση των κοίλων σφαιρών (πάνω), συμπαγών σφαιρών άνθρακα (μεσαία) και νανοφυλλιδίων (κάτω).	<b>218</b>

<p><b>Σχήμα Δ.73.</b> XPS φάσμα επιφάνειας και C1s υψηλής ευκρίνειας της χημικά τροποποιημένης νανοδομής άνθρακα. Ένθετο επάνω-δεξιά: φάσμα υψηλής ευκρίνειας του Br3d. Ένθετο κάτω-αριστερά: φάσμα υψηλής ευκρίνειας του N1s.</p>	<p><b>219</b></p>
<p><b>Σχήμα Δ.74.</b> (Αριστερά) υδατική διασπορά του τροποποιημένου με διγλυκολαμίνη στερεού κάτω από φυσικό και υπεριώδες φως. (Δεξιά) Τα αντίστοιχα φάσματα φθορισμού του τροποποιημένου με αμίνη άνθρακα σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης (<math>\lambda_{ex}</math> ως ένθετο).</p>	<p><b>220</b></p>
<p><b>Σχήμα Δ.75.</b> Επίδραση της αρχικής τιμής pH (5.5 και 3) στην απόδοση της απομάκρυνσης του Cr (VI) με C-GLOVE (●●) και CMK-3 (▲▲).</p>	<p><b>222</b></p>
<p><b>Σχήμα Δ.76.</b> Επάνω αριστερά προς τα δεξιά κάτω: το μεσαίο δάκτυλο από ένα γάντι νιτριλίου μεσαίου μεγέθους κόπηκε και τοποθετήθηκε σε αυτό κοκκώδες διχλωροϊσοκυανουρικό οξύ, ένα ένυδρο άλας νατρίου (δομή στο ένθετο). Το γεμισμένο άκρο διπλώθηκε ερμητικά και τοποθετήθηκε στο κάτω μέρος ενός χωνευτηρίου αλούμινας. Με την ταχεία προσθήκη ατμίζοντος νιτρικού οξέος, το γάντι νιτριλίου αναφλέχθηκε, παρέχοντας την απαραίτητη θερμότητα για το θερμικό μετασχηματισμό του εσώκλειστου παραγώγου της τριαζίνης σε γραφитικό νιτρίδιο του άνθρακα. Το προϊόν διαχωρίστηκε μηχανικά από το εξωτερικό περίβλημα του ανθρακοποιημένου γαντιού συντρίμια άνθρακα με τη μορφή κίτρινων κομματιών (γυάλινο φιαλίδιο στο κάτω δεξιό κάτω μέρος). Ο καθαρισμός των κομματιών έδωσε μία κίτρινη σκόνη γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (κάτω ένθετο).</p>	<p><b>223</b></p>
<p><b>Σχήμα Δ.77.</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) (a), Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR-IR) (b) και φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) (c).</p>	<p><b>225</b></p>
<p><b>Σχήμα Δ.78.</b> Εικόνες AFM τοπογραφικού προφίλ και τρισδιάστατες (3D) μορφολογίες του γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα που καταδεικνύουν την</p>	<p><b>226</b></p>



παρουσία παχιών πολυστρωματικών πλακών.	
<b>Σχήμα Δ.79.</b> Επάνω μέρος: το φιαλίδιο στα αριστερά δείχνει τον όγκο του ελαφρού άνθρακα έναντι του εμπορικού άνθρακα (δεξί φιαλίδιο). Τα δύο φιαλίδια περιείχαν 180 mg του υλικού. Κάτω: προσθήκη της σκόνης άνθρακα σε ένα υδατικό διάλυμα της οργανικής χρωστικής μπλε του μεθυλενίου με επακόλουθη διήθηση είχε ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό της υδατικής φάσης.	<b>227</b>
<b>Σχήμα Δ.80.</b> Θερμοκρασιακό προφίλ της υπεργολικής αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου, όπως απεικονίζεται με ψηφιακή θερμική κάμερα. Η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά από θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 300 °C εντός 30 δευτερολέπτων.	<b>229</b>
<b>Σχήμα Δ.81.</b> Επάνω: Ένα μικρό γυάλινο φιαλίδιο με φουρφουριλική αλκοόλη τοποθετήθηκε μέσα σε ένα μεγαλύτερο που περιέχει ακετόνη. Η ακετόνη στο εξωτερικό φιαλίδιο δεν έρχεται σε επαφή με τη φουρφουριλική αλκοόλη στο εσωτερικό φιαλίδιο. Η ταινία Teflon τοποθετήθηκε στην επαφή των τοποθετημένων φιαλιδίων κοντά στο άνω χείλος για να αποφευχθεί η διαφυγή εύφλεκτων ατμών ακετόνης. Η υπεργολική αντίδραση μεταξύ φουρφουριλικής αλκοόλης και αμιζοντος νιτρικού οξέος εκλύει αρκετή θερμότητα για το βρασμό της ακετόνης (σημείο βρασμού 56 °C). Η μεσαία φωτογραφία δείχνει μικρές φυσαλίδες που μεγαλώνουν κατά τη σταδιακή θέρμανση της ακετόνης (δεξιά φωτογραφία). Κάτω: Ένα ραδιόμετρο Crookes τίθεται σε κίνηση από την έκλυση θερμότητας (π.χ., παρατηρήστε πώς η γυαλισμένη πλευρά του απεικονιζόμενου πτερυγίου αλλάζει θέση κατά την περιστροφή). Η περιστροφή ήταν σχετικά αργή λόγω της μη ομοιόμορφης θέρμανσης του ραδιομέτρου.	<b>230</b>
<b>Σχήμα Δ.82.</b> (a) AFM εικόνες τοπογραφικού προφίλ ενός μονοατομικού φύλλου. (b) Η κολλοειδής διασπορά των μονοστρωματικών φύλλων σε DMF παρουσιάζει ισχυρή σκέδαση Tyndall χρησιμοποιώντας ένα κόκκινο ή πράσινο λέιζερ. (c) Στατιστική ανάλυση AFM του πάχους για 25 τυχαία	<b>232</b>

επιλεγμένα νανοφυλλίδια.	
<p><b>Σχήμα Δ.83.</b> Το νανοςύνθετο πολυμερές που περιέχει νανοτελείες άνθρακα, οι οποίες προέρχονται από το πολυθειοφαίνιο, κάτω από φυσικό (a) και υπεριώδες φως (b).</p>	233
<p><b>Σχήμα Δ.84.</b> Πάνω: χρωστικές από νανοφυλλίδια άνθρακα και CuO σε φύλλο χαρτιού (μαύρα τετράγωνα). Κάτω: οι αντίστοιχες θερμικές εικόνες κάμερας μετά από φωτισμό 20 δευτερολέπτων με υπέρυθη λυχνία (αριστερά: νανοφυλλίδια άνθρακα, δεξιά: CuO). Τα δύο δείγματα ανέπτυξαν συγκρίσιμη θερμοκρασία μετά από φωτισμό υπό όμοιες συνθήκες, αποδεικνύοντας έτσι ότι τα νανοφυλλίδια άνθρακα που προέρχονται από τον καφέ δρουν αποτελεσματικά ως υλικά απορρόφησης ηλιακής ενέργειας.</p>	234
<p><b>Σχήμα Δ.85.</b> Πάνω: η ανάφλεξη του μίγματος κόκκων καφέ-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παράγει αρκετή θερμική ακτινοβολία και φως για να ενεργοποιήσει μια μικροσκοπική φωτοβολταϊκή συσκευή πυριτίου. Κάτω: το αναφλέξιμο μείγμα χρησίμευσε ως πηγή θερμότητας για το θερμικό μετασχηματισμό του οξικού σιδήρου (πορτοκαλί σκόνη στα αριστερά) σε μαγνητικό οξείδιο σιδήρου (μαύρο στερεό στα δεξιά). Για το σκοπό αυτό, η πρόδρομη ένωση προστέθηκε σε ένα σωλήνα χαλαζία και στη συνέχεια τοποθετήθηκε εντός του μίγματος ανάφλεξης. Παρατηρήστε την απελευθέρωση καπνού από το άνω χείλος του σωλήνα λόγω θερμικής αποσύνθεσης του οξικού σιδήρου.</p>	236

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ	ΣΕΛ
Πίνακας Γ.1: Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και των μετρήσεων.	87

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

DMF	N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο
EtOH	Αιθανόλη
MeOH	Μεθανόλη
AFM	Μικροσκοπία ατομικής δύναμης
FTIR	Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου
XRD	Περίθλαση ακτίνων -X
XRR	Ανακλαστικότητα ακτίνων -X
SEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
TEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης
ATR	Φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης
UV-vis	Φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους
XPS	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων -X
NMP	N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνη
GO	Οξείδιο του γραφενίου
LB	Langmuir-Blodgett
LS	Langmuir-Schaefer
THF	Τετραϋδροφουράνιο
r-GO	Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου
ODA	Οκταδεκυλαμίνη
DODA	Βρωμιούχο

	διμεθυλοδιοκταδεκυλαμμώνιο
ABTS	Διαμμωνιακό άλας (2,2'-αζινο-δι(3-αιθυλοβενζοθιαζολινο-6-σουλφονικού οξέος)
EDTA	Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ
SWCNTs	Νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος
SWCNTs- <i>f</i> -OH	Χημικά τροποποιημένοι νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος με υδροξυλομάδες
SA	Αυτο-οργάνωση
SAMs	Αυτό-οργανωμένα μονομοριακά στρώματα ή μονοστρώματα
PANI	Πολυανιλίνη
PT	Πολυθειοφαίνιο
PPy	Πολυπυρρόλιο
SP	Επιφανειακή πίεση
TMDs	Διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης
Μέθοδος BET	Μέθοδος Brunauer – Emmett – Teller

