



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων υβριδικών υπερδομών  
χαμηλοδιάστατων υλικών

ΚΑΡΟΥΤΑ ΝΙΚΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

*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-5000432-2<sup>ος</sup> Κύκλος), 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**

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων υβριδικών υπερδομών  
χαμηλοδιάστατων υλικών

ΚΑΡΟΥΤΑ ΝΙΚΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

*«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 της κ. Νίκης Καρούτα: 06/09/2017

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 03/10/2017

**Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:**

Επιβλέπων

Δημήτριος Γουρνης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

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

Βασίλειος Γεωργακίλας, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών.

**Ημερομηνία ορισμού θέματος: 03/10/2017**

«Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων υβριδικών υπερδομών χαμηλοδιάστατων υλικών»

**ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 30/06/2021**

Δημήτριος Γουρνης	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Μιχαήλ Καρακασίδης	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Βασίλειος Γεωργακίλας	Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών
Δημήτριος Αναγνωστόπουλος	Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Δημήτριος Πέσχος	Καθηγητής του Τμήματος Ιατρικής της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Χαράλαμπος Σταμάτης	Καθηγητής του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Βασίλειος Τζιτζιός	Ερευνητής Β' του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 29/06/2022**

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος



Μαρία Κόντου

Απόστολος Αυγερόπουλος  
Καθηγητής



Ιωάννινα, 29/6/2022

Προς  
τη Γραμματεία του Τμήματος  
Μηχανικών Επιστήμης Υλικών  
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

## ΠΡΑΚΤΙΚΟ

της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την αναγόρευση σε Διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων της **κ. Νίκης Καρούτα**

Η Συνέλευση του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στη συνεδρίαση της αριθμ. **368/30.06.2021** ύστερα από την κρίση της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής ότι η ερευνητική εργασία της υποψήφιας Διδάκτορας κ. **Νίκης Καρούτα** έχει ολοκληρωθεί και έχει κατατεθεί στο Τμήμα, όρισε σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 41 του ν.4485/2017 (ΦΕΚ 114/04-08-2017), την Εξεταστική Επιτροπή που αποτελείται από τους κ.κ. **Δημήτριο Γουρνή**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπων), **Βασίλειο Γεωργακίλα**, Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών, **Μιχαήλ Καρακασιδής**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Δημήτριο Πέσχο**, Καθηγητή του Τμήματος Ιατρικής της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Χαράλαμπο Σταμάτη**, Καθηγητή του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Δημήτριο Αναγνωστόπουλο**, Αναπλ. Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και **Βασίλειο Τζιτζιό**, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για να αναπτύξει ενώπιον της η υποψήφια Διδάκτορας κ. **Νίκη Καρούτα** τη διατριβής της με θέμα: «**Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων υβριδικών υπερδομών χαμηλοδιάστατων υλικών**».

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή με την παραπάνω σύνθεση της, συνήλθε **σήμερα 29/6/2022 ημέρα Τετάρτη και ώρα 14:00 στην αίθουσα του Τ.Μ.Ε.Υ. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων** για να εξετάσει την διδακτορική διατριβή της υποψήφιας διδάκτορας **κ. Νίκης Καρούτα**.

Η συλλογή και η επεξεργασία των δεδομένων προσωπικού χαρακτήρα που υποβάλλονται πραγματοποιείται σύμφωνα με τα οριζόμενα στις διατάξεις του Ν.4624/19 και του Κανονισμού (ΕΕ)2016/2019. Το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων συλλέγει και επεξεργάζεται τα δεδομένα προσωπικού χαρακτήρα αποκλειστικά στο πλαίσιο της υλοποίησης του σκοπού της παρούσας διαδικασίας. Για το χρονικό διάστημα που τα προσωπικά δεδομένα θα παραμείνουν στη διάθεση του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων το υποκείμενο έχει τη δυνατότητα να ασκήσει τα δικαιώματά του σύμφωνα με τους όρους του Γενικού Κανονισμού Προστασίας Δεδομένων Προσωπικού Χαρακτήρα 2016/679 (Ε.Ε.) και τα οριζόμενα στα άρθρα 34 και 35 Ν. 4624/2019. Υπεύθυνη Προσωπικών Δεδομένων του Ιδρύματος είναι η κα. Σταυρούλα Σταθαρά (email: dro@uoι.gr).

Χρέη προέδρου της Εξεταστικής Επιτροπής ανέθεσαν τα μέλη της στον κ. **Δημήτριο Γουρνή**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στο σημείο αυτό τίθεται υπόψη της 7μελούς Εξεταστικής Επιτροπής το άρθρου 41 του ν.4485/2017 (ΦΕΚ 114/04-08-2017), η παρ. 9<sup>ε</sup> του Εσωτερικού Κανονισμού Διδακτορικών Σπουδών του Τμήματος (ΦΕΚ 832/09.03.2018 τ. Β').

Τα μέλη της Επιτροπής έλαβαν εγκαίρως γνώση του κειμένου της **Εισηγητικής Έκθεσης**, που αφορά την ολοκλήρωση της έρευνας της διδακτορικής διατριβής της κ. **Νίκης Καρούτα**, του επιβλέποντα Καθηγητή κ. **Δημήτριου Γουρνή** και μελέτησαν τη διατριβή της υποψήφιας.

Η υποψήφια κ. **Νίκη Καρούτα** ανέπτυξε ενώπιον της Επιτροπής τη διατριβή του με θέμα: «**Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων υβριδικών υπερδομών χαμηλοδιάστατων υλικών**» τονίζοντας τα σημεία, στα οποία κατά τη γνώμη της η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί συμβολή στην επιστήμη. Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής απηύθυναν ερωτήσεις στην υποψήφια, μετά την προφορική ανάπτυξη από αυτόν του θέματος. Η ανάπτυξη και οι ερωτήσεις έγιναν σε δημόσια συνεδρίαση. Η παρουσίαση και η υποστήριξη της διατριβής πραγματοποιήθηκαν στην Ελληνική γλώσσα.

Στη συνέχεια το ακροατήριο και η υποψήφια αποχώρησε και τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής συσκέφθηκαν και ψήφισαν, υπέρ της παραδοχής της διατριβής, με ψήφους **επτά (7)** υπέρ και κατά μηδέν (0).

Πρότειναν, δε, με ψήφους **επτά (7)** έναντι μηδενός (0) το βαθμό **Άριστα** εφαρμόζοντας την παρ. 9<sup>ε</sup> του Εσωτερικού Κανονισμού Διδακτορικών Σπουδών του Τμήματος (ΦΕΚ 832/09.03.2018 τ. Β').

#### Η Εξεταστική Επιτροπή

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



2. **Βασίλειος Γεωργακίλας**, Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών



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



4. **Δημήτριος Πέσχος**, Καθηγητής του Τμήματος Ιατρικής της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων



5. **Χαράλαμπος Σταμάτης**, Καθηγητής του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων



6. **Δημήτριος Αναγνωστόπουλος**, Αναπλ. Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων



7. **Βασίλειος Τζιτζιός**, Διευθυντής Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»







## Πρόλογος

Συνήθως, όταν ένα έργο ή μία εργασία ολοκληρώνεται, οι άνθρωποι είθισται να αναφέρουν αυτή τη χρονική στιγμή ως «τέλος». Ακόμα και τα δάκτυλα μου διστάζουν να πληκτρολογήσουν τη λέξη έστω και για μία τόσο σύντομη περιγραφή της έννοιας της. Και αυτό διότι σήμερα, είμαι πεπεισμένη ότι ολοκληρώνοντας αυτό το βιβλίο ξεκινώ να γράψω μία καινούργια ιστορία, μία νέα αρχή. Η επιλογή της ευοίωνης συνθήκη του «ξεκινήματος» (που χρονικά ταυτίζεται με το τέλος και τόσο κυνικά αγνοείται καθημερινά) πηγάζει από τα διδάγματα και τις εμπειρίες, που αποκόμισα κατά την πορεία της Διδακτορικής Διατριβής. Ως εκ τούτου, και αφού εξ ορισμού, τα «όσα μετρούνται» θέτονται παρακάτω υπό αξιολόγηση και εφεξής βρίσκονται στη διάθεση όλων, οφείλω, για την εξισορρόπηση του ισοζυγίου, σε αυτό το σημείο να αναφέρω και τα «όσα δεν μετρούνται αλλά μετράνε πραγματικά» και να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους, που συνέβαλαν και στα δύο.

Ο κ. Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ύστερα από τη σύντομη μεταπτυχιακή μου θητεία στην ομάδα του, με τίμησε προσφέροντας μου μία εκ των θέσεων των υποψήφιων διδασκτόρων. Ευχαριστώ, λοιπόν, από τα βάθη της καρδιάς μου τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου για την ευκαιρία και για όσες ακολούθησαν όλα αυτά τα χρόνια, για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση, την υπομονή, την ενθάρρυνση και για τα πολύτιμα μαθήματα ζωής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και Διευθυντή του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, για την επιστημονική συνεισφορά του σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο, όπως η πραγματοποίηση μετρήσεων Φασματοσκοπίας Raman.

Ο καθηγητής μου, κ. Βασίλειος Γεωργακίλας, Αν. Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών, με τίμησε με την συμμετοχή του στη Συμβουλευτική Επιτροπή του Διδακτορικού. Κυρίως όμως, με τιμά κάθε φορά που έχω την ευκαιρία να δουλέψω ή να συζητήσω μαζί του για επιστημονικά ή προσωπικά ζητήματα. Αποτελεί αστείρευτη πηγή επιστημονικών γνώσεων και ανεκτίμητων μαθημάτων. κ. Γεωργακίλα, σας ευχαριστώ, που σε κάθε

σημαντική και ασήμαντη απόφαση, έχω στο μυαλό μου τα δικά σας λόγια ως συμβουλή και κριτήριο.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα Μέλη που συμπληρώνουν την Εξεταστική Επιτροπή. Τον κ. Δημήτριο Αναγνωστόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την αμεσότητα, την ευγένεια του και τις συμβουλές του, τον κ. Δημήτριο Πέσχο, Καθηγητή του Τμήματος Ιατρικής της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άψογη συνεργασία και την ευκαιρία να εξερευνήσω ένα εντελώς νέο επιστημονικό πεδίο, τον κ. Χαράλαμπο Σταμάτη, Καθηγητή του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και τέλος, τον κ. Βασίλειο Τζιτζιό, Ερευνητή Β' του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την προθυμία του να μοιραστεί τις γνώσεις και τη βοήθεια του άμεσα όποτε χρειαστεί.

Επίσης, θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τον κ. Παντελή Τρικαλίτη, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης, τον κ. Αλέξιο Δούβαλη, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και την κ. Ζήλη Σιδεράτου, Ερευνήτρια Α' του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τη συμβολή τους μέσω πραγματοποίησης ειδικών μετρήσεων, που συνείσφεραν στην εξέλιξη της εργασίας.

Ο Δρ. Κωνσταντίνος Σπύρου, Ερευνητής στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, είναι αναπόσπαστο κομμάτι της Διδακτορικής Διατριβής. Οφείλω σε αυτόν σημαντικό μέρος της πραγματοποίησης της εργασίας και ένα τεράστιο ευχαριστώ που με εμπιστεύτηκε και με στήριξε επιστημονικά και προσωπικά από την πρώτη μέρα που συνεργαστήκαμε.

Θέλω να ευχαριστήσω, επίσης, το Δρα. Ιωάννη Σίμο, Ερευνητή του Τμήματος Ιατρικής της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την ευκαιρία να γνωρίσω ένα νέο επιστημονικό πεδίο, για την υποδειγματική συνεργασία, τα ατελείωτα πειράματα και τις εποικοδομητικές συζητήσεις και τη Δρα. Αλεξάνδρα Χατζηκωνσταντίνου για την πολύτιμη επιστημονική συμβολή της στη Διατριβή.

Ομοίως, τη Δρα. Παναγιώτα Ζυγούρη, Ερευνήτρια στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, μοιράστηκε μαζί μου τις επιστημονικές και εμπειρικές γνώσεις της και κυρίως ήταν συνεχώς πρόθυμη να βοηθήσει σε ότι της ζητούσα.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να αναφερθώ στην ανιδιοτελή βοήθεια που έλαβα από τη Δρα. Γεωργία Μπασινά όταν χρειάστηκα την εμπειρία της, στην πολύτιμη συμβολή της Δρα. Σοφίας Μπέλλου με την πραγματοποίηση μικροσκοπικής ανάλυσης και στον αλληλοσεβασμό με τους συνυποψήφιους-συμφοιτητές-συνεργάτες, Δρα. Ελένη Θώμου, Βικτώρια Σακαβίτση και Θεοδόση Γιούση.

Θα ήθελα να κλείσω, εκφράζοντας την ελπίδα οι άνθρωποι να βρίσκουν τις ευκαιρίες που χρειάζονται για να ανθίσουν και αν δυσκολεύονται να τις βρουν, εύχομαι να έχουν γονείς σαν τους δικούς μου, που με αδιαπραγμάτευτη εμπιστοσύνη και άνευ όρων αγάπη χτίζουν ακούραστοι ευκαιρίες.

Νίκη Καρούτα

Ιωάννινα 2022

*Στους γονείς μου,  
με βαθιά ευγνωμοσύνη.*

## Contents

Πρόλογος .....	10
Εισαγωγή .....	1
Σκοπός – Δομή διατριβής .....	9
A. Θεωρητικό μέρος .....	12
A.1. Μαγνητικά νανοσωματίδια .....	13
A.1.1. Υπερπαραμαγνητισμός .....	14
A.1.2. Νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου .....	15
α) Δομή .....	15
β) Ιδιότητες .....	16
γ) Σύνθεση .....	16
δ) Επιφανειακή τροποποίηση-Λειτουργικότητα .....	19
ε) Υδρόφιλα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου .....	22
στ) Εφαρμογές .....	25
A.2. Νανοϋλικά άνθρακα .....	28
A.2.1. Διαμάντι .....	28
A.2.2. Γραφίτης .....	28
A.2.3. Φουλερένια .....	29
A.2.4. Τελείες άνθρακα .....	30
A.2.5. Νανοδίσκοι .....	31
A.2.6. Νανοσωλήνες .....	33
A.2.7. Γραφένιο .....	34
A.2.8. Χημική δραστικότητα και επιφανειακή τροποποίηση νανοϋλικών άνθρακα .....	35
α) Μη-ομοιοπολική τροποποίηση .....	35
β) Ομοιοπολική τροποποίηση .....	36
A.3. Εντεθειμένες Γραφενικές υπερδομές .....	40
Νιτρικό Γραφένιο .....	40
Ιδιότητες-Εφαρμογές .....	41
A.4. Πορώδη Υλικά .....	43
A.3.1. Πορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα .....	44
Μέθοδοι σύνθεσης .....	45
Ταξινόμηση .....	45
α) Μικροπορώδη υλικά άνθρακα .....	46
β) Μεσοπορώδη υλικά άνθρακα .....	47
γ) Μακροπορώδη υλικά άνθρακα .....	47

δ) Ιεραρχημένα πορώδεις άνθρακες.....	48
A.5. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ .....	54
A.5.1. Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD) .....	54
A.5.2. Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	55
A.5.3. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (IR) .....	57
A.5.4. Φασματοσκοπία μ-Raman .....	58
A.5.5. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – Χ (XPS).....	59
A.5.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM).....	61
A.5.7.: Φασματοσκοπία Mössbauer <sup>57</sup> Fe.....	62
A.5.8. Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία N <sub>2</sub> .....	66
B. Πειραματικό μέρος .....	70
B.1. Σύνθεση υβριδικών υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου/3-αμινο-φαινυλ-βορονικού οξέος (h-SPIIONS/3APBA) .....	71
Υλικά και μέθοδοι.....	71
Βιολογική δράση υδρόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου.....	75
B.2. Σύνθεση υβριδικών υπερδομών νανοϋλικων άνθρακα/λυσοζύμης .....	80
Υλικά και μέθοδοι.....	80
Πειραματική πορεία .....	83
B.3. Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με ενίσχυση νιτρικών ιόντων .....	85
Υλικά και μέθοδοι.....	85
B.4. Σύνθεση ιεραρχημένα πορωδών ανθράκων (HPCs) .....	87
Υλικά και μέθοδοι.....	87
Πειραματική πορεία .....	88
Τεχνικές χαρακτηρισμού .....	89
Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) .....	90
Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	90
Ποροσιμετρία αζώτου .....	90
Φασματοσκοπία Mössbauer.....	91
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	91
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS).....	91
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	91
Μαγνητικές μετρήσεις (VSM) .....	92
Μέτρηση δυναμικού ζ (ζ-potential) .....	92
Γ. Αποτελέσματα και συζήτηση .....	93

Γ.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (o-SPIONs, h-SPIONs) και υβριδικής υπερδομής h-SPIONs/3APBA .....	94
Γ.1.1. Χαρακτηρισμός οργανόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (organophilic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, o-SPIONs)...	95
Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) .....	95
Φασματοσκοπία Mössbauer.....	96
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	98
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS).....	99
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	100
Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	101
Μαγνητικές μετρήσεις (VSM) .....	102
Γ.1.2. Χαρακτηρισμός υδρόφιλης χημικής επιφανειακής τροποποίησης νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (hydrophilic iron oxide nanoparticles, h-SPIONs) .....	104
Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) .....	104
Φασματοσκοπία Mössbauer.....	105
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	107
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS).....	108
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	109
Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	110
Μέτρηση δυναμικού ζ (ζ-potential) .....	111
Βιολογική δράση των υδρόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, h-SPIONs .....	113
Γ.1.3. Χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών h-SPIONs/3APBA .....	119
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	119
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS).....	120
Μελέτη δέσμησης γλυκόζης .....	121
Γ.2. Χαρακτηρισμός υβριδικών υπερδομών οργανικά τροποποιημένων νανοδομών άνθρακα/λυσοζύμης .....	123
Γ.2.1. Χαρακτηρισμός οργανικά τροποποιημένων νανοδομών άνθρακα .....	123
Α. Οργανικά τροποποιημένοι Νανοδίσκοι άνθρακα (CNDs-f-OH).....	123
Φασματοσκοπία Raman .....	123
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	125
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS).....	126
Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	126
Β. Οργανικά τροποποιημένοι Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs-f-OH) .....	128



Φασματοσκοπία Raman .....	128
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	129
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS).....	130
Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	131
Γ. Οργανικά τροποποιημένο Γραφένιο (Gr-f-OH) .....	132
Φασματοσκοπία Raman .....	132
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	133
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS).....	134
Δ. Χαρακτηρισμός υβριδικών υπερδομών οργανικά τροποποιημένων νανοδομών άνθρακα/λυσοζύμης .....	136
Χαρακτηρισμός των νανοβιοκαταλυτών .....	137
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS).....	138
Σταθερότητα και επαναχρησιμοποίηση του νανοβιοκαταλύτη .....	139
Γ.3. Χαρακτηρισμός υβριδικού εντεθειμένου νιτρικού γραφενίου.....	143
Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	143
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS).....	144
Φασματοσκοπία Raman .....	145
Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) .....	152
Θερμική ανάλυση (DTA/TGA) .....	155
Μετρήσεις αγωγιμότητας.....	157
Γ.4. Χαρακτηρισμός ιεραρχημένων πορώδων υλικών άνθρακα (HPCs).....	159
1. Ένα μέγεθος πυριτικού εκμαγείου.....	160
α) Κολλοειδή νανοσωματίδια SiO <sub>2</sub> 9 nm .....	160
β) Κολλοειδή νανοσωματίδια SiO <sub>2</sub> 15 nm .....	166
γ) Κολλοειδή νανοσωματίδια SiO <sub>2</sub> 22 nm.....	172
2. Δύο πυριτικά εκμαγεία.....	177
3. Τρία πυριτικά εκμαγεία (HPC_1:1_9&15&22) .....	184
Ε. Συμπεράσματα και προοπτικές .....	188
Υβριδικές νανοδομές με βάση υδρόφιλα νανοσωματίδια του σιδήρου για βιοϊατρικές εφαρμογές .....	189
Υβριδικοί νανοβιοκαταλύτες με βάση ενεργοποιημένες νανοδομές άνθρακα.....	190
Υβριδική εντεθειμένη δομή γραφενίου με νιτρικά ιόντα υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας .....	191
Πορώδη υλικά άνθρακα με ιεραρχημένο πορώδες δίκτυο .....	192
Βιβλιογραφία.....	194
Περίληψη.....	202

Abstract ..... 204

## Εισαγωγή

Με την αυγή του 21<sup>ου</sup> αιώνα, η νανοεπιστήμη και η νανοτεχνολογία έχουν αναδειχθεί σε ένα ευρύ, διεπιστημονικό ερευνητικό πεδίο πρωτεύουσας σημασίας. Η νανοτεχνολογία έχει εφαρμοστεί σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, άλλες φορές προσφέροντας βελτίωση σε προηγούμενες μεθόδους παραγωγής, τεχνολογίες και εφαρμογές, και άλλες δημιουργώντας νέες. Ο τομέας της ιατρικής και της υγείας, οι ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, η παραγωγή ηλεκτρονικών και η βιομηχανίας μεταφορών είναι τα κύρια από τα πεδία που δέχονται την επαναστατική επίδραση της νανοτεχνολογίας. Παρά το γεγονός ότι το σύμπαν και η ανθρώπινη ζωή δομούνται στην νανοκλίμακα (άτομα, DNA, κ.ο.κ.) (Σχήμα 1, α), και ενώ ακόμα ευρήματα νανοτεχνολογίας τοποθετούνται χρονικά στην αρχαιότητα (κούπα του Λυκούργου, 4<sup>ος</sup> αιώνας μ.Χ.) (Σχήμα 1, β), η κατανόηση της νανοτεχνολογίας πυροδοτήθηκε στη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών από την επίτευξη σημαντικών επιστημονικών ανακαλύψεων αφού πλέον οι επιστήμονες είχαν τα κατάλληλα μέσα για να μελετήσουν τα πρωτόγονα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα όταν η ύλη περιορίζεται στις νανοδιαστάσεις.

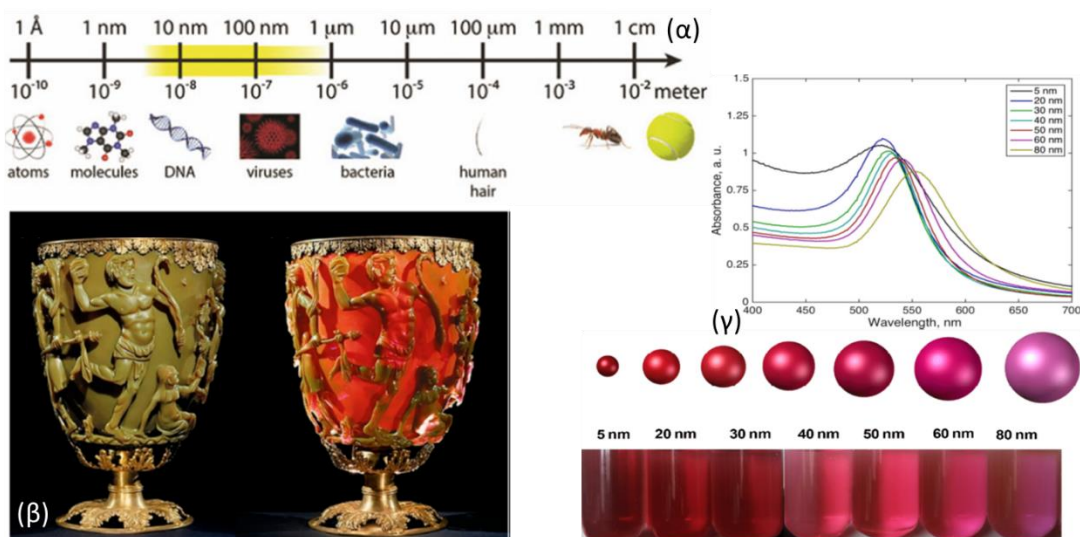
Η ιδέα της νανοτεχνολογίας εκφράστηκε για πρώτη φορά τον Δεκέμβριο του 1959, όταν ο νομπελίστας φυσικός Richard Feynman βασισμένος στις αρχές της Κβαντομηχανικής παρέθεσε ομιλία με τίτλο «There's Plenty of Room at the Bottom», περιγράφοντας την ικανότητα του χειρισμού και ελέγχου της ύλης στη μοριακή κλίμακα ως μία νέα μέθοδο συνθετικής χημείας, η οποία, όπως ισχυρίστηκε, θα έδινε τη δυνατότητα δημιουργίας πρωτοφανών φαινομένων και θα είχε τεράστιο αριθμό τεχνολογικών εφαρμογών.<sup>1</sup> Χρειάστηκε να περάσουμε μερικά χρόνια, μέχρι το 1974, όταν και εισάγεται ο όρος «*Νανοτεχνολογία*» από τον Ιάπωνα επιστήμονα Norio Taniguchi ενώ καθοριστικούς σταθμούς στην ιστορία της αποτελούν ανακαλύψεις όπως αυτή του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας (STM) το 1981 στην Ελβετία από την ερευνητική ομάδα της εταιρίας IBM. Έτσι, το ενδιαφέρον του επιστημονικού κόσμου ξεκίνησε να επικεντρώνεται στον «νάνο»-κόσμο εξαιτίας των πρωτοφανών δυνατοτήτων που αναπτύσσονται και είναι ικανές να αλλάξουν τα δεδομένα της επιστήμης και της τεχνολογίας. Τα κβαντικά και τα επιφανειακά φαινόμενα (quantum και surface effects) είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που συντελούν στην σημαντικότητα και την μοναδικότητα της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας έναντι της

μακροκλίμακας. Σύμφωνα με τα κβαντικά φαινόμενα, καθώς η ύλη περιορίζεται στις διαστάσεις της νανοκλίμακας, δηλαδή μεταξύ 1 και 100 nm, οι ενεργειακές καταστάσεις των ατόμων μεταβάλλονται και εμφανίζονται μοναδικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Όσον αφορά στα επιφανειακά φαινόμενα, η μείωση του μεγέθους της ύλης οδηγεί σε αύξηση του λόγου των ατόμων στην επιφάνεια προς τον αριθμό των ατόμων το εσωτερικό του με αποτέλεσμα το φαινόμενο αυτό να επιδρά δραματικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες της ύλης. Σήμερα, ο όρος νανοεπιστήμη χρησιμοποιείται για το πεδίο που μελετά τα φαινόμενα και τον χειρισμό της ύλης σε ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο, όπου οι ιδιότητες διαφέρουν σημαντικά από αυτές στην μακροκλίμακα ενώ ως νανοτεχνολογία ορίζεται ο σχεδιασμός, ο χαρακτηρισμός, η παραγωγή και η εφαρμογή δομών, συσκευών και συστημάτων ελέγχοντας το σχήμα και το μέγεθος στην νανοκλίμακα.<sup>2,3</sup>

Τα νανοϋλικά αποτελούν τους ακρογωνιαίους λίθους που θεμελιώνουν τη νανοεπιστήμη και τη νανοτεχνολογία. Παρουσιάζουν εξαιρετικό ερευνητικό ενδιαφέρον αλλά και σημαντικό εμπορικό αντίκτυπο, καθώς ήδη υπάρχουν διαθέσιμα στην αγορά προϊόντα, που περιέχουν νανοϋλικά.<sup>4</sup> Η ανάπτυξη νέων νανοϋλικών αποτελεί τεράστια πρόκληση για τους επιστήμονες αφού τα νανοϋλικά χαρακτηρίζονται όχι μόνο από αξιοσημείωτα βελτιωμένες ιδιότητες αλλά σε πολλές περιπτώσεις και από ιδιότητες που εμφανίζονται αποκλειστικά στη νανοκλίμακα. Χαρακτηριστικά, οι ιδιότητες των νανοϋλικών αναφέρονται ως «επιφανειο»- και «μεγεθο»-εξαρτώμενες. Τα μοναδικά κβαντικά φαινόμενα και η τεράστια ειδική επιφάνεια, που σχηματίζεται όταν ένα υλικό δομείται στη νανοκλίμακα, είναι η αιτία που βελτιώνονται ή δημιουργούνται μοναδικές ιδιότητες (οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές και χημικές) στα νανοϋλικά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά.

Ακόμα, η μελέτη των ιδιοτήτων των νανοϋλικών και ειδικότερα η κατανόηση της επιφάνειας και της διεπιφάνειας τους αποτελεί το κλειδί για τον επιτυχημένο σχεδιασμό νανοδομημένων υλικών και συστημάτων. Όπως έχει προαναφερθεί, εξαιτίας των εξαιρετικά μικρών διαστάσεών τους, τα νανοϋλικά διαφοροποιούνται από τα bulk υλικά χάριν στον χωρικό περιορισμό, την πολύ μεγάλη αναλογία επιφανειακών και διεπιφανειακών ατόμων και την υψηλή επιφανειακή ενέργεια. Οι ενεργειακές καταστάσεις και η πυκνότητα φορέων φορτίου των υλικών τροποποιούνται δραματικά με τον περιορισμό στην νανοκλίμακα, όπως ακριβώς συμβαίνει και με την χημική τους

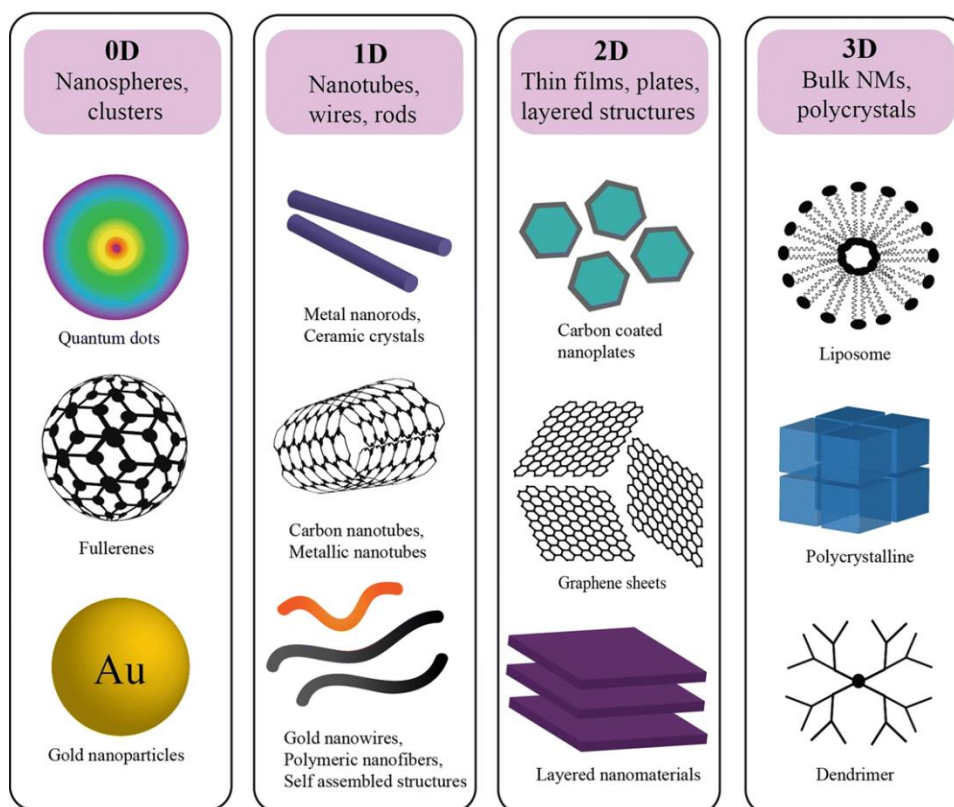
δραστηριότητα, ενισχύοντας έτσι τις ιδιότητες τους. Ως εκ τούτου, οι συναρπαστικές οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές, μαγνητικές, και καταλυτικές ιδιότητες των νανοϋλικών εξαρτώνται και κατά συνέπεια, μπορούν να ελεγχθούν άμεσα από την επιφάνεια και το μέγεθος τους (π.χ. νανοδοματίδια χρυσού) (Σχήμα 1, γ).



Σχήμα 1: α) Σχηματική σύγκριση της κλίμακας μεγέθους διαφόρων δομών από τα άτομα (~ $0,1 \cdot 10^{-9}$  m) έως την μπάλα του τένις ( $10^{-2}$  m). Τα νανοϋλικά αναπτύσσονται συνήθως μεταξύ  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  m (κιτρινωπή περιοχή στην κλίμακα).<sup>5</sup> β) Η κούπα του Λυκούργου, έργο του 4<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.. Το γυάλινο δοχείο, δείγμα σπάνιας τέχνης, στην εξωτερική επιφάνεια διακοσμείται από ανάγλυφες αναπαραστάσεις του βασιλιά Λυκούργου και του θεού Διόνυσου ενώ στην εσωτερική πλευρά του είναι λείο. Θεωρείται ένα από τα αρχαιότερα ευρήματα νανοτεχνολογίας καθώς το χρώμα του αλλάζει με την ακτινοβολία (πράσινο χρώμα όταν το φως δεν το διαπερνά και κόκκινο όταν το φως περνάει). Το δίχρωμο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται από την παρουσία ίχνους νανοδοματιδίων χρυσού και αργύρου που με άγνωστη μέχρι και σήμερα τεχνική διασπάρθηκαν στο γυαλί.<sup>6</sup> γ) Οπτικές ιδιότητες νανοδοματιδίων χρυσού (εμπορικά δείγματα) διαφόρων μεγεθών σε ρυθμιστικά διαλύματα κιτρικού οξέος. Παρατηρείται τόσο από τα φάσματα απορρόφησης ορατού (πάνω) όπως και από την φωτογραφία των κολλοειδών διαλυμάτων (κάτω) πως οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται στενά από το μέγεθος καθώς ακόμα και μικρές αλλαγές μεγέθους επηρεάζουν σημαντικά το μήκος κύματος απορρόφησης και συνεπώς το χρώμα.<sup>7</sup>

Τα νανοϋλικά μπορούν να παραχθούν σε προκαθορισμένο σχήμα, μέγεθος και σύσταση. Έτσι, κατά καιρούς, τα νανοϋλικά έχουν ταξινομηθεί βάσει της σύστασης τους (οργανικά, μεταλλικά, πολυμερή κ.ά.) και άλλοτε με βάση τις ιδιότητες τους (μαγνητικά, οπτικά, αγωγιμότητα κ.ά.) όμως, η επικρατέστερη ταξινόμηση των νανοϋλικών είναι αυτή που γίνεται με βάση τον αριθμό των διαστάσεων που εκτείνονται μεταξύ 1 και 100 nm. Τα νανοϋλικά ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες: μηδέν διαστάσεων,

μίας διάστασης, δύο διαστάσεων και τριών διαστάσεων (0D, 1D, 2D και 3D, αντίστοιχα). Πιο αναλυτικά, η κατηγορία 0D συμπεριλαμβάνει τα νανοϋλικά που όλες οι διαστάσεις τους μετριούνται στη νανοκλίμακα και καμία διάσταση δεν ξεπερνά τα 100 nm. Η κατηγορία 0D εκπροσωπείται συνήθως από τα νανοσωματίδια. Τα 1D νανοϋλικά χαρακτηρίζονται από μία διάσταση της δομής τους, που είναι εκτείνεται εκτός των ορίων της νανοκλίμακας, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση των νανοσωλήνων ενώ τα δισδιάστατα (2D) νανοϋλικά έχουν σε δύο από τις διαστάσεις μεγέθη μεγαλύτερα από τα 100 nm (π.χ. υμένα). Τέλος, στην περίπτωση των 3D νανοϋλικών καμία από τις τρεις διαστάσεις δεν περιορίζεται στην νανοκλίμακα και σε αυτή την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται δομές όπως, οι νανοαφροί και τα λιποσώματα.<sup>8,9</sup>



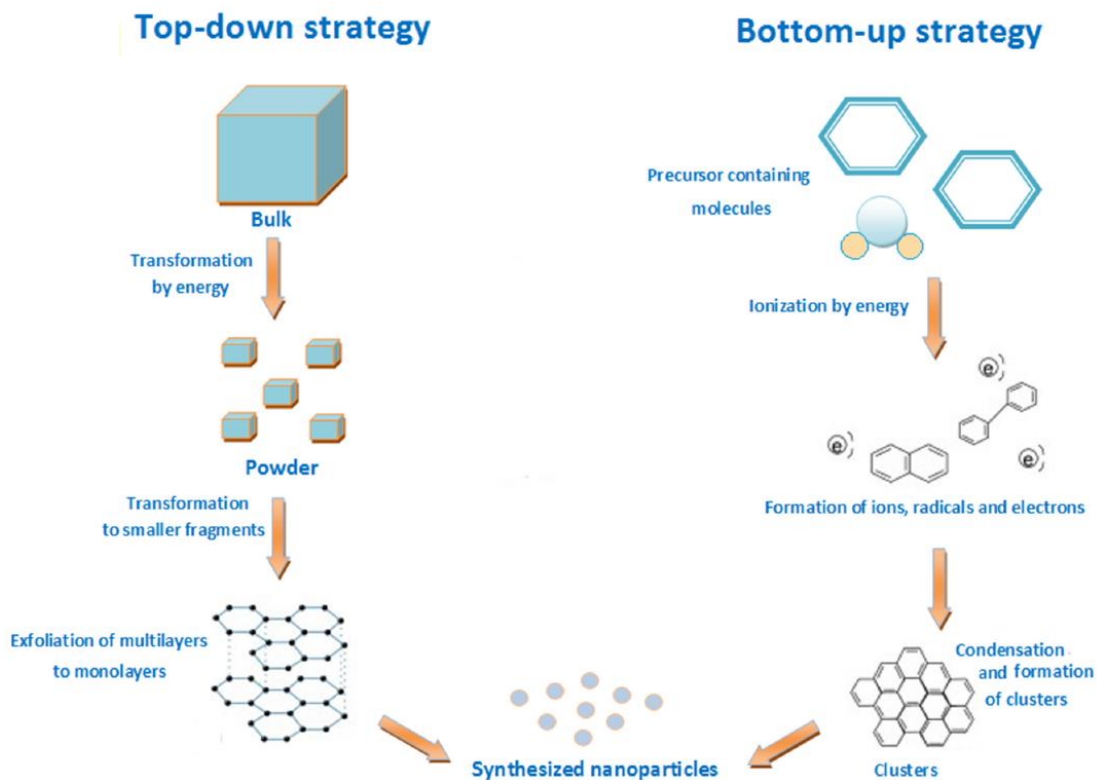
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της κατηγοριοποίησης των νανοϋλικών με βάση τις διαστάσεις τους με ενδεικτικά παραδείγματα ανά κατηγορία. 0D: νανοσφαίρες, συστάδες. 1D: νανοσωλήνες, σύρματα, ράβδοι. 2D: λεπτά υμένα, πλακίδια, φυλλόμορφες δομές. 3D: bulk νανοϋλικά, πολυκρύσταλλοι.<sup>9</sup>

Επιπλέον, ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη των νέων νανοδομών είναι ένα ευρύ, διεπιστημονικό πεδίο, που έχει προσελκύσει τεράστιο αριθμό ερευνητών παγκοσμίως.

Η επιλογή της μεθόδου σύνθεσης ενός νανοϋλικού, συνήθως, γίνεται με κριτήριο την διασφάλιση των κατάλληλων ιδιοτήτων για την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το νανοϋλικό. Η σύνθεση των νανοϋλικών έχει προσεγγιστεί μέσα από διαφορετικές μεθόδους, οι οποίες ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις μεθόδους top-down και τις μεθόδους bottom-up (Σχήμα 3).<sup>10</sup>

Όπως προδίδουν οι περιγραφικές ονομασίες τους, η top-down προσέγγιση αφορά σε μεθόδους κατά τις οποίες μία δομή της μακροκλίμακας διασπάται δημιουργώντας νανοδομές. Οι top-down μέθοδοι μπορούν να παράγουν νανοϋλικά μαζικά και με χαμηλό κόστος και ως εκ τούτου είναι ιδανικές για βιομηχανικές εφαρμογές. Παραδείγματα αυτής της προσέγγισης αποτελούν κυρίως φυσικές μέθοδοι όπως η άλεση, ο θρυμματισμός και η λιθογραφία. Με τη χρήση τέτοιων προσεγγίσεων, οι νανοδομές δεν μπορούν να παραχθούν σε πολύ μικρό μέγεθος, χαρακτηρίζονται από ανομοιόμορφο σχήμα και μέγεθος, ενώ η ανομοιογενής επιφανειακή δομή έχει σημαντικό αντίκτυπο στις φυσικές ιδιότητες και στην λειτουργικότητα τους.

Αντιθέτως, η προσέγγιση bottom-up περιγράφει τις μεθόδους σύμφωνα με τις οποίες οι νανοδομές ξεκινούν να κτίζονται από ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Αυτές οι μέθοδοι εξασφαλίζουν την ικανότητα του απόλυτου ελέγχου του μεγέθους και της μορφολογίας της επιφάνειας τους και ως εκ τούτου είναι μέχρι σήμερα οι δημοφιλέστερες για την σύνθεση νανοϋλικών. Έτσι, τα νανοϋλικά που συντίθενται με μεθόδους, όπως είναι η διαλυτοθερμική, η μέθοδος εκμαγείου ή η χημική εναπόθεση ατμών παρουσιάζουν στενή κατανομή μεγέθους, ομοιομορφία σχήματος και εξατομικευμένη λειτουργικότητα.



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση των δύο στρατηγικών για την κατασκευή νανοϋλικών. (αριστερά) Η top-down διαδικασία ξεκινά από τον κατακερματισμό ενός μακροσκοπικού υλικού σε πολύ μικρότερες δομές με την χρήση κάποιας μορφής ενέργειας. Στη συνέχεια, όταν το μέγεθος του υλικού έχει φτάσει σε πολύ μικρή κλίμακα είναι εφικτή η αποφυλλοποίηση του για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων. (δεξιά) Αντίστροφα, η διαδικασία bottom-up ξεκινά από τις μικρότερες χημικές δομές, σε μοριακή κλίμακα, οι οποίες αναπτύσσουν μεταξύ τους δεσμούς σχηματίζοντας συστάδες που εν συνεχεία αποτελούν τις πρόδρομες δομές στην δημιουργία νανοσωματιδίων.<sup>10</sup>

Ένα συναρπαστικό πεδίο, που έχει προκύψει από την εξέλιξη των νανοϋλικών τις τελευταίες δεκαετίες, είναι αυτό των υβριδικών υπερδομών. Οι υβριδικές υπερδομές χτίζονται στην νανοκλίμακα από αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται μεταξύ των οργανικών ή/και ανόργανων δομικών συστατικών τους. Ο συνδυασμός οργανικών ή/και ανόργανων νανοϋλικών συνεπάγεται την συνεργιστική εκδήλωση μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων από τις πολυλειτουργικές υβριδικές δομές με ιδιαίτερο διεπιστημονικό ενδιαφέρον. Οι ιδιότητες, η δομή και ο βαθμός οργάνωσης της υβριδικής υπερδομής καθορίζονται από την φύση και τις ιδιότητες των συστατικών καθώς και τις αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια τους. Οι ανεξάντλητοι συνδυασμοί, που παρέχονται τόσο από την φύση των συστατικών όσο και από το είδος των αλληλεπιδράσεων τους, οδηγούν στον σχεδιασμό υβριδικών υπερδομών με τεράστιο



εύρος ιδιοτήτων και εφαρμογών. Η δυνατότητα αυτή είναι ικανή να προσφέρει λύσεις στις συνεχώς αναδυόμενες τεχνολογικές απαιτήσεις με την δημιουργία υψηλής απόδοσης υλικών, συσκευών, και εφαρμογών.<sup>11</sup>

Οι συνδυασμοί για την κατασκευή υβριδικών υπερδομών από οργανικά ή/και ανόργανα υλικά συμπεριλαμβάνουν τις εξής περιπτώσεις: τουλάχιστον δύο οργανικά συστατικά, τουλάχιστον δύο ανόργανα συστατικά ή τουλάχιστον ένα συστατικό από κάθε είδος. Μεταξύ των οργανικών συστατικών, που επικρατούν στην κατασκευή υβριδικών υπερδομών, είναι τα πολυμερή, τα συνθετικά μόρια, βιολογικά μόρια όπως πρωτεΐνες πολυσακχαρίτες, λιπίδια, νουκλεϊκά οξέα, κ.ά., καθώς επίσης, νανοϋλικά με βάση οργανικές ενώσεις όπως υδρογέλες, νανοσωματίδια οργανικών ενώσεων και συστάδες συμπολυμερών (copolymer blocks). Από την άλλη μεριά, στα ανόργανα συστατικά περιλαμβάνονται κατά κύριο λόγο νανοϋλικά διαφορετικών διαστάσεων όπως κolloειδή σφαιρικά νανοσωματίδια, νανοσωλήνες κ.ά., νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, άργιλοι και μέταλλα.<sup>12,13</sup>

Η λειτουργικότητα των συστατικών αποτελεί ακόμα μία σημαντική παράμετρο για την επίτευξη της κατασκευής υβριδικών υπερδομών. Ακόμα, οι χημικές αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται μεταξύ των συστατικών, δημιουργούν μία ενιαία, συνεργιστική δομή και όχι απλά ένα μείγμα των συστατικών. Έτσι, σε αρκετές περιπτώσεις, όπου η χημική φύση των συστατικών αποτρέπει την αλληλεπίδραση μεταξύ τους, η επιφανειακή τροποποίηση εφαρμόζεται στοχευμένα προκειμένου να διορθώσει την συμβατότητα των συστατικών.<sup>13,14</sup>

Σύμφωνα με την χημική φύση της διεπιφάνειας ή των δεσμών, που δημιουργούνται μεταξύ των συστατικών σε ένα υβριδικό νανοδομημένο υλικό, πραγματοποιείται η πιο γενική ταξινόμηση τους γίνεται σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τις δομές που χτίζονται με ασθενείς χημικές αλληλεπιδράσεις βασισμένες σε δυνάμεις Coulomb, δυνάμεις διασποράς (London), δεσμούς υδρογόνου ή δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Αντίστοιχα, η δεύτερη ομάδα αφορά σε αυτές τις συνεργιστικές δομές που προέρχονται από την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των φάσεων μέσω χημικών δεσμών βάσης-οξέος κατά Lewis, ομοιοπολικούς ή ιοντικούς-ομοιοπολικούς δεσμούς.<sup>13</sup>

Οι υβριδικές υπερδομές, μέσα από την τεράστια ποικιλομορφία στη σύσταση και τις στοχευμένες ιδιότητες που δύνανται να φέρουν, τοποθετούνται ραγδαία στο ερευνητικό επίκεντρο ειδικότερα των διεπιστημονικών πεδίων, όπου οι απαιτούμενες

λειτουργίες είναι ιδιαίτερα απαιτητικές και εξατομικευμένες.<sup>15,16</sup> Ειδικότερα, υβριδικές δομές επιλέγονται σε τεχνολογικές εφαρμογές για την κατασκευή προηγμένων οπτοηλεκτρονικών συσκευών, αισθητήρων και υπερπυκνωτών,<sup>16-21</sup> σε ενεργειακές εφαρμογές για την δημιουργία φωτοβολταϊκών συστημάτων και καταλυτών,<sup>22-27</sup> και σε βιοϊατρικές εφαρμογές για την μεταφορά φαρμάκων, απεικόνιση, κ.ά..<sup>28-32</sup>

## Σκοπός – Δομή διατριβής

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη μελέτη καινοτόμων υβριδικών υπερδομών χαμηλοδιάστατων υλικών υπό το πρίσμα της σύνθεσης και των ιδιοτήτων. Εν προκειμένω, σχεδιάστηκαν τέσσερις θεματικές υποενότητες για την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό υβριδικών υπερδομών βασισμένες σε διαφορετικά ανόργανα νανοϋλικά, που καλύπτουν μεγάλο εύρος των χαμηλοδιάστατων υλικών, με ξεχωριστές ιδιότητες και εφαρμογές. Για κάθε μία από τις τέσσερις βασικές ενότητες, παρουσιάζονται, αντίστοιχα, το θεωρητικό μέρος, το πειραματικό, το οποίο περιλαμβάνει τα υλικά και τις μεθόδους παρασκευής/τροποποίησης των νανοϋλικών, μια εκτενής συζήτηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων και τέλος, τα συμπεράσματα και οι προοπτικές της Διδακτορικής Διατριβής.

Στην πρώτη θεματική ενότητα, περιγράφεται η μελέτη για την ανάπτυξη υβριδικών υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (superparamagnetic iron oxide nanoparticles, SPIONS) βιοϊατρικού ενδιαφέροντος. Τα αρχικά νανοσωματίδια παράγονται με θερμολυτική μέθοδο και χωρίς τη χρήση διαλύτη. Η αντίδρασης θερμικής αποσύνθεσης της πρόδρομης ένωσης σιδήρου (iron (III) acetylacetonate) γίνεται παρουσία ολεϋλαμίνης, η οποία εκτός από το ρόλο της επιφανειοδραστική ουσία για τον σχηματισμό των σφαιρικών νανοδομών, ταυτόχρονα λειτουργεί ως διαλύτης (m.p. 21° C, b.p. 350° C) και αναγωγικό μέσο στο σχηματισμό της φάσης των οξειδίων. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν έχουν οργανόφιλη συμπεριφορά (organophilic SPIONS,) εξαιτίας της παρουσίας ολεϋλαμίνης στην επιφάνειά τους. Τα o-SPIONS είναι αναγκαίο να υποβληθούν σε επιφανειακή τροποποίηση και να μετατραπούν σε υδρόφιλα, προκειμένου να είναι λειτουργικά και συμβατά για το σχηματισμό υβριδικών υπερδομών. Για αυτό τον σκοπό εισάγεται μία καινοτόμος μέθοδος επιφανειακής τροποποίησης, που αφορά στο σπάσιμο του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα, που εντοπίζεται στο μέσο της αλυσίδας της ολεϋλαμίνης, και ακολούθως την δημιουργία λειτουργικών ομάδων οξυγόνου (υδροξυ- και καρβοξυλομάδες). Για την «περικοπή» των μορίων ολεϋλαμίνης χρησιμοποιείται η αντίδραση οξειδωσίας αλκενίων από υπερμαγγανικό κάλιο, σύμφωνα με την οποία ο διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα σπάει δημιουργώντας καρβοξυλομάδες στα τερματικά άτομα άνθρακα. Τα υδρόφιλα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου (hydrophilic SPIONS, h-SPIONS), μελετώνται αρχικά ως προς την

βιολογική τους δράση σε δύο καρκινικές κυτταρικές σειρές (HeLa και LMS) και στην κυτταρική σειρά ανθρώπινου νεφρού 293 (HEK293). Στην συνέχεια, σχηματίστηκε υβριδική δομή με βάση τα h-SPIONs, στα οποία δεσμεύτηκαν επιφανειακά μόρια 3-άμινο(φαινυλ)-βορονικού οξέος (3APBA). Η ουσία 3APBA επιλέχθηκε καθώς παρουσιάζει χημική συγγένεια με τα σάκχαρα, συνεπώς τα υβριδικά υλικά h-SPIONs/3APBA μελετήθηκαν για την ικανότητα τους να δεσμεύουν σάκχαρα (γλυκόζη) από υδατικά διαλύματα. Τα χαρακτηριστικά των αρχικών o-SPIONs και των τροποποιημένων h-SPIONs μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία Mossbauer, φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), θερμοβαρυτική ανάλυση (TG/DTA), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και η βιολογική δράση τους μελετήθηκε στα κύτταρα HEK29, HeLa, LMS. Η υβριδική δομή h-SPIONs/3APBA χαρακτηρίστηκε μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FT-IR) και φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS).

Ακόμα, παρασκευάστηκαν υβριδικές υπερδομές με νανοβιοκαταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες αποτελούνται από νανοϋλικά άνθρακα (νανοδίσκοι, νανοσωλήνες και γραφένιο) και το ένζυμο λυσοζύμη. Οι νανοδομές άνθρακα που τροποποιήθηκαν επιφανειακά με την προσθήκη τερματικών υδροξυλομάδων μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης. Στη συνέχεια, τα υδρόφιλα νανοϋλικά άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία υβριδικών υπερδομών σε συνδυασμό με την λυσοζύμη. Η μελέτη σκοπεύει στην ανάδειξη του ρόλου του μεγέθους και του σχήματος των νανοϋλικών στην επιφανειακή τροποποίηση, και στη λειτουργία και τη δραστηριότητα του ενζύμου. Τα τροποποιημένα νανοϋλικά άνθρακα καθώς και οι υβριδικές υπερδομές της λυσοζύμης μελετήθηκαν με ποικιλία εφαρμογών, όπως περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR) και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) ενώ η δραστηριότητα της λυσοζύμης μελετήθηκε με τη θολερομετρική μέθοδο (Turbimetric assay).

Στη τρίτη υποενότητα μελετήθηκε η υβριδική, ενισχυμένη υπερδομή γραφίτη, το νιτρικό γραφένιο. Το νιτρικό γραφένιο αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική δομή γραφενίου, καθώς το αρωματικό πλέγμα των φύλλων υφίσταται αποφυλλοποίηση αλλά όχι μόνιμες χημικές παραμορφώσεις κατά την ένθεση των νιτρικών ανιόντων. Αντ' αυτού, εξαιτίας της θερμικής αστάθειας του, το αρχικό υλικό (GN-RT) μπορεί να τροποποιηθεί με ήπια θερμική κατεργασία που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του υβριδικού,

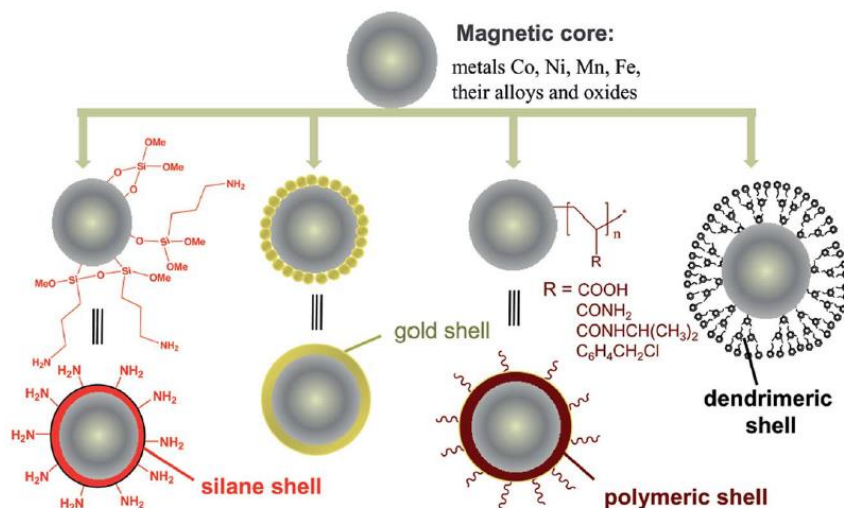
ενισχυμένου μικροκρυσταλλικού γραφενίου (GN-120). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν από εύρος τεχνικών όπως περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), θερμική ανάλυση (TGA/DTA) αλλά και προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες με μετρήσεις αντίστασης σε μορφή λεπτών υμενίων.

Η μελέτη ολοκληρώθηκε με την ανάπτυξη ιεραρχημένων πορώδων υλικών άνθρακα (HPCs). Η μελέτη επικεντρώνεται στην ναοαρχιτεκτονική δόμηση τρισδιάστατου δικτύου πόρων βασισμένη στην χρήση εκμαγείων κατάλληλου μεγέθους, τα οποία είναι ικανά να αποδώσουν στο υλικό τον ιεραρχημένο πορώδη χαρακτήρα τους. Τρία διαφορετικά μεγέθη ναοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικούς συνδυασμούς και αναλογίες με την σακχαρόζη, που αποτελεί μία οικονομική και κοινή επιλογή ως πηγή άνθρακα, προκειμένου να μελετηθεί η ικανότητα σχηματισμού ανθρακικών υλικών με ιεραρχημένο πορώδες μέσω μίας απλουστευμένης συνθετικής διαδικασίας σε σύγκριση με τις καθιερωμένες. Οι ιεραρχημένοι πορώδης άνθρακες χαρακτηρίστηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων-X (XRD), με θερμοβαρυμετρική μέθοδο (TG/DTA) και τέλος οι ιδιότητες του πορώδους του προσδιορίστηκαν από τις μεθόδους Brunauer–Emmett–Teller και την θεωρία λειτουργικής πυκνότητας (density functional theory).

## A. Θεωρητικό μέρος

## A.1. Μαγνητικά νανοσωματίδια

Ένα μεγάλο πεδίο έρευνας για τα νανοϋλικά είναι αυτό της σύνθεσης μαγνητικών νανοσωματιδίων για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως κατάλυση, μεταφορά θεραπευτικών ουσιών, μαγνητική απεικόνιση συντονισμού, αποθήκευση δεδομένων και περιβαλλοντική αποκατάσταση. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια είναι οι 0D σφαιρικές δομές διαμέτρου μικρότερη από 100 nm που παράγονται από μέταλλα ή οξειδία των μετάλλων και έχουν την ιδιαίτερη ικανότητα να ανταποκρίνονται σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η οντότητα των μαγνητικών νανοσωματιδίων περιγράφεται συνήθως ως δύο ξεχωριστά μέρη, τον μαγνητικό πυρήνα (core) και το περίβλημα (shell). Ο πυρήνας των νανοσωματιδίων, που καθορίζει το σύνολο των φυσικών ιδιοτήτων τους, απαρτίζεται από ένα μέταλλο (συνήθως κοβάλτιο, νικέλιο, σίδηρο, χρυσό και μαγγάνιο), από κράμα μετάλλων (λευκόχρυσο-σίδηρο, σαμάριο-κοβάλτιο και σίδηρος-κοβάλτιο) ή από οξειδία αυτών ενώ το περίβλημα τους, δηλαδή η επιφάνεια, αποτελεί το προστατευτικό τους κάλυμμα. Ο ρόλος του περιβλήματος είναι εξίσου καθοριστικός για τις ιδιότητες του νανοϋλικού και ταυτόχρονα μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην σύνθεση των νανοσωματιδίων, καθώς η σταθερότητα και η λειτουργικότητα τους επιτυγχάνεται μέσω του χειρισμού του περιβλήματος.



Σχήμα A.1: Σχηματική απεικόνιση της δομής μαγνητικών νανοσωματιδίων.<sup>33</sup>

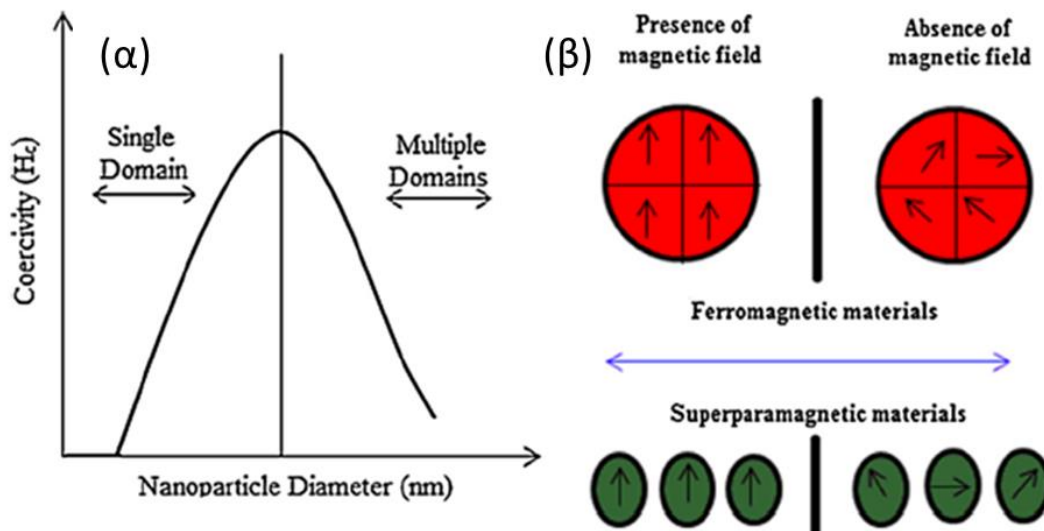
Μαγνητικά νανοσωματίδια παράγονται σε διαφορετικές φάσεις και συνδυασμούς όπως για παράδειγμα μεταλλικά νανοσωματίδια (σίδηρου, κοβαλτίου, νικελίου), νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων και νανοσωματίδια από κράματα μετάλλων (π.χ. σίδηρος-λευκόχρυσος ή κοβάλτιο-λευκόχρυσος, κ.ά.). Επιπλέον, διάφορες

στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί για την επιφανειακή τροποποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων κάνοντας χρήση άλλες φορές οργανικών και άλλες ανόργανων δομών, όπως συνοπτικά φαίνεται στο Σχήμα Α.1. Οι μέθοδοι σύνθεσης που έχουν μελετηθεί μπορούν να χωριστούν σε τρεις προσεγγίσεις: αέριας, υγρής, και στερεής φάσης. Σε ερευνητική κλίμακα, οι μέθοδοι στην πλειονότητα τους, αφορούν σε προσεγγίσεις υγρής χημείας, εξαιτίας της ευελιξίας τους ως προς την προσαρμογή χαρακτηριστικών καίριας σημασίας όπως σύσταση, μέγεθος, σχήμα και κρυσταλλικότητα. Παράμετροι κοινούς σε όλες τις μεθόδους, όπως είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, η αναλογία αντιδρώντων και το περιβάλλον της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα επιδραστικοί στα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων και κατ' επέκταση στις ιδιότητες τους. Η μοναδική ιδιότητα του μαγνητισμού είναι απόλυτα εξαρτημένη από το μέγεθος και το σχήμα του μαγνητικού πυρήνα.

#### A.1.1. Υπερπαραμαγνητισμός

Στις περισσότερες εφαρμογές, η απόδοση των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους τους και ειδικότερα όταν το μέγεθος τους είναι μικρότερο από μία κρίσιμη τιμή τότε και οι ιδιότητες τους εξαρτώνται ισχυρά από αυτό. Στην μακροκλίμακα, οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών (σιδηρομαγνητισμός, παραμαγνητισμός, κ.λπ.) προέρχονται από την κατανομή των μαγνητικών ροπών σε διάφορες περιοχές της δομής τους. Ο περιορισμός, που επιβάλλεται για την δημιουργία νανοσωματιδίων, έχει ως συνέπεια την παρεμπόδιση δημιουργίας διαφόρων μαγνητικών περιοχών. Έτσι, τα νανοσωματίδια αποτελούνται από μία μοναδική μαγνητική περιοχή, που λειτουργεί ως μία «υπέρ»-ροπή, παρουσιάζοντας υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά και εξαιρετικά υψηλή μαγνητική ευαισθησία. Συνεπώς, τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια ανταποκρίνονται ταχύτατα υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου ακόμα και μικρής ισχύος και σε θερμοκρασία δωματίου ενώ εμφανίζουν αμελητέα μαγνητική αντίσταση και μαγνητική υστέρηση. Έτσι, ο σχηματισμός μαγνητικών υλικών στην νανοκλίμακα επάγει ακόμα ένα μοναδικό φαινόμενο, τον υπερπαραμαγνητισμό, που χαρακτηρίζει αποκλειστικά τα νανοϋλικά αφού δεν απαντάται στα μακροσκοπικά υλικά.<sup>34</sup>



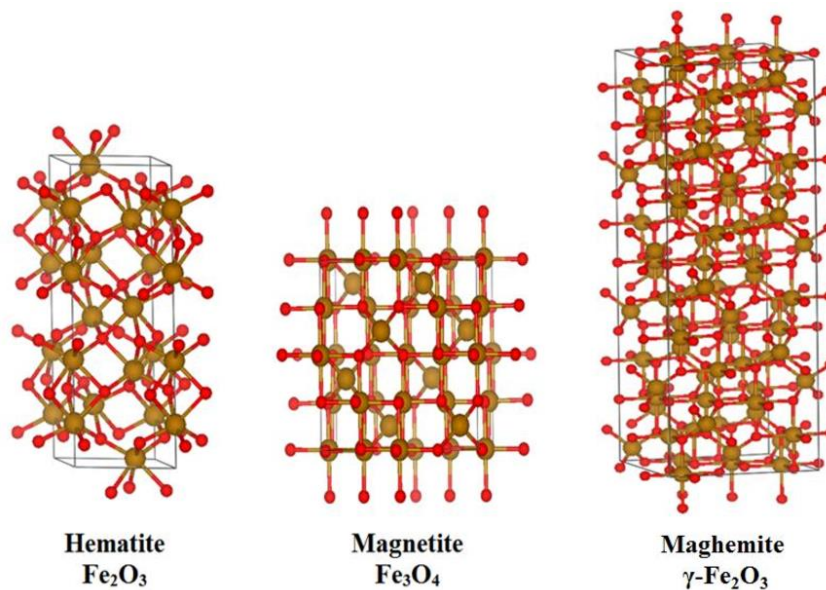


Σχήμα A.2: (α) Διάγραμμα μαγνητικής αντίστασης συναρτήσει της διαμέτρου των νανοσωματιδίων και (β) σύγκριση υλικών με πολλαπλές και μονές περιοχές μαγνητικών ροπών.<sup>35</sup>

#### A.1.2. Νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου

##### α) Δομή

Τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των μαγνητικών νανοϋλικών και είναι νανοδομές που χαίρουν μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος λόγω του πολυμορφισμού των οξειδίων του σιδήρου. Από τις γνωστές φάσεις του οξειδίου του σιδήρου, ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και ο μαγκεμίτης ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρες και δημοφιλής σε τεχνολογικές και ιατρικές εφαρμογές. Η σταθερότερη από τις τρεις φάσεις οξειδίου του σιδήρου, ο αιματίτης, είναι ημιαγωγός τύπου-n και σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής και την υψηλή αντίσταση στη διάβρωση είναι ιδανικό για εφαρμογές όπως κατάλυση, ανίχνευση αερίων κ.ά. Από την άλλη μεριά, ο μαγνητίτης αποτελεί μία πολύ ιδιαίτερη φάση οξειδίου του σιδήρου διότι το εδροκεντρομένο κυβικό σύστημα, στο οποίο κρυσταλλώνεται, αποτελείται τόσο από δισθενή όσο και από τρισθενή σίδηρο ( $\text{Fe}_{II}/\text{Fe}_{III} = 1/2$ ) και χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός τύπου-n και τύπου-p έχοντας ταυτόχρονα πολύ μικρή αντίσταση (ενεργειακό χάσμα = 0,1eV). Τέλος, η δομή του μαγκεμίτη είναι επίσης κυβική, αποτελείται όμως μόνο από τρισθενή άτομα σιδήρου και ως εκ τούτου ο μαγκεμίτης θα μπορούσε να θεωρηθεί ως πλήρως οξειδωμένος μαγνητίτης και ημιαγωγός τύπου-n.<sup>36</sup>



Σχήμα Α.3: Οι κρυσταλλικές δομές των φάσεων οξειδίου του σιδήρου. Από αριστερά προς τα δεξιά: αιματίτης (hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), μαγνητίτης (magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) και μαγκεμίτης (maghemite, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>37</sup>

#### β) Ιδιότητες

Όσον αφορά στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, είναι στενά συνδεδεμένες με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους. Το μέγεθος, το σχήμα και η σύσταση του πυρήνα και της επιφάνειας είναι αυτά που καθορίζουν τις ιδιότητες τους. Εκτός από εκθετικά αυξημένη ειδική επιφάνεια και τα κβαντικά φαινόμενα που παρατηρούνται σε όλα τα νανοϋλικά, τα μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου που έχουν διάμετρο μικρότερη από 20 nm, συνήθως νανοσωματίδια μαγνητίτη και μαγκεμίτη, εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά. Τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου είναι πολύ ελκυστικά για πλήθος βιοϊατρικών, περιβαλλοντικών και καταλυτικών εφαρμογών.<sup>38-40</sup>

#### γ) Σύνθεση

Πληθώρα μεθόδων σύνθεσης έχουν διερευνηθεί για την παραγωγή μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου. Αναφορικά, κάποιες από αυτές είναι η χημική εναπόθεση ατμών<sup>41</sup>, υδροθερμική-διαλυτοθερμική<sup>42,43</sup>, θερμική διάσπαση<sup>44</sup>, συγκαταβύθιση<sup>45</sup>, λύματος-πηκτής<sup>46</sup>, πολυολών<sup>47</sup>, υποβοηθούμενη από μικροκύματα ή υπερήχους<sup>48,49</sup>, πυρόλυση ψεκασμού φλόγας<sup>50</sup> και αρκετές μέθοδοι βιοσύνθεσης<sup>51,52</sup>. Στη συνέχεια, αναλύονται μερικές από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σύνθεσης.

#### Συγκαταβύθιση

Η πιο συμβατική μέθοδος σύνθεσης μαγνητικών νανοδομών οξειδίου του σιδήρου είναι η συγκαταβύθιση. Η μέθοδος περιλαμβάνει μίγμα τρισθενών και δισθενών ιόντων σιδήρου με μοριακή αναλογία 1:2, ο μηχανισμός της αντίδρασης φαίνεται στην εξίσωση χ και συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου ή υψηλότερη και σε pH μικρότερο από 11 ώστε να επιτευχθεί η πυρήνωση του Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Η συγκαταβύθιση, που πραγματοποιείται σε υδατικό διάλυμα, χαρακτηρίζεται από απλότητα και υψηλή απόδοση. Αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην προσθήκη λειτουργικών επιφανειοδραστικών ενώσεων κατά την διάρκεια της αντίδρασης προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες τους και ακόμα, να ξεπεραστούν μειονεκτήματα όπως η ευρεία κατανομή μεγέθους των παραγόμενων νανοδομών και το ισχυρό βασικό περιβάλλον που απαιτείται για την αντίδραση.<sup>53</sup>

#### Θερμική διάσπαση

Σε αντίθεση με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, η θερμική διάσπαση πρόδρομων ενώσεων σιδήρου σε υψηλές θερμοκρασίες διασφαλίζει την ανάπτυξη μονοδιάσπαρτων νανοσωματιδίων, υψηλής κρυσταλλικότητας και στενής κατανομής μεγέθους. Πρόδρομες ενώσεις σιδήρου, όπως καρβονύλιο (Fe(CO)<sub>5</sub>), οξικός εστέρας (Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) και σύμπλοκα Fe με ακετυλακετόνης (Fe(acac)<sub>2</sub> ή Fe(acac)<sub>3</sub>) αναμιγνύονται με οργανικούς διαλύτες προκειμένου να ελεγχθεί η ανάπτυξη των πυρήνων και να αποφευχθούν περίπλοκες αντιδράσεις υδρόλυσης. Για την δημιουργία μονοδιάσπαρτων νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται επιπλέον οργανικά μόρια όπως ολεϊκό οξύ, 1-οκταδεκένιο, 1-τετραδεκένιο και ολεϋλαμίνη που προστίθενται στο μίγμα της αντίδρασης και λειτουργούν ως σταθεροποιητές. Οι σταθεροποιητές δρουν αναστέλλοντας την υπερβολική ανάπτυξη των πυρήνων και εμποδίζοντας την συσσωμάτωσή τους. Έτσι προωθείται η ανάπτυξη νανοκρυστάλλων και σχηματισμός μικρών σφαιρικών νανοδομών, με περιορισμένη κατανομή μεγέθους. Επιπλέον, η χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας (αζώτου ή αργού) κατά την διάρκεια της αντίδρασης θερμικής διάσπασης βοηθάει να αποφευχθεί περαιτέρω οξείδωση των πυρήνων και κατ' επέκταση στον απόλυτο έλεγχο του μεγέθους και της μορφολογίας των νανοσωματιδίων.

Αξιοσημείωτες είναι οι αναφορές που έχουν γίνει για την σύνθεση νανοδομών οξειδίου του σιδήρου μέσω θερμικής διάσπασης οργανικών ή μη-οργανικών πρόδρομων ενώσεων με μοναδικό αντιδρών την ολεϋλαμίνη, η οποία λειτουργεί ως τετραπλός παράγοντας. Αρχικά, το σημείο βρασμού της ολεϋλαμίνης στους 350°C επιτρέπει την συμμετοχή της ως διαλύτης σε συνθήκες ισχυρής θέρμανσης όταν χρειάζεται. Επιπλέον η ολεϋλαμίνη, που σε συνθήκες δωματίου είναι σε υγρή κατάσταση, δρα ως επιφανειοδραστική ουσία για την δημιουργία πυρήνων ενώ ταυτόχρονα η παρουσία της δημιουργεί ήπιο αναγωγικό περιβάλλον ικανό να σχηματίσει οξείδια ακόμα και στις περιπτώσεις που δεν υπάρχει παρουσία κάποιου άλλου αναγωγικού μέσου. Στην πολυχρηστικότητα της ολεϋλαμίνης προστίθεται και το γεγονός ότι τα μόρια της ουσίας που καλύπτουν την επιφάνεια των νανοδομών δρουν και ως σταθεροποιητές.<sup>54,55</sup>

#### *Μέθοδος πολυόλης*

Η μέθοδος της πολυόλης συμπεριλαμβάνει την αντίδραση αναγωγής πρόδρομων ενώσεων σιδήρου με τη χρήση πολυολών. Πολυόλες ονομάζονται οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από πολλαπλά υδροξύλια και στις αντιδράσεις σχηματισμού νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου εκτός από αναγωγικοί παράγοντες διαδραματίζουν τον ρόλο διαλύτη υψηλού σημείου ζέσεως και επιφανειοδραστικής ουσίας. Ένας μεγάλος αριθμός πολυολών έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη και μαγκεμίτη ανάμεσα τους η αιθυλενογλυκόλη, δι-, τρι-, και τέτρα-αιθυλενογλυκόλη. Η επιλογή της πολυόλης, η παρουσία επιπλέον ισχυρού αναγωγικού μέσου και η πρόδρομη ένωση καθορίζουν το είδος μαγνητικών νανοδομών που θα σχηματιστούν. Εξαιτίας της ύπαρξης μεγάλου αριθμού υδροξυλίων στην επιφάνεια των παραγόμενων νανοσωματιδίων, η διασπορά τους στο νερό και άλλους πολικούς διαλύτες είναι εύκολη χωρίς περαιτέρω τροποποίηση. Ωστόσο, υπάρχει η ευελιξία χρήσης μίγματος επιφανειοδραστικών ουσιών για την προσαρμογή των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

#### *Υποβοηθούμενη από μικροκύματα*

Εδώ και μερικά χρόνια, οι ερευνητές καταβάλουν προσπάθειες ώστε να εκμεταλλευτούν τα πλεονεκτήματα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας για τη σύνθεση νανοϋλικών. Η διέγερση των μορίων υπό την επίδραση ακτινοβολίας μικροκυμάτων προκαλεί ανάπτυξη έντονης θέρμανσης. Ως εκ τούτου, η στιγμιαία θέρμανση απευθείας στον πυρήνα της αντίδρασης μειώνει δραματικά τον χρόνο και το κόστος της διαδικασίας σε σύγκριση με τις κλασικές τεχνικές. Σε πολλές εργασίες

έχει καταγραφεί η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου με χρήση μικροκυμάτων σε χαμηλή θερμοκρασία, λίγο χρόνο ακόμα και σε μεγάλη κλίμακα. Μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου παράγονται από πρόδρομες ενώσεις σιδήρου σε πολικούς ή οργανικούς διαλύτες ενώ στο μίγμα της αντίδρασης μπορούν να προστεθούν ενώσεις για την βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Η πιο ενδιαφέρουσα περίπτωση αυτής της κατηγορίας είναι η σύνθεση υδατοδιαλυτών και βιοσυμβατών νανοσωματιδίων μαγνητίτη και μαγκεμίτη.

#### *Βιο-σύνθεση*

Η ανάγκη για εύρεση αποτελεσματικών και ευέλικτων μεθόδων παρασκευή νανοσωματιδίων με μικρότερο κόστος για το περιβάλλον οδήγησε στην ανάπτυξη μεθόδων βιο-σύνθεσης. Η αξιοποίηση μικροβίων (βακτήρια, μύκητες, άλγη, ιοί, κ.ά.), πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών με οξειδωαναγωγικές ιδιότητες έχουν την ικανότητα να ανάγουν άλατα σιδήρου (χλωριούχος σίδηρος (II)) σχηματίζοντας νανοδομές μαγνητίτη και μαγκεμίτη. Παράμετροι όπως το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος και η συγκέντρωση αντιδραστηρίων είναι υπεύθυνες για την δημιουργία διαφορετικών νανοδομών ακόμα και νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν από αντιδράσεις βιο-σύνθεσης έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα να είναι περισσότερο βιοσυμβατά και λιγότερο τοξικά σε σύγκριση με αυτά που παράγονται από τις συμβατικές μεθόδους. Ως εκ τούτου, είναι ιδανικά για εφαρμογές στην ιατρική για θεραπεία καρκίνου, μεταφορά φαρμάκων, αντιβακτηριακή δράση, στην κατάλυση και στις περιβαλλοντικές επιστήμες.<sup>56</sup>

#### δ) Επιφανειακή τροποποίηση-Λειτουργικότητα

Η επιφανειακή μορφολογία των παραγόμενων νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου καθορίζεται αρχικά από την διαδικασία της σύνθεσης και είναι υπεύθυνη για πλήθος ιδιοτήτων. Διαφορετικές προσεγγίσεις είναι ικανές να παράγουν νανοσωματίδια σταθερά ή μη, διαλυτά σε πολικούς ή μη πολικούς διαλύτες, μονοδιάσπαρτα ή πολυδιάσπαρτα, τοξικά ή μη. Παράλληλα, σε αρκετές περιπτώσεις, η επιφάνεια και η δομή των νανοσωματιδίων είναι πιθανό να επηρεαστούν από τον χρόνο ή το περιβάλλον. Ειδικότερα, τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια μαγνητίτη και μαγκεμίτη, που κατασκευάζονται σε πάρα πολύ μικρό μέγεθος (διάμετρος <20 nm), θεωρούνται εξαιρετικά ασταθή διότι τείνουν να συσσωματώνονται προκειμένου να μειώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια. Επιπλέον, λόγω της χημικής δραστηρότητας είναι πιθανό να οξειδωθούν με την έκθεση τους στον αέρα. Η αλλαγή της δομής και η

απώλεια της διασποράς είναι καταστρεπτικές για τις μαγνητικές τους ιδιότητες και αποτρεπτικές για την χρήση τους σε εφαρμογές βιοϊατρικής, τεχνολογίας ή περιβάλλοντος. Ως εκ τούτου, είναι μείζονος σημασίας να αναπτυχθούν τεχνικές επιφανειακής τροποποίησης προκειμένου να σταθεροποιηθεί η επιφάνεια και κατ' επέκταση να προστατευτούν/ενισχυθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες, να εξατομικευτεί η λειτουργικότητα της επιφάνειας και να βελτιωθεί η διασπορά τους. Η σταθεροποίηση και η προστασία των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου επιτυγχάνεται σε κάποιες περιπτώσεις κατά την σύνθεση των νανοσωματιδίων και άλλοτε με περαιτέρω τροποποίηση. Τον ρόλο του σταθεροποιητή μέσω επικάλυψης έχουν είτε ανόργανα υλικά είτε οργανικές ενώσεις.

Η πρώτη προσέγγιση που αφορά στην προστασία των νανοσωματιδίων από ανόργανα υλικά συμπεριλαμβάνει την χρήση άνθρακα, οξειδίου του πυριτίου και μέταλλα ή μεταλλικά οξείδια.<sup>57-60</sup> Τα ανόργανα υλικά επικάλυψης διαθέτουν σημαντικές ιδιότητες, όπως μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων και ισχυρή οπτική απορρόφηση, φωτοφωταύγεια ή μαγνητική ροπή. Αυτού του είδους οι επικαλύψεις όχι μόνο παρέχουν σταθερότητα στα νανοσωματίδια αλλά βελτιστοποιούν τις ιδιότητες τους ώστε να είναι περισσότερο αποδοτικά σε τεχνολογικές και καταλυτικές εφαρμογές.<sup>61</sup>

Από την άλλη πλευρά, είναι πολλές οι εργασίες όπου αναφέρεται η χρήση οργανικών ενώσεων για την σταθεροποίηση νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου. Αυτές οι οργανικές ενώσεις είναι επιφανειοδραστικές ουσίες, συνθετικά ή φυσικά πολυμερή και τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον κινείται και προς μεθόδους τροποποίησης με βιολογικά μόρια. Αρκετές φορές οι επιφανειοδραστικές ενώσεις, κάποια πολυμερή και βιομόρια συμμετέχουν στην διαδικασία σύνθεσης των νανοϋλικών (in situ) προκειμένου να αποφευχθεί η συσσωμάτωση, ωστόσο οι περισσότερες αναφορές περιγράφουν την τροποποίηση των νανοσωματιδίων αφότου έχουν παρασκευαστεί. Η ολεϋλαμίνη, το ολεϊκό οξύ, το στεατικό οξύ και από τα πολυμερή η (πολυ)αιθυλενογλυκόλη, η (πολυ)βινυλική αλκοόλη και το (πολυ)γαλακτικό οξύ είναι μερικές από τις πιο γνωστές οργανικές ενώσεις που σταθεροποιούν επιτυχώς τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου δημιουργώντας ηλεκτροστατική ή στερική απόθεση. Τα οργανικά μόρια είτε προσδένονται χημικά στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων είτε προσροφώνται φυσικά σχηματίζοντας άλλες φορές ένα και άλλες φορές δύο στρώματα για την κάλυψη των πυρήνων.

Όσον αφορά την χρήση βιολογικών μορίων, η οποία συναντάται όλο και πιο συχνά τα τελευταία χρόνια, έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματική ως προς την προστασία των νανοσωματιδίων από την συσσωμάτωση και την οξείδωση και ταυτόχρονα πιο φιλική προς το περιβάλλον. Όμως, ο ρόλος των βιομορίων, τα οποία μπορεί να είναι ένζυμα, πρωτεΐνες, αντισώματα, βιοτίνη, αβιδίνη και πολυπεπτίδια, δεν περιορίζεται σε αυτά. Τα βιολογικά μόρια στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων διατηρούν την βιοσυμβατότητα, την υδατοδιαλυτότητα και τις άλλες ιδιότητες τους, αποδίδοντας τις ταυτόχρονα και στα νανοσωματίδια. Κατά αυτό τον τρόπο, τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου που σταθεροποιούνται επιφανειακά από βιολογικά μόρια, αποκτούν λειτουργικότητα και εξατομικευμένες ιδιότητες για βιολογικές εφαρμογές όπως διαχωρισμός, σε ανιχνευτές και αισθητήρες, στοχευμένη μεταφορά, κ.ά.<sup>62</sup>

Τα παραγόμενα μαγνητικά νανοσωματίδια χαρακτηρίζονται από λειτουργικότητα, η οποία εξαρτάται από την χημική σύσταση της επιφάνειας, και είναι αυτή που καθορίζει την κολλοειδή διασπορά και την δραστηριότητα των νανοσωματιδίων. Και οι δύο παράμετροι είναι εξίσου σημαντικοί διότι συνδέονται με την δυνατότητα χειρισμού και την χρήση των νανοσωματιδίων. Κατά συνέπεια, ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης ή σταθεροποίησης και πιο συγκεκριμένα, τις χημικές ενώσεις ή μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί, τα νανοσωματίδια μπορεί να εμφανίσουν οργανόφιλη, υδρόφιλη ή αμφίφιλη συμπεριφορά. Γενικά, για την οργανόφιλη διασπορά των νανοσωματιδίων οφείλονται συνήθως υδρόφοβα μόρια όπως λιπαρά οξέα και αλκυλοφαινόλες. Σε αντιστοιχία, η υδρόφιλη διασπορά πραγματοποιείται όταν η επιφάνεια έχει τροποποιηθεί από υδρόφιλες ενώσεις, για παράδειγμα πολυόλη και αμμωνιακά άλατα. Για την αμφίφιλη συμπεριφορά απαιτείται η ταυτόχρονη παρουσία υδρόφοβων και υδρόφιλων ομάδων τροποποίησης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα να σχηματίζουν διασπορές τόσο σε οργανικούς όσο και σε πολικούς διαλύτες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η έννοια της κολλοειδούς διασποράς (colloidal dispersion) δεν θα πρέπει να συγχέεται με αυτή του διαλύματος (solution), καθώς τα νανοσωματίδια διαλυτοποιούνται ομοιογενώς στο υγρή φάση του διαλύτη παραμένοντας όμως μη αναμίξιμα.<sup>33</sup>

Για τα νανοσωματίδια μαγνητίτη και μαγκεμίτη, που βρίσκουν κατά κύριο λόγο εφαρμογή στην βιοϊατρική και στο περιβάλλον, τα κοινά χαρακτηριστικά λειτουργικότητας που απαιτούνται είναι ο σχηματισμός κολλοειδούς διασποράς και η σταθερότητα σε υδατικά διαλύματα διότι αφενός τα βιολογικά συστήματα βασίζονται

στο νερό και αφετέρου ο σχηματισμός μεγάλων συσσωματωμάτων δημιουργεί προβλήματα στην απόδοση και στην απομάκρυνση τους.<sup>63-65</sup> Στη συνέχεια, αναπτύσσονται οι επικρατέστερες προσεγγίσεις για την παρασκευή υδρόφιλων νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου.

ε) Υδρόφιλα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου

Συνήθως, τα νανοσωματίδια που παράγονται για εφαρμογές στην βιοϊατρική αποκτούν υδρόφιλη επιφάνεια ήδη από το στάδιο της σύνθεσης με συμμετοχή των αντίστοιχων ενώσεων. Οι υδρόφιλες ενώσεις, που διακοσμούν την επιφάνεια των νανοσωματιδίων με υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες και σπανιότερα αμινομάδες, δύναται να έχουν πολυλειτουργικό ρόλο στη σύνθεση και στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων.

Με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, κατασκευάζονται από τον Li και τους συνεργάτες του,<sup>66</sup> βιοσυμβατά και υδατοδιαλυτά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου. Το πολύ(μεθακρυλικό) οξύ που τροποποιήθηκε με υδροθειομάδες, συμμετείχε στην σύνθεση των νανοσωματιδίων τόσο ως περιοριστικός παράγοντας όσο και ως σταθεροποιητής σε υδατικά διαλύματα. Τα τελικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν πολύ μικρό μέγεθος (<4 nm) και πολύ στενή κατανομή μεγέθους ενώ χρησιμοποιήθηκαν σε *in vitro* και *in vivo* εφαρμογές απεικόνισης μαγνητικού συντονισμού ως σκιαγραφικοί παράγοντες με εξαιρετικά αποτελέσματα.

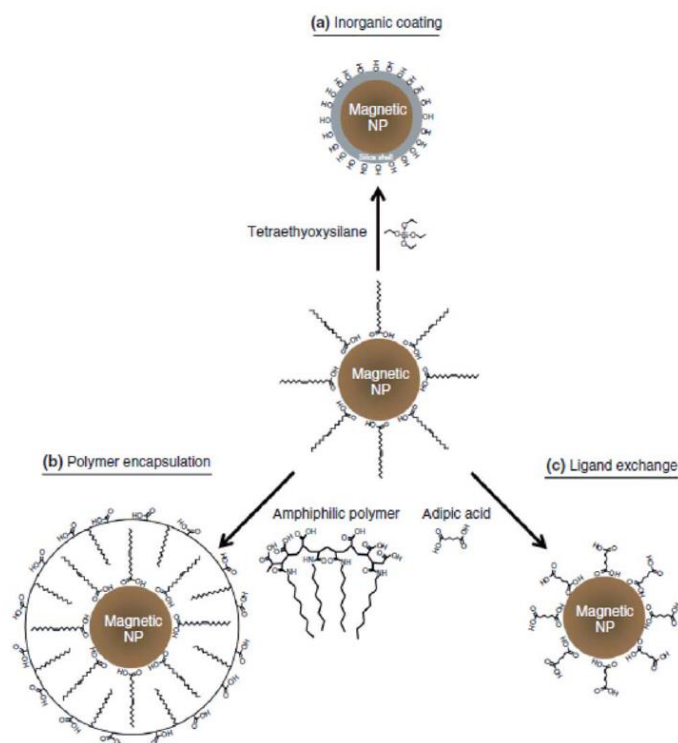
Συχνά, υψηλής ποιότητας μαγνητικά νανοσωματίδια μαγκεμίτη με υδρόφιλη συμπεριφορά κατασκευάζονται με τη μέθοδο της πολυόλης. Όπως προαναφέρθηκε, η συγκεκριμένη μέθοδος ενδείκνυται για τον σχηματισμό υδρόφιλων νανοσωματιδίων χωρίς περαιτέρω τροποποίηση. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα χρήσης τριαιθυλενογλυκόλης, που έχει τριπλό ρόλο στη σύνθεση των νανοσωματιδίων από οργανομεταλλική πρόδρομη ένωση. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν από αυτή τη σύνθεση είναι μονοδιάσπαρτα, έχουν μέγεθος μικρότερο από 10 nm, είναι σταθερά σε υδατικά διαλύματα με φυσικό pH και *in vitro* μελέτες έδειξαν ότι έχουν μεγάλη απόδοση σε απεικονιστικές διαγνωστικές μεθόδους.<sup>67</sup> Επιπλέον, κάποιες πολυόλες είναι ικανές να συμμετέχουν και σε συνθετικές πορείες μαγνητικών νανοσωματιδίων μέσω θερμικής διάσπασης όπου διεκπεραιώνουν το ρόλο της υδρόφιλης τροποποίησης αλλά ταυτόχρονα λειτουργούν και ως διαλύτες υψηλού σημείου βρασμού. Η τριαιθυλενογλυκόλη είναι ένα τέτοιο παράδειγμα πολυόλης που έχει καταγραφεί για τον σχηματισμό υδρόφιλων και σταθερών μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του



σιδήρου.<sup>68</sup> Από την θερμική διάσπαση της οργανομεταλλικής πρόδρομης ένωσης λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (~280° C) παρουσία της τριαιθυλενογλυκόλης παράγονται νανοσωματίδια με διάμετρο ~25 nm με καλή διασπορά σε νερό.

Η υδροθερμική μέθοδος είναι μία απλή χημική τεχνική για την παραγωγή νανοσωματιδίων σε μεγάλη κλίμακα. Ο Hui και οι συνεργάτες του,<sup>69</sup> αναφέρουν την δημιουργία υδρόφιλων νανοσωματιδίων μαγνητίτη υψηλής σταθερότητας μέσω της χρήσης κιτρικού οξέος κατά την διάρκεια της υδροθερμικής αντίδρασης. Κάθε κιτρικό ιόν που καλύπτει την επιφάνεια των νανοσωματιδίων μαγνητίτη αποτελείται από τρεις καρβοξυλικές ομάδες με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αποθωτηκές δυνάμεις μεταξύ τους. Το φαινόμενο εντείνεται ιδιαίτερα όταν στο υδατικό διάλυμα των νανοσωματιδίων προστίθεται οξειδωτικό μέσο (νιτρικό νάτριο) που αυξάνει την ιοντική ισχύ και έτσι τα νανοσωματίδια μαγνητίτη μένουν διεσπαρμένα σε νερό αρκετές εβδομάδες. Επίσης, η αποτελεσματικότητα των κιτρικών ιόντων ως προς την διασπορά και την σταθερότητα των νανοσωματιδίων σε υδατικά διαλύματα έχει μελετηθεί και για άλλες συνθετικές μεθόδους. Ένα σημαντικό παράδειγμα αποτελεί η απλή και «πράσινη» σύνθεση μηχανικής άλεσης για την παραγωγή βιοσυμβατών νανοσωματιδίων που περιβάλλονται από κιτρικά ιόντα και χαρακτηρίζονται από υδροφιλικότητα και σταθερότητα σε υδατικά διαλύματα για φυσικές τιμές pH.<sup>70</sup>

Από την άλλη μεριά, υψηλής ποιότητας νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου με εξαιρετικά μικρή διάμετρο και στενή κατανομή μεγέθους προέρχονται από μεθόδους σύνθεσης που απαιτούν οργανικό περιβάλλον με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να χαρακτηρίζονται από υδρόφοβη επιφάνεια. Και σε αυτή την περίπτωση, τα νανοσωματίδια είναι δυνατόν να αποκτήσουν υδρόφιλη λειτουργικότητα προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε βιολογικές εφαρμογές. Η προσθήκη υδρόφιλων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους και να μετατρέψει τα υδρόφοβα νανοσωματίδια σε σταθερές κolloειδής διασπορές στα υδατικά βιολογικά μέσα.<sup>71</sup>



Σχήμα A.4: Συνοπτική σχηματική απεικόνιση των μεθόδων μετατροπής των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου από υδρόφοβα σε υδρόφιλα. (a) Επικάλυψη από στρώμα ανόργανου υλικού (οξείδιο του πυριτίου), (b) προσθήκη αμφίφιλων πολυμερών ανάμεσα μεταξύ των υδρόφοβων επιφανειοδραστικών μορίων και (c) αντικατάσταση των υδρόφοβων επιφανειοδραστικών μορίων από υδρόφιλα.<sup>33</sup>

Ο πρώτος τρόπος μετατροπής προβλέπει την αντικατάσταση της υδρόφοβης επικάλυψης (π.χ. ολεϊκό οξύ) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων από συνδετικές ενώσεις, οι οποίες στο ένα άκρο τους περιέχουν ομάδες που προσδένονται στην επιφάνεια του μαγνητικού πυρήνα και η υπόλοιπη αλυσίδα τους αλληλοεπιδρά με υδατικά διαλύματα. Η μέθοδος της αντικατάστασης είναι ιδιαίτερα απλή και σε συνδυασμό με το εύρος των διαθέσιμων ενώσεων αντικατάστασης έχει αναδειχθεί ως η πιο δημοφιλής.<sup>72-75</sup> Το σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο κίνδυνος αντιστροφής της διαδικασίας αντικατάστασης που θα έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία συσσωματωμάτων και την εκ νέου «απ»-ενεργοποίηση της βιολογικής λειτουργικότητας των νανοσωματιδίων. Μία δεύτερη τακτική που παρακάμπτει το μειονέκτημα της αντικατάστασης έχει αναπτυχθεί για την μετατροπή υδρόφοβων νανοσωματιδίων σε υδρόφιλα. Αυτή η μέθοδος συμπεριλαμβάνει την προσθήκη μορίων μία αμφίφιλης πολυμερικής ένωσης που παρεμβάλλεται ανάμεσα στα υδρόφοβα μόρια στην επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων.<sup>76</sup> Τα πολυμερή που

χρησιμοποιούνται για αυτή την τροποποίηση αποτελούνται από ένα υδρόφοβο τμήμα (αλυσίδα υδρογονανθράκων), που παρεμβάλλεται και αλληλεπιδρά με τις αλκυλικές αλυσίδες στην επιφάνεια των υδρόφοβων νανοσωματιδίων (multivalency effect), και ένα υδρόφιλο τμήμα (π.χ. υδροξυλομάδες) που προσανατολίζεται στο εξωτερικό μέρος της επιφάνειας του τελικού νανοσωματιδίου. Η τελική δομή των τροποποιημένων νανοσωματιδίων είναι συμπαγής και οι κολλοειδής διασπορές που σχηματίζουν σε υδατικά διαλύματα είναι αρκετά σταθερές. Η τελευταία, και σπανιότερη, μέθοδος υδρόφιλης τροποποίησης αφορά στην ανάπτυξη υδρόφιλου περιβλήματος γύρω από τον πυρήνα του νανοσωματιδίου από ένα ανόργανο υλικό. Η τεχνική αυτή είναι παρόμοια με την μέθοδο σταθεροποίησης από ανόργανες επικαλύψεις που έχει αναλυθεί νωρίτερα όμως αυτή τη φορά εξετάζεται από την σκοπιά της λειτουργικότητας. Η υδρόφιλη επικάλυψη μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου πραγματοποιείται συνήθως από οξείδιο του πυριτίου<sup>77,78</sup> ή οξείδιο του αργιλίου<sup>79</sup>. Η εναπόθεση του ανόργανου στρώματος γίνεται με αντιδράσεις υδρόλυσης των πρόδρομων μορίων, για παράδειγμα αλκοξείδιο του πυριτίου και χλωριούχο αργίλιο, αντίστοιχα. Η μέθοδος της επικάλυψης από ανόργανο υλικό και μεν δημιουργεί βιοσυμβατά, υδρόφιλα νανοσωματίδια με μεγάλη δυναμική στις βιοϊατρικές εφαρμογές από την άλλη μεριά όμως το τελικό μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνεται αισθητά.

στ) Εφαρμογές

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου χαρακτηρίζονται από σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων νανοϋλικών και επιπλέον η ευελιξία που υπάρχει κατά την σύνθεση και την τροποποίηση της επιφάνειας τους κάνουν τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου ιδιαίτερα ελκυστικά. Εξαιτίας της απόκρισης τους σε εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις την εμφάνιση υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς παρέχουν την δυνατότητα ανάπτυξης τεχνολογιών αιχμής για την νανοϊατρική, το περιβάλλον και την κατάλυση.

*Νανοϊατρική*

Ειδικότερα στο πεδίο της νανοϊατρικής έχει παρουσιαστεί σημαντικό ενδιαφέρον προς την χρήση των νανοσωματιδίων μαγνημίτη και μαγνητίτη και οι εφαρμογές που έχουν αναπτυχθεί συνοψίζονται σε τρεις κατηγορίες: απεικόνιση, θεραπευτική αγωγή υπερθερμίας και κατευθυνόμενη μεταφορά θεραπευτικών ουσιών.<sup>80</sup>

Οι μοναδικές μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων επιτρέπουν τη χρήση τους σε μεθόδους απεικόνισης βιολογικών συστημάτων ως μέσα απεικόνισης. Μέχρι σήμερα, πολλές τεχνικές απεικόνισης έχουν χρησιμοποιηθεί στο πεδίο της βιοϊατρικής για την διάγνωση νόσων. Η πιο γνωστή διαγνωστική μέθοδος είναι η απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού (magnetic resonance imaging, MRI), όπου τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου χρησιμοποιούνται ως διπλοί σκιαγραφικοί παράγοντες (χρόνος μαγνητικής αποκατάστασης  $T_1$  και  $T_2$ ). Τις απεικονιστικές τεχνικές ενισχύει η δυνατότητα επισήμανσης των κυττάρων από ειδικά τροποποιημένα μαγνητικά νανοσωματίδια. Ανάλογα με την τροποποίησή τους, τα νανοσωματίδια στοχεύουν σε συγκεκριμένα κύτταρα, στα οποία είτε προσδένονται στην επιφάνεια είτε ενσωματώνονται μέσω ενδοκυττάρωσης.<sup>81,82</sup>

Ακόμα, τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου είναι εξαιρετικά χρήσιμα για την εφαρμογή της υπερθερμίας. Ο όρος υπερθερμία αναφέρεται στην τοπική αύξηση της θερμοκρασίας ( $41-46^{\circ}\text{C}$ ), προερχόμενη από την επίδραση κάποιου εξωτερικού παράγοντα (μαγνητικό πεδίο, ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, κ.λπ.) και αποτελεί σημαντικό όπλο στην νανοϊατρική επιστήμη, όπου χρησιμοποιείται για θεραπευτικούς σκοπούς εναντίον καρκινικών κυττάρων. Οι αλλαγές που προκαλεί η αύξηση της θερμοκρασίας στη φυσιολογία των θερμικά ευαίσθητων καρκινικών κυττάρων είναι ικανές να τα οδηγήσουν στον θάνατο ακόμα και μέσω νέκρωσης. Τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια κατευθύνονται επιλεκτικά στους καρκινικούς όγκους και μετατρέπουν το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο σε θερμότητα, με αποτέλεσμα τα καρκινικά κύτταρα υπόκεινται σε θερμικό σοκ και να ενεργοποιούνται ενδοκυτταρικοί και εξωκυτταρικοί μηχανισμοί αποδόμησης χωρίς να επηρεάζονται σημαντικά οι υγιείς ιστοί. Με την εφαρμογή υπερθερμίας στα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορεί να πραγματοποιηθεί και ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων είτε για την καταπολέμηση καρκινικών όγκων είτε άλλων ασθενειών. Έτσι, η εφαρμογή υπερθερμίας μέσω υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων είναι εξαιρετικά ελπιδοφόρα πολυλειτουργική και πολυθεραπευτική μέθοδος για την αντιμετώπιση του καρκίνου και άλλων ασθενειών.<sup>83</sup>

Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε συνοπτικά και προηγουμένως, τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου είναι χρήσιμα ως υποστρώματα στον σχηματισμό υβριδικών υπερδομών για την μεταφορά φαρμάκων και θεραπευτικών ουσιών. Εξαιτίας της τεράστιας ειδικής επιφάνειας και της ικανότητας χειρισμού της επιφάνειάς τους, τα νανοσωματίδια

συνδυάζονται με πληθώρα φαρμάκων, γονιδίων, πρωτεϊνών κ.ά. προκειμένου να παραχθούν νανοσυστήματα που δρουν στοχευμένα και παρακάμπτουν τις παρενέργειες των κλασσικών μεθόδων διάγνωσης και θεραπείας.<sup>84</sup> Είναι, επίσης, αξιοσημείωτο ότι τα εξαιρετικά μικρά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου είναι ικανά να ξεπεράσουν το εμπόδιο του αιματοεγκεφαλικού φραγμού (blood-brain barrier). Ο αιματοεγκεφαλικός φραγμός είναι ένα πολύπλοκο αγγειοποιημένο δίκτυο που αποτελεί τον προστατευτικό μηχανισμό για το νευρικό σύστημα του εγκεφάλου ελέγχοντας την είσοδο όλων των ουσιών στον εγκέφαλο. Νανοσωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 20 nm, όπως τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη και μαγνητίτη είναι ιδανικά για την επιλεκτική μεταφορά και χορήγηση φαρμακευτικών ουσιών για την διάγνωση και αντιμετώπιση χρόνιων νόσων όπως αυτή του Alzheimer.<sup>85,86</sup>

#### *Περιβάλλον-Κατάλυση*

Η ανθρώπινη δραστηριότητα, η βιομηχανία, η αυξημένη γεωργική και κτηνοτροφική παραγωγή έχει οδηγήσει στη μόλυνση των οικοσυστημάτων απειλώντας πολλές φορές διάφορα είδη ζωής. Τεράστιοι όγκοι τοξικών ουσιών καταλήγουν καθημερινά στον υδροφόρο ορίζοντα, στα υπόγεια ύδατα και στο έδαφος. Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία μέχρι σήμερα, τα μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου βρίσκουν πολύ σημαντική εφαρμογή στην δημιουργία και διατήρηση υγιών οικοσυστημάτων. Οι επιφανειακές ιδιότητες τους μπορούν να τροποποιηθούν σύμφωνα με τις εξατομικευμένες απαιτήσεις του κάθε συστήματος με αποτέλεσμα τα μεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου, τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη, μαγνητίτη ή αιματίτη με αποτέλεσμα να λειτουργούν ως καταλύτες σε αντιδράσεις αποδόμησης τοξικών ουσιών, όπως χρωστικές και φυτοφάρμακα (μπλε της βρωμοθυμόλης, ηλιανθίνη, μαλαθείο, χλωροπυριφός, τριχλωροφαινόλη, κ.ά.). Παράλληλα, εξαιτίας των μαγνητικών ιδιοτήτων, τα νανοσωματίδια είναι εξαιρετικά χρήσιμα για την δέσμευση και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (π.χ. εξασθενές χρώμιο), φωσφορικών ιόντων, αμμωνίας, κ.ά.<sup>87</sup>

## A.2. Νανοϋλικά άνθρακα

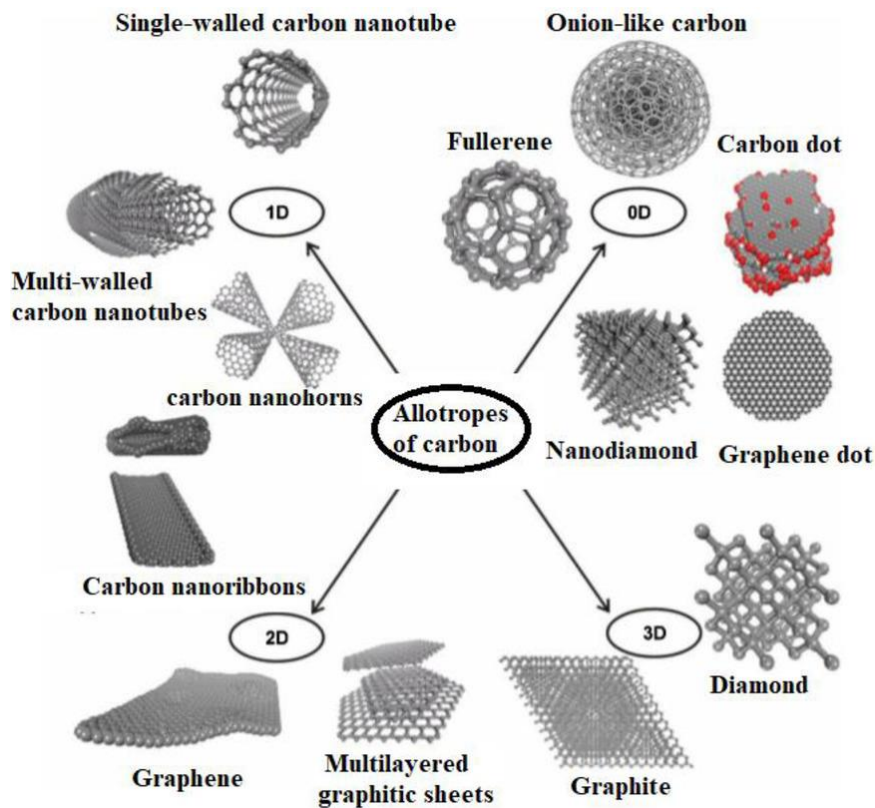
Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα χημικά στοιχεία στη γη, όπου βρίσκεται σε αφθονία, και από τα βασικότερα στοιχεία της χημείας. Η μοναδική ικανότητα των ατόμων άνθρακα να σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα σε διαφορετικές υβριδικές καταστάσεις ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) ή με μη-μεταλλικά στοιχεία καθιστά δυνατό το σχηματισμό αναρίθμητων οργανικών ενώσεων και δομών. Σε αυτό το χαρακτηριστικό του άνθρακα οφείλεται η εμφάνιση αλλοτροπικών μορφών όπως είναι ο άμορφος άνθρακας, το διαμάντι και ο γραφίτης. Παρόλο που οι δομές αυτές αποτελούνται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα, η διαφορά στους υβριδισμούς μεταξύ των δεσμών των ατόμων αποδίδουν ξεχωριστές ιδιότητες.

### A.2.1. Διαμάντι

Όταν τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στον άνθρακα μοιράζονται ισότιμα ( $sp^3$  υβριδισμός) έχουμε τον σχηματισμό του ισοτροπικά ισχυρού διαμαντιού. Στο διαμάντι κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τα γειτονικά του μέσω υβριδικών  $sp^3$  δεσμών σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες. Είναι διαφανές, αποτελεί το πιο σκληρό γνωστό υλικό στη φύση, είναι ηλεκτρικός μονωτής και έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα.

### A.2.2. Γραφίτης

Στον γραφίτη, τα τρία ηλεκτρόνια σθένους μοιράζονται ισότιμα με τα γειτονικά σε ένα επίπεδο ( $sp^2$  υβριδισμός) και το τέταρτο είναι απεντοπισμένο. Αυτός ο τύπος υβριδισμού σχηματίζει φυλλόμορφες δομές με ισχυρούς δεσμούς πάνω στο επίπεδο και ασθενείς έξω απ' αυτό. Ο γραφίτης είναι μαλακός (τα φύλλα ολισθαίνουν μεταξύ τους) και μαύρος, και αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή του άνθρακα αλλά και την πιο σταθερή δομή υπό κανονικές. Είναι χημικά αδρανές υλικό (δηλαδή δεν αντιδρά με χημικά αντιδραστήρια), καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, αδιαφανές και καλό υλικό για λίπανση.



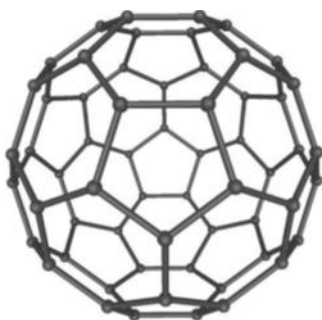
Σχήμα Α.5: Απεικόνιση των πιο γνωστών αλλοτροπικών δομών άνθρακα ταξινομημένες με κριτήριο την διαστατικότητα τους.<sup>88</sup>

Εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων του, ο άνθρακας έχει ερευνηθεί εκτενώς και στο πεδίο της νανοτεχνολογίας και έχει αποτελέσει σημαντικό παράγοντα στην ανάπτυξη της. Οι αλλοτροπικές δομές του άνθρακα στη νανοκλίμακα είναι από τις πρώτες και πιο δημοφιλείς νανοδομές που έχουν μελετηθεί και παρουσιάζουν συναρπαστικές ιδιότητες και αμέτρητες εφαρμογές. Τα φουλερένια, οι νανοτελείες, οι νανοδίσκοι, οι νανοσωλήνες, και το γραφένιο είναι κάποια από τα πιο ευρέως μελετημένα νανοϋλικά άνθρακα.

### A.2.3. Φουλερένια

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl και R. E. Smalley, που αργότερα τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας (1996) για αυτή τους την ανακάλυψη.<sup>89</sup> Τα φουλερένια είναι κλειστές συμπαγείς σφαιρικές δομές που αποτελούνται από συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων. Είναι τα μικρότερα σταθερά νανοϋλικά άνθρακα καθώς το μέγεθος τους ισορροπεί μεταξύ των μεγεθών που διαχωρίζουν τα μόρια από τα νανοϋλικά. Το πρώτο μόριο φουλερενίου που ανακαλύφθηκε είναι το φουλερένιο C<sub>60</sub>, το οποίο αποτελείται

από 60 άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα, ενωμένα με κοινές πλευρές και έχει διάμετρο περίπου 0,7 nm. Άλλες γνωστές δομές φουλερενίων είναι τα C<sub>20</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>82</sub> και C<sub>84</sub>.



Σχήμα A.6: Η δομή του C<sub>60</sub> – Buckminsterfullerene.

Η σύνθεση και απομόνωση των φουλερενίων αποτελεί δύσκολη εξίσωση για τους ερευνητές της χημείας, της φυσικής και τη επιστήμης των υλικών. Οι μέθοδοι σύνθεσης φουλερενίων που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα είναι η εξάχνωση ράβδων γραφίτη με εκκένωση τόξου ή ακτινοβολία πλάσματος σε υψηλή θερμοκρασία υπό ατμόσφαιρα ηλίου, πυρόλυση ναφθαλενίου και καύση αρωματικών ενώσεων άνθρακα, όπως για παράδειγμα το κορανοουλένιο και το δεκακυκλένιο. Τα φουλερένια είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες όπως για παράδειγμα το τολουόλιο, ιδιότητα εξαιρετικά χρήσιμη τόσο για τον διαχωρισμό τους όσο και για την εξερεύνηση της χημικής τους δραστηριότητας. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα και το κόστος παραγωγής των φουλερενίων αποτελεί το σημαντικότερο μειονέκτημα τους.

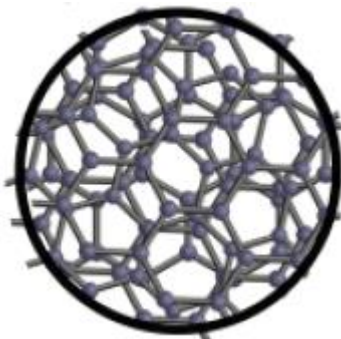
Εξαιτίας της φύσης τους, των φυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους, και της χημικής τους δραστηριότητας, τα φουλερένια έχουν απασχολήσει πολύ την ερευνητική κοινότητα από την στιγμή της ανακάλυψής τους.<sup>90</sup> Αξιοσημείωτη είναι η ικανότητα τους να εγκλωβίζουν στο εσωτερικό τους μόρια αερίων ή μέταλλα και έτσι είναι ιδανικές νανοδομές για εφαρμογές όπως φίλτρα καθαρισμού, φωτοβολταϊκά και ως φορείς στην βιοϊατρική.

#### A.2.4. Τελείες άνθρακα

Οι (νανο)τελείες άνθρακα (Carbon nanodots ή αλλιώς C-dots) είναι μια πρόσφατη προσθήκη στην οικογένεια των υλικών άνθρακα αφού ανακαλύφθηκαν τυχαία το 2004. Έχουν σχεδόν σφαιρικό σχήμα, το μέγεθος τους είναι μεταξύ 2 και 10 nm, έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και εντυπωσιακή διαλυτότητα στο νερό ή σε οργανικούς



διαλύτες. Η άμορφη γραφική δομή των C-dots σχηματίζεται κυρίως από  $sp^3$  υβριδισμούς και η πιο χαρακτηριστική τους ιδιότητα είναι η φωτοφωταύγεια, η οποία εξαρτάται τόσο από το μέγεθος τους όσο από το χημικό τους περιβάλλον.<sup>91</sup>

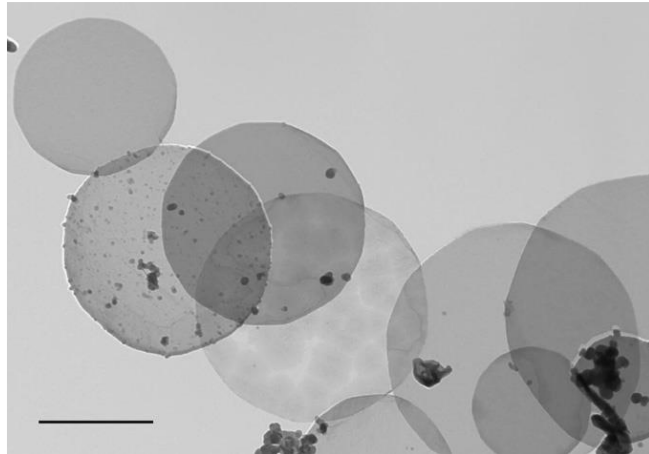


Σχήμα A.7: Σχηματική απεικόνιση της δομής των άμορφων τελειών άνθρακα. Οι μαύρες κουκίδες αναπαριστούν τα άτομα άνθρακα.<sup>92</sup>

Η σύνθεση των C-dots, μπορεί να επιτευχθεί με πάρα πολλές μεθόδους οι βασικότερες από τις οποίες είναι η εκτομή με λέιζερ, η εκκένωση τόξου, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η πυρόλυση με χρήση χημείας μικροκυμάτων, η θερμική οξείδωση, η ανάφλεξη και η χρήση υπερήχων.<sup>93-100</sup> Οι τελείες άνθρακα εμφανίζουν καλή διαλυτότητα, χαμηλή κυτταροτοξικότητα, εξαιρετική βιο-συμβατότητα, ικανότητα τροποποίησης και χημική λειτουργικότητα. Όλα τα παραπάνω τις καθιστούν ιδανικό υλικό για εφαρμογές όπως η βιο-απεικόνιση, η φωτοκατάλυση, μεταφορά φαρμάκων και γονιδίων, οπτο-ηλεκτρονικές συσκευές, νάνο-ανιχνευτές και αισθητήρες.<sup>101-108</sup>

#### A.2.5. Νανοδίσκοι

Οι νανοδίσκοι αποτελούν μία νέα δισδιάστατη αλλοτροπική δομή άνθρακα και περιγράφονται ως ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου δισκοειδούς μορφής πάνω στο άλλο. Μία πιο ακριβής περιγραφή της δομής τους αναφέρει ότι οι νανοδίσκοι εμφανίζουν έξι όμοια ζεύγη εδρών κατά μήκος της περιμέτρου, με πάχος που κυμαίνεται μεταξύ 5-70 nm (οι περισσότεροι έχουν πάχος 10-30 nm) και διάμετρο 500-4000 nm.<sup>109</sup>



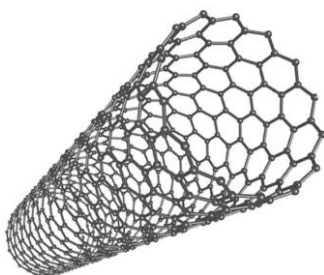
Σχήμα A.8: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης των νανοδίσκων άνθρακα (Bar = 1000 nm).

Οι νανοδίσκοι άνθρακα μέσω της λεγόμενης πυρολυτικής Kvaerner Carbon Black & H<sub>2</sub> (CB&H) διαδικασίας, η οποία προβλέπει την αποσύνθεση ενός υδρογονάνθρακα (συνήθως βαρύ πετρέλαιο) που βρίσκεται σε συνεχόμενη ροή, σε άνθρακα και σε υδρογόνο (H<sub>2</sub>) με τη βοήθεια βιομηχανικής κλίμακας τόξου-άνθρακα (plasma torch generator) σε θερμοκρασία περίπου 2000°C.<sup>110</sup> Από την διαδικασία CB&H, το προϊόν που προκύπτει αποτελείται κυρίως από νανοδίσκους σε ποσοστό περίπου 70%, αλλά και από άλλες δομές όπως νανο-κώνους άνθρακα (20%) και πολύ μικρό ποσοστό carbon black, ενώ η πιο σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο της δομής είναι η θερμοκρασία. Οι νανοδίσκοι, οι οποίοι θα μπορούσαν να θεωρηθούν νανοκώνοι με μηδενική γωνία κορυφής κώνου, αποτελούνται κυρίως από εξαγωνικό γραφιτικό δίκτυο καθώς και κάποιες ατέλειες (πεντάγωνα) που οφείλονται στην ποιότητα του υδρογονάνθρακα.<sup>111-114</sup>

Όλες όλες οι γραφενικές νανοδομές, έτσι και οι νανοδίσκοι προσελκύουν το ερευνητικό ενδιαφέρον για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών χάριν στην εξαιρετικά συμμετρική και μικρή δομή που παρουσιάζει γρήγορο ρυθμό ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων στα άκρα και στην βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή. Αναλυτικότερα, οι νανοδίσκοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιονανοτεχνολογία, στην νανοϊατρική για την μεταφορά φαρμάκων και στην νανοτεχνολογία ως υποστρώματα σε συστήματα αισθητήρων, ηλεκτρόδια, κ.λ.π.

#### A.2.6. Νανοσωλήνες

Κατά τη διάρκεια πειραμάτων για την παραγωγή φουλερενίων, ανακαλύφθηκε μια νέα μορφή άνθρακα με κυλινδρική διαμόρφωση, πολύ μικρής διαμέτρου και μεγάλου μήκους που ονομάστηκαν νανοσωλήνες. Η ανακάλυψή τους έγινε το 1991 από τον Dr. Sumio Iijima ως προϊόν της εκκένωσης τόξου επάνω στα ηλεκτρόδια γραφίτη.<sup>115</sup> Πρόκειται για κυλινδρικά μακρομόρια από εξάγωνα άνθρακα που σχηματίζονται θεωρητικά αναδιπλώνοντας ένα γραφιτικό φύλλο και μπορεί τα άκρα τους είτε να είναι απελευθερωμένα είτε κλεισμένα. Χρησιμοποιώντας ως κριτήριο τον αριθμό των γραφιτικών τοιχωμάτων που τους απαρτίζουν, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: μονού (Single Wall Carbon Nanotubes - SWCNTs), διπλού (Double Wall Carbon Nanotubes - DWCNTs και πολλαπλού (Multi Wall Carbon Nanotubes – MWCNTs) τοιχώματος. Τα  $sp^2$  γραφιτικά φύλλα των νανοσωλήνων έχουν μήκος από 1-100  $\mu\text{m}$  ενώ η διάμετρος ενός σωλήνα μονού τοιχώματος είναι 0,3-5 nm.



Σχήμα Α.9: Δομή του νανοσωλήνα μονού τοιχώματος

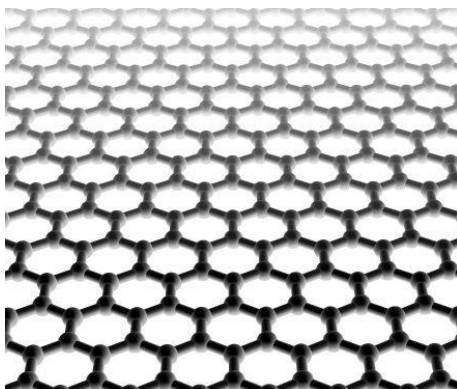
Εκτός από την μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου ράβδων γραφίτη, η σύνδεση νανοσωλήνων άνθρακα έχει πραγματοποιηθεί μέσω εξάχνωσης γραφίτη με λέιζερ, με εύρος μεθόδων χημικής εναπόθεσης ατμών άνθρακα (καταλυτική, πλάσματος, με ραδιοσυχνότητες, κ.ά), μέσω πυρόλυσης φλόγας, ακόμα και μέσω bottom-up οργανικής σύνθεσης.<sup>116</sup>

Οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν είναι διαλυτοί στο νερό ή σε οργανικούς διαλύτες, η απομόνωση και ο καθαρισμός τους απαιτούν περίπλοκες διεργασίες ενώ έχουν την τάση να αυτό-οργανώνονται σχηματίζοντας πακέτα μεγάλου μήκους. Εξαιτίας της γεωμετρίας και της μορφολογίας τους, είναι πάρα πολύ ανθεκτικό μηχανικά υλικό και

μπορεί να είναι μεταλλικοί, δηλαδή αγωγοί του ηλεκτρισμού, ή και ημιαγωγοί. Χάριν στο μοναδικό τους σχήμα και τις ιδιότητες τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν κρατήσει αμείωτο το ενδιαφέρον των ερευνητών όλα αυτά τα χρόνια και έχουν λάβει μέρος σε πολυάριθμες έρευνες ως ηλεκτρόδια, πυκνωτές, φορείς φαρμάκων και ενζύμων, καταλύτες, ενισχυτικά συστατικά σε σύνθετα υλικά, κ.ά.<sup>117-119</sup>

#### A.2.7. Γραφένιο

Το 2004, οι Geim και Novoselov, κατάφεραν να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου και επιδόθηκαν στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του, γεγονός που το 2010 οδήγησε στην τιμήσή τους με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής.<sup>120</sup> Το γραφένιο είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη με πάχος μικρότερο από ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστού. Ουσιαστικά είναι ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα που τακτοποιούνται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα.



Σχήμα A.10: Απεικόνιση της δομής του γραφενίου.

Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε για την πρώτη επιτυχή παραγωγή γραφενίου ήταν η μέθοδος της μικρομηχανικής αποφλοίωσης. Από τότε μέχρι σήμερα, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές επιστημονικές εργασίες με σκοπό την ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής γραφενίου. Μονοστρωματικά φύλλα γραφενίου υψηλής ποιότητας παράγονται με μεθόδους όπως η υγρή αποφλοίωση του γραφίτη με οργανικούς διαλύτες (π.χ. N-μεθυλ-πυρρολιδόνη, πυριδίνη) και η χημική εναπόθεση ατμών. Η δομή και η τεράστια επιφάνεια δημιουργούν ένα πάρα πολύ ισχυρό δισδιάστατο υλικό, τόσο ισχυρό όσο διακόσιες φορές την αντοχή του χάλυβα καθιστώντας το γραφένιο το ανθεκτικότερο υλικό στη φύση και με τις ηλεκτρονικές, μηχανικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητές του να είναι εξαιρετικές.<sup>121-124</sup> Κατά συνέπεια, το γραφένιο εξαιρετικά διαδεδομένο σε εφαρμογές τεχνολογικές, ενεργειακές και βιοϊατρικές.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι εύκαμπτες ηλεκτρονικές συσκευές, τα φωτοβολταϊκά, οι υπερπυκνωτές και οι μπαταρίες, τα πιεζοηλεκτρικά υλικά, οι ανιχνευτές βιολογικών ουσιών και σύνθετα υλικά υψηλής αντοχής.<sup>125-128</sup>

#### A.2.8. Χημική δραστικότητα και επιφανειακή τροποποίηση νανοϋλικών άνθρακα

Η ανακάλυψη νέων νανοδομών άνθρακα είναι ένα θέμα που απασχολεί έντονα την ερευνητική κοινότητα και κρατά αμείωτο το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια. Όμως, στην συντριπτική τους πλειονότητα, τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες και το γραφένιο παράγονται σε σταθερή μορφή, δηλαδή εμφανίζουν πολύ χαμηλή δραστικότητα χάριν στο εκτεταμένο αρωματικό χαρακτήρα του γραφιτικού πλέγματος. Κατά συνέπεια, τα αδρανή νανοϋλικά άνθρακα παρά τις μοναδικές τους ιδιότητες, που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι αδύνατο να ενσωματωθούν στα διάφορα συστήματα, όπου είναι υποχρεωτικό να αλληλοεπιδράσουν για να είναι αποδοτικά.

Η χημική τροποποίηση, που πραγματοποιείται στην επιφάνεια και κάποιες φορές στην διεπιφάνεια των νανοϋλικών άνθρακα, αποσκοπεί στην δημιουργία οργανικών και ανόργανων λειτουργικών παραγώγων τους προκειμένου να ελεγχθούν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες και να διευκολυνθεί η χρήση τους. Η επιλογή των χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων (καρβόξυ-, επόξυ-, υδρόξυ- ή αμινο-ομάδες) που θα προσδεθούν στην επιφάνεια των νανοϋλικών γίνεται με κριτήριο να εξατομικευτούν οι ιδιότητες τους για την εφαρμογή για την οποία προορίζονται.<sup>129</sup>

Τα δύο χαρακτηριστικά στοιχεία των νανοϋλικών άνθρακα, στα οποία βασίζεται η τροποποίηση είναι πρώτον, η καμπυλότητα στη γεωμετρία τους και δεύτερον, οι ατέλειες της επιφάνειάς τους και οι άκρες των δομών τους. Συγκεκριμένα, η καμπυλότητα έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργεί παραμόρφωση των δεσμού άνθρακα-άνθρακα ενώ οι ατέλειες και οι άκρες των νανοδομών αποτελούνται από  $sp^3$  άτομα άνθρακα και λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, κυρίως καρβοξυλομάδες και εποξυομάδες. Οι αντιδράσεις χημικής τροποποίησης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες: τις μη ομοιοπολικές και τις ομοιοπολικές.

##### α) Μη-ομοιοπολική τροποποίηση

Η μη ομοιοπολική τροποποίηση βασίζεται στην εκτεταμένη αρωματική δομή τους που επιτρέπει τις  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις με άλλες αρωματικές ενώσεις και στον σχηματισμό νανοσωματιδίων μετάλλων ή οξειδίων των μετάλλων μέσω των αντίστοιχων

μεταλλικών αλάτων. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των μη ομοιοπολικών αντιδράσεων τροποποίησης είναι η δημιουργία λειτουργικών παράγωγων με ταυτόχρονη διατήρηση της αρωματικότητας του γραφιτικού πλέγματος.

#### β) Ομοιοπολική τροποποίηση

Στην περίπτωση της ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης, πλήθος οργανικών αντιδράσεων μπορούν να λάβουν χώρα με ομοιοπολική προσθήκη στα  $sp^2$  άτομα άνθρακα ή στις λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Οι πιο γνωστές από τις αντιδράσεις προσθήκης είναι η πυρηνόφιλη προσθήκη, η προσθήκη ριζών και η κυκλοπροσθήκη και από την άλλη μεριά οι αντιδράσεις στις ομάδες οξυγόνου αφορούν την εστεροποίηση και τον σχηματισμό αμιδικού δεσμού. Η ομοιοπολική προσθήκη ομάδων διαταράσσει την ηλεκτρονιακή δομή με αντίκτυπο τις αλλαγές στις ιδιότητες των νανοδομών, παρουσιάζει όμως το πλεονέκτημα ότι είναι πιο ισχυρή κατά την διαχείριση και την επεξεργασία σε σύγκριση με την μη-ομοιοπολική. Η επιρροή, που οφείλεται στη φύση του τροποποιητή, μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα και να δώσει στο υλικό νέα χαρακτηριστικά.<sup>130,131</sup>

#### Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης

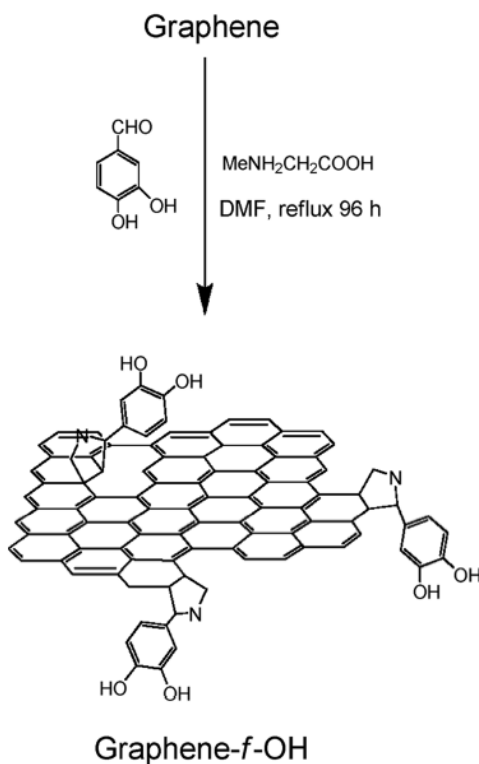
Η κατηγορία αντιδράσεων ομοιοπολικής τροποποίησης μέσω κυκλοπροσθήκης, που αφορούν σε αντιδράσεις προσθήκης στα  $sp^2$  άτομα άνθρακα του γραφιτικού πλέγματος, έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες. Αντιπροσωπευτική αντίδραση αυτής της κατηγορίας είναι η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη, που ονομάστηκε έτσι εξαιτίας της αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ ενός 1,3-διπόλου και ενός διπλού ή τριπλού δεσμού 2 ατόμων άνθρακα, ο οποίος είναι διπολαρόφιλος (dipolarophile). Η 1,3-διπολική ένωση είναι συνήθως είτε ένα τριατομικό μόριο είτε ένα μέρος από ένα μόριο που μοιράζεται τέσσερα  $\pi$  ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι ο σχηματισμός ενός δακτυλίου αποτελούμενου από πέντε μέλη. Στην 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη με γραφενικές δομές, οι τελευταίες παίζουν το ρόλο του διπολαρόφιλου. Το πιο ενδιαφέρον 1,3-δίπολο είναι το υλίδιο αζωμεθίνης (azomethine ylide). Το αζωμεθιλικό υλίδιο είναι ένα πολύ δραστικό ενδιάμεσο που σχηματίζεται από τη συμπύκνωση μίας  $\alpha$  γλυκίνης και μίας αλδεϋδης υπό την επίδραση θερμότητας. Η προσθήκη αυτού σε διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα οδηγεί σε σχηματισμό πυρρολιδίων (pyrrolidine rings) με κατεύθυνση κάθετη στην γραφιτική επιφάνεια. Η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε οποιαδήποτε νονοδομή υπάρχουν σε αφθονία δραστικά άτομα άνθρακα  $sp^2$ .

Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα αυτού του διπόλου, που το κάνει το πιο ελκυστικό για χρήση, είναι το γεγονός ότι υπάρχει μεγάλη ποικιλία από χαρακτηριστικές ομάδες που μπορούν να λάβουν μέρος στη Ν-μέθυλο-γλυκίνης (N-methyl glycine) ή στα αντιδραστήρια της αλδεΐδης. Έτσι, σχεδιάζοντας την τροποποίηση μίας νανοδομής άνθρακα με κάποια συγκεκριμένη χαρακτηριστική ομάδα, αυτή μπορεί να προστεθεί είτε ως μέρος της αλδεΐδης είτε του α αμινοξέος. Κατά συνέπεια, υπάρχουν δύο κατηγορίες αντίστοιχες με τις δύο περιπτώσεις που περιεγράφηκαν παραπάνω.<sup>129</sup>

1. Αντιδράσεις με υποκατάσταση της αλδεΐδης (Through a Substituted Aldehyde Pathway)
2. Αντιδράσεις με υποκατάσταση του α αμινοξέως (Through Substituted α Amino Acid pathway)

Σαφώς, μπορεί να υπάρξει και συνδυασμός των δύο προαναφερθέντων περιπτώσεων, δηλαδή να γίνει αντίδραση και με υποκατεστημένο το αμινοξύ και την αλδεΐδη.

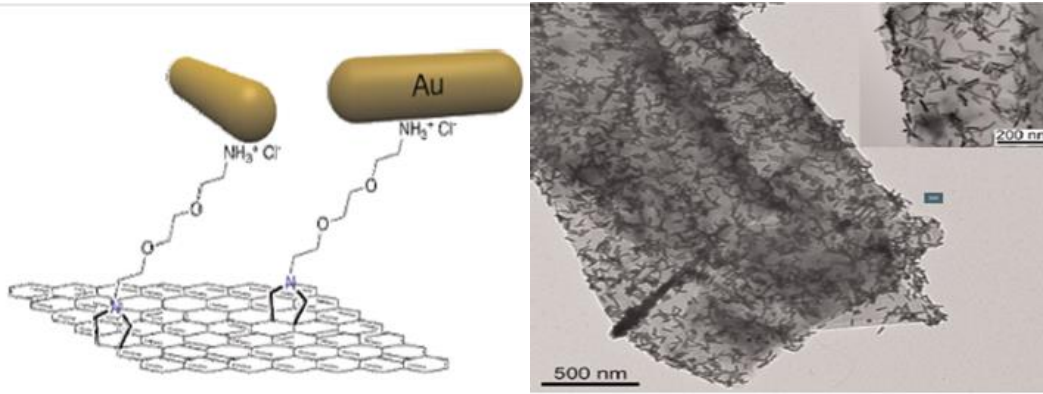
Στην πρώτη περίπτωση, το αζωμεθιλικό υλίδιο σχηματίζεται από το συνδυασμό μιας υποκατεστημένης αλδεΐδης (από την χαρακτηριστική ομάδα  $R_2$ ) με το απλούστερο α αμινοξύ, τη Ν-μέθυλο-γλυκίνη. Με αυτή την υποκατάσταση, η χαρακτηριστική ομάδα που προστίθεται βρίσκεται σε ένα από τα άτομα της πυρρολιδίνης δίπλα από το άζωτο. Φαίνεται έτσι, πως η χαρακτηριστική ομάδα είναι τοποθετημένη σχεδόν παράλληλα στη γραφική επιφάνεια. Όπως αναφέρει ο Γεωργακίλας Β. και οι συνεργάτες του, η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στο γραφένιο με υποκαταστάτη την 1,4-διϋδροξυ-βενζαλδεΐδη. Έτσι, στο γραφένιο δημιουργούνται πυρρολιδινικοί δακτύλιοι, οι οποίοι είναι υποκατεστημένοι από διϋδροξυφαινυλ-ομάδες (dihydroxyphenyl groups) (Σχήμα Α.11). Με αυτό το τρόπο επιτυγχάνεται αύξηση της ικανότητας διασποράς των φύλλων γραφενίου σε έναν διαλύτη, όπως για παράδειγμα η αιθανόλη ή το DMF.<sup>132</sup>



Σχήμα A.11: Επιφανειακή χημική τροποποίηση φύλλων γραφενίου μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης.

Στις αντιδράσεις με υπακατάσταση του αμινοξέος, η συμπύκνωση πραγματοποιείται από το συνδιασμό της απλούστερης αλδεϋδης, της παραφορμαλδεϋδης, και το τροποποιημένο α αμινοξύ, στο οποίο βρίσκεται η χαρακτηριστική ομάδα R1. Η R1 με τον τρόπο που έγινε η υπακατάσταση βρίσκεται συνδεδεμένη πάνω στο άζωτο με αποτέλεσμα να είναι σχεδόν σε κάθετη κατεύθυνση με την επιφάνεια του γραφενικού φύλλου. Ο Quintana M. και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν πειράματα όπου το α αμινοξύ είχε υποκατασταθεί από μία NH<sub>2</sub> και σε συνδυασμό με την παραφορμαλδεϋδη έχουν καταφέρει να υποκαταστήσουν την πυρρολιδίνη στο γραφένιο. Αυτές οι ομάδες NH<sub>2</sub> δεσμεύονται επιλεκτικά σε νανοράβδους χρυσού, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως δείκτες για τη θέση των δακτυλίων πυρρολιδίνης στην επιφάνεια του γραφενίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα A.12 από την εικόνα TEM, οι νανοράβδοι χρυσού, που υπάρχουν πάνω στο γραφένιο, έχουν εξαπλωθεί σε όλη την έκταση του, δείχνοντας ότι η αντίδραση κυκλοπροσθήκης δεν εξαρτάται από τη θέση των ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια του γραφενικού στρώματος.<sup>133</sup>





Σχήμα Α.12: Η τροποποίηση γραφενίου μέσω υποκατάστασης με ομάδες NH<sub>2</sub>. Οι ομάδες NH<sub>2</sub> δεσμεύονται επιλεκτικά από Au και το αποτέλεσμα της τροποποίησης φαίνεται στην εικόνα TEM.

### A.3. Εντεθειμένες Γραφενικές υπερδομές

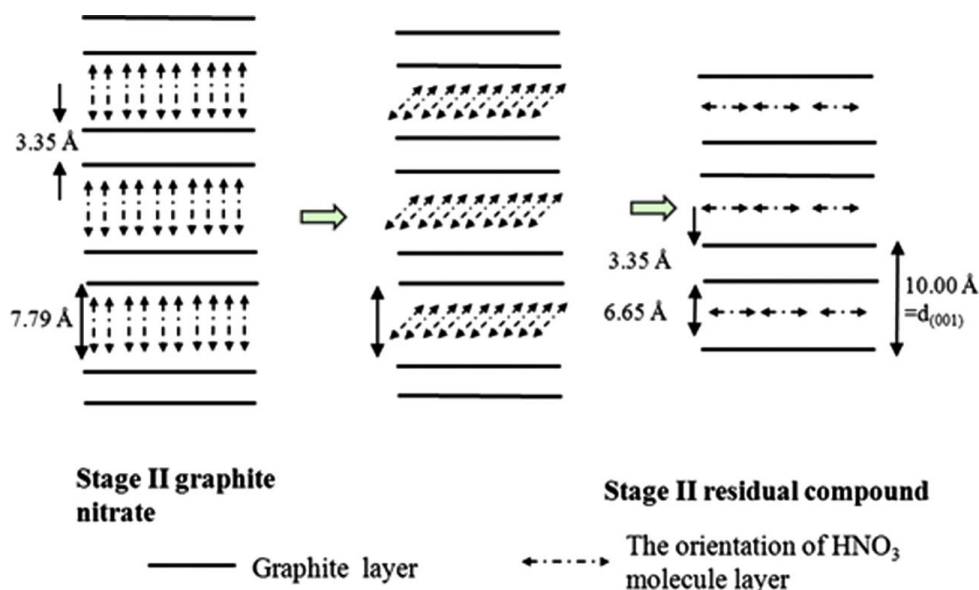
Τα τελευταία χρόνια, με την ανακάλυψη του γραφενίου όλο και ένα περισσότερο αυξάνεται το ενδιαφέρον για την κατασκευή λειτουργικών δομών, που φέρουν τις μοναδικές ιδιότητες του ειδικότερα στο πεδίο των τεχνολογικών εφαρμογών. Ο σχεδιασμός υβριδικών υπερδομών με βάση τον γραφίτη αποτελεί μία προσβάσιμη και πολυλειτουργική επιλογή για αυτόν το σκοπό. Μέθοδοι ένθεσης για την δημιουργία τέτοιων δομών έχουν αναπτυχθεί βασισμένες στην ικανότητα του φυλλόμορφου γραφίτη να λειτουργεί ως μήτρα και να φιλοξενεί στον ενδοστρωματικό χώρο τα συστατικά της ένθεσης. Πληθώρα δομών, από μόρια και ιόντα μέχρι πολυμέρη και νανοϋλικά, επιλέγονται με κριτήριο την αλληλεπίδραση που έχουν με τον γραφίτη και ακολούθως τις ιδιότητες που μπορούν να προσφέρουν στο τελικό υλικό.

Από την άλλη πλευρά, η ελλιπής χημική δραστηριότητα του γραφίτη αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την επίτευξη μίας τέτοια σύνθεσης. Έτσι, οι ερευνητές οδηγούνται τις περισσότερες φορές στην αρχική χημική ενεργοποίηση των γραφενικών φύλλων του γραφίτη, οι οποίες συμβάλλουν στην αποφυλλοποίηση και την αύξηση της δραστηριότητας. Όμως, οι ατέλειες που προκαλούν τέτοιες μέθοδοι στο αρωματικό δίκτυο των μονοατομικών στρωμάτων δύνανται να επιδεινώσουν δραματικά και ανεπανόρθωτα τις ιδιότητες της τελικής υβριδικής δομής. Συνεπώς, κρίνεται ιδιαίτερα σκόπιμη η ανάπτυξη υβριδικών υπερδομών με βάση το γραφίτη μέσω μεθόδων ένθεσης, που δεν θα είναι καταστρεπτικές για την αρωματική δομή και θα αναδεικνύουν τις μοναδικές ιδιότητες της.

#### Νιτρικό Γραφένιο

Το νιτρικό γραφένιο αποτελείται από φύλλα γραφενίου εντός των οποίων παρεμβάλλονται νιτρικά ανιόντα που προέρχονται από μόρια νιτρικού οξέος, τα οποία δεν είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα ούτε προκαλούν ατέλειες στα φύλλα του γραφενίου. Η ακριβής δομή του αποτέλεσε έναν πραγματικό γρίφο εξαιτίας της εξαιρετικής του αστάθειας με την πάροδο του χρόνου. Μία από τις πλέον ευρέως αποδεκτές εξηγήσεις για την δομή του δόθηκε από τον Fuzellier το 1977.<sup>134-137</sup> Σε γενικές γραμμές, τα μόρια του νιτρικού οξέος εισέρχονται ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη σχηματίζοντας τελικά το νιτρικό γραφένιο τύπου II μετά από n-οστά στάδια, όπου το n υποδηλώνει τον αριθμό των γραφενικών φύλλων που παρεμβάλλονται μεταξύ των νιτρικών ανιόντων. Στο νιτρικό γραφένιο τύπου II παρεμβάλλονται μόνο δυο γραφενικά φύλλα και χαρακτηρίζεται αρχικά ως α' κρυσταλλική φάση με

στοιχειομετρία  $C_{24n}^+ \cdot NO_3^- \cdot 5NO_3$  με ενδοστρωματική απόσταση 0.8 Å. Σε αυτή την φάση τα μόρια του νιτρικού οξέος τοποθετούνται κάθετα ως προς το επίπεδο του γραφίτη. Αυτή η φάση μετασχηματίζεται αυθόρμητα στην β' κρυσταλλική φάση με στοιχειομετρία  $C_{24n}^+ \cdot NO_3^- \cdot 2NO_3$  και ενδοστρωματική απόσταση 0.65 Å, ενώ τα μόρια του νιτρικού οξέος τοποθετούνται παράλληλα με το γραφίτικο επίπεδο (Σχήμα A.13). Η υγρασία παίζει σημαντικό ρόλο γιατί οδηγεί σε υποκατάσταση των μορίων του νιτρικού οξέος με μόρια νερού, με γραμμομοριακή αναλογία  $H_2O/HNO_3$ .<sup>138</sup>



Σχήμα A.13: Σχηματική αναπαράσταση του νιτρικού γραφίτη τύπου II.

Η δομή του νιτρικού γραφενίου, εκτός του ότι δεν έχει ατέλειες στην αρωματική δομή, είναι αρκετά ασταθής θερμικά διότι για θερμοκρασίες άνω των 75°C, τα νιτρικά ανιόντα και τα μόρια του νερού απομακρύνονται με αποτέλεσμα η δομή να αποτελείται μόνο από γραφίτη φύλλα υψηλής ποιότητας. Αυτό το φαινόμενο κάνει το νιτρικό γραφίτη εξαιρετικά χρήσιμο πρόδρομο υλικό για την δημιουργία υβριδικών υπερδομών καθώς επιτυγχάνεται η δημιουργία δομών με ατομικού πάχους φύλλα γραφενίου χωρίς το υλικό να περάσει από κάποιο στάδιο ισχυρής χημικής διεργασίας.

#### Ιδιότητες-Εφαρμογές

Η ιδιότητα του νιτρικού γραφενίου να μπορεί να φιλοξενεί στον ενδοστρωματικό του χώρο και άλλα μόρια εκτός από τα μόρια του νιτρικού οξέος αποτέλεσε εφαλτήριο για την σύνθεση υποστυλωμένου γραφενίου με χρήση είτε νανοδομών άνθρακα όπως φουλερένια<sup>138</sup>, είτε οργανικών/ανόργανων μορίων που μπορούν να προσδώσουν στο υβριδικό υλικό τις αντίστοιχες ιδιότητες. Ο νιτρικός γραφίτης μπορεί να

χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπως ρόφηση υδρογονανθράκων και ως αγώγιμο υπόστρωμα για πυκνωτές, στην βιομηχανία και στη νανοτεχνολογία.<sup>139</sup>

#### A.4. Πορώδη Υλικά

Οι μοναδικές ιδιότητες των πορωδών υλικών είχαν παρατηρηθεί από τον άνθρωπο από τα πρώτα κιόλας χρόνια της εξέλιξής του καθώς μερικά από τα φυσικά πορώδη υλικά, όπως το ξύλο, το κάρβουνο, είδη πετρωμάτων, κ.ά., έχουν συμβάλει σε αυτήν. Στην σύγχρονη εποχή, ένας τεράστιος αριθμός συνθετικών πορωδών υλικών έχει μελετηθεί ως προς τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να επικεντρώνεται σε τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ως πορώδη υλικά αναφέρονται εκείνα των οποίων η στερεή οντότητα διαθέτει πόρους, δηλαδή κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα, διαπερατούς από ρευστή ύλη και χαρακτηρίζονται από μεγάλη επιφάνεια. Γενικά, οι ιδιότητες της μεταφοράς μάζας, της ρόφησης και αποθήκευσης αερίων, κ.ά., που χαρακτηρίζουν τις πορώδεις δομές ελκύουν το ερευνητικό ενδιαφέρον για εφαρμογές όπως είναι για παράδειγμα η κατάλυση, οι αισθητήρες, οι υπερ-πυκνωτές, ο καθαρισμός υδάτων και ο διαχωρισμός αερίων.

Η ειδική επιφάνεια, δηλαδή η επιφάνεια μέσω της οποίας το στερεό αλληλοεπιδρά με την περιβάλλουσα ύλη (αέρια, υγρή ή στερεή) αποτελεί κατά κανόνα το καθοριστικότερο χαρακτηριστικό για τις ιδιότητες και τις εφαρμογές του υλικού. Η μορφολογία του πορώδους δικτύου, που συμπεριλαμβάνει το μέγεθος, την γεωμετρία, και την προσβασιμότητα των πόρων, καθορίζεται από την μέθοδο σύνθεσης ενώ το μέγεθος των πόρων ( $d$ ) και η κατανομή του είναι σημαντικά χαρακτηριστικά για τα πορώδη υλικά. Σύμφωνα με την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), οι πόροι ανάλογα με τις διαστάσεις τους ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, ως εξής:<sup>140</sup>

- Μικροπόροι, με μέγεθος μικρότερο από 2 nm,
- Μεσοπόροι, με μέγεθος μεταξύ 2 και 50 nm και
- Μακροπόροι, με μέγεθος μεγαλύτερο από 50 nm.

Το πορώδες συχνά αναφέρεται ως ο όγκος ( $V$ ) που καταλαμβάνουν οι πόροι στον συνολικό όγκο του υλικού. Ο προσδιορισμός του όγκου και της επιφάνειας του πορώδους πραγματοποιείται συνήθως μέσω μετρήσεων προσρόφησης-εκρόφησης αερίου (π.χ. αζώτου) και βασίζεται στις ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες μεταξύ των πόρων ανάλογα με το μέγεθος τους. Τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir, Brunauer–Emmett–Teller (BET), κ.ά. χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης και εκρόφησης από τους πόρους των υλικών και αποκαλύπτουν όλες τις

πληροφορίες για την επιφάνεια, τον όγκο, την κατανομή μεγέθους, κ.λπ.. Συνεπώς, τα πορώδη υλικά μπορούν εύκολα να διαχωριστούν βάσει των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και να κατηγοριοποιηθούν με κριτήριο το μέγεθος πόρων που διαθέτουν σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη.<sup>141</sup>

Το σχήμα και το δίκτυο των πόρων ποικίλουν ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης που ακολουθείται. Οι πόροι μπορεί να σχηματίζονται σε σφαιρικές, κυλινδρικές ή κωνικές διαμορφώσεις, να έχουν την μορφή σχισμών, κ.λπ.. Συνολικά, οι ανοιχτοί (διαπερατοί, διασυνδεδεμένοι, και ανοιχτοί στο ένα άκρο) πόροι και οι κλειστοί πόροι αποτελούν το δίκτυο του υλικού που καθορίζει σημαντικά τις ιδιότητες του.<sup>142</sup>

#### A.3.1. Πορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα

Τα πορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα αποτελούν μία κατηγορία πορωδών υλικών με εξέχουσα σημασία και ελκύουν το ενδιαφέρον για πληθώρα εφαρμογών καθώς χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηχανική σταθερότητα ενώ είναι συνήθως βιοσυμβατά και χημικά σταθερά σε μη οξειδωτικές συνθήκες. Επιπλέον, οι πορώδεις άνθρακες αντιστέκονται σε δομικές αλλαγές κατά την παρουσία τους σε υδρολυτικές συνθήκες σε αντίθεση με άλλα πορώδη υλικά, όπως αυτά που παράγονται από οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$  ή σίλικα). Οι αναρίθμητες πρόδρομες ουσίες άνθρακα στον πλανήτη, μάλιστα μερικές από αυτές με εξαιρετικά ευτελές κόστος (π.χ. φυσικής προέλευσης πηγές άνθρακα), είναι ένα ακόμα ισχυρό πλεονέκτημα στην ανάπτυξη των συγκεκριμένων πορωδών υλικών. Οι μονοσακχαρίτες γλυκόζη και σακχαρόζη, ρητίνες, παράγωγα της εξόρυξης πετρελαίου, αρωματικές ενώσεις άνθρακα κ.ά. έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή πορωδών υλικών. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τα πορώδη υλικά του άνθρακα ιδανικά για την δημιουργία αποδοτικών ροφητών, καταλυτών, φίλτρων και ηλεκτροδίων που απευθύνονται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών.

Η σύνθεση των πορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα πραγματοποιείται μέσω διαφόρων μεθόδων. Οι πιο αντιπροσωπευτικές από αυτές είναι οι εξής:<sup>143</sup>

- Φυσική ή/και χημική ενεργοποίηση.
- Καταλυτική ενεργοποίηση με χρήση αλάτων ή οργανομεταλλικών ενώσεων.
- Ανθρακοποίηση μιγμάτων αποτελούμενα από ένα ανθρακοποιήσιμο πολυμερές και ένα πυρολυόμενο πολυμερές.

- Ανθρακοποίηση πολυμερούς αερογέλης κάτω από υπερκρίσιμες συνθήκες ξήρανσης.

#### Μέθοδοι σύνθεσης

Στη σύνθεση πορωδών ανθράκων, εκτός από την μεγάλη ειδική επιφάνεια, πρωτεύον μέλημα αποτελεί και η επίτευξη καλά καθορισμένου μεγέθους πόρων. Τα τελευταία χρόνια, ο έλεγχος της δομής των πόρων έχει γνωρίσει μεγάλη πρόοδο με την έρευνα να συμπεριλαμβάνει κυρίως εκμαγεία (ή καλούπια όπως συχνά αποκαλούνται) σε όλο το εύρος μεγεθών, από μοριακό μέγεθος έως την μακροκλίμακα, για τον σχηματισμό μικρο-, μεσο-, και μακροπορωδών και ιεραρχημένων πορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα. Ωστόσο, το εκμαγείο είναι δυνατόν εκτός από την εσωτερική μορφολογία (μέγεθος και κατανομή πόρων) να καθορίσει και την εξωτερική μορφολογία (π.χ. σκόνη, μεμβράνη, σφαίρες, νανοσύρματα, μονόλιθος κ.ά.) των πορωδών ανθράκων.

Τα εκμαγεία που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των πορωδών υλικών μπορεί να είναι είτε σκληρά (hard templates) είτε μαλακά (soft templates). Η κατηγορία των σκληρών εκμαγείων αποτελείται από δομές μεταλλικών οξειδίων ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) σε διάφορα σχήματα και μεγέθη. Το οξείδιο του πυριτίου έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για την κατασκευή πορωδών υλικών άνθρακα. Από νανοσωματίδια κολλοειδούς οξειδίου του πυριτίου μέχρι και μεσοπορώδη υλικά οξειδίου του πυριτίου, οι δομές αυτές αποδεικνύονται ιδανικό καλούπι για να ελεγχθεί το σχήμα και το μέγεθος των πόρων στα υλικά άνθρακα. Η απομάκρυνση τους για την απελευθέρωση των πόρων πραγματοποιείται με χημικό τρόπο με χρήση ισχυρών χημικών ουσιών όπως υδροφθόριο ( $\text{HF}$ ) και υδροξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ) (μέθοδος οξυγραφίας (etching)).<sup>144,145</sup> Από την άλλη μεριά, επιφανειοδραστικές ενώσεις δύναται να αποτελέσουν εκμαγεία για την σύνθεση πορωδών υλικών σχηματίζοντας μικκύλια κατά την διασπορά τους σε συγκεκριμένο χημικό περιβάλλον. Στην επιφάνεια αυτών των μικκυλίων εναποτίθενται τα μόρια της πρόδρομης ένωσης άνθρακα για την ανάπτυξη των πορωδών υλικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μαλακού εκμαγείου για την ανάπτυξη πορωδών υλικών αποτελούν τα πολυμερή και συμπολυμερή, όπως είναι για παράδειγμα τα πολυμερή της κατηγορίας Pluronic.<sup>146,147</sup>

#### Ταξινόμηση

Τα πορώδη υλικά άνθρακα ταξινομούνται σύμφωνα με την γενική ταξινόμηση των πορωδών υλικών με βάση το μέγεθος των πόρων που διαθέτουν σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη. Ακόμα, τα υλικά άνθρακα με ιεραρχημένο δίκτυο

πόρων (μικρο/μεσο-πορώδες, μεσο/μακρο-πορώδες, μικρο/μακρο-πορώδες ή μικρο/μεσο/μακρο-πορώδες) είναι υποσχόμενα για πλήθος εφαρμογών χάριν στις συντονισμένες ιδιότητές τους.

α) Μικροπορώδη υλικά άνθρακα

Εκτενείς έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την σύνθεση μικροπορωδών υλικών άνθρακα και ειδικότερα για την δημιουργία στενής κατανομής μεγέθους μικροπόρων. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στα πορώδη υλικά άνθρακα έχουν συνδεθεί με εξαιρετικές ιδιότητες, όπως η ικανότητα αποθήκευσης ιόντων ή μορίων και πρωτοφανής αποδοτικότητα σε εφαρμογές κατάλυσης, στην κατασκευή συμπυκνωτών, κ.ά.. Από τις τεχνικές κατασκευής μικροπορωδών υλικών άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί, για την επίτευξη στενής κατανομής μεγέθους πόρων εφαρμόζεται η μέθοδος σκληρού εκμαγείου ή η χρήση καρβιδίων. Ποικιλία δομών που διαθέτουν μικροπόρους, όπως διάφοροι ζεόλιθοι (π.χ. Y, X13, beta, L, ZSM-5) και μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs), λειτουργούν ως καλούπια καθώς η ανθρακική ρεπλίκα τους αντιγράφει και διατηρεί την μικροπορώδη δομή τους. Από την άλλη πλευρά, τα καρβίδια (SiC, TiC, και TaC) χρησιμοποιούνται συχνά για την σύνθεση μικροπορωδών υλικών άνθρακα με μεγάλη ακρίβεια και στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Με την επιλεκτική απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από την μήτρα του καρβιδίου προκύπτουν κενά στην κλίμακα των μικροπόρων. Αυτά τα πορώδη υλικά που ονομάζονται και άνθρακες προερχόμενοι από καρβίδια (carbide-derived carbons) εκτός από στενή κατανομή μεγέθους πόρων χαρακτηρίζονται και από χαμηλή περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα οργανόφιλα.

Ακόμα, μία μεγάλη κατηγορία μικροπορωδών υλικών προκύπτει από φυσική ή χημική ενεργοποίηση ανθρακικών υλικών, όπως για παράδειγμα σπόροι και κελύφη φρούτων, ειδικά ξύλα, γαιάνθρακες και συνθετικά οργανικά πολυμερή. Η συνθετική πορεία στην περίπτωση των ενεργοποιημένων ανθράκων (activated carbons) περιλαμβάνει την ανθρακοποίηση και ακολούθως την ενεργοποίηση των πρόδρομων υλικών μέσω διοξειδίου του άνθρακα και ατμού (φυσική ενεργοποίηση) ή υδροξειδίου του καλίου, χλωριούχου ψευδαργύρου και φωσφορικού οξέος (χημική ενεργοποίηση). Σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις, πρόκειται για άμορφα υλικά με μεγάλο εύρος στην κατανομή μεγέθους μικροπόρων, ποικιλία στο σχήμα τους και ταυτόχρονα παρουσία σημαντικού ποσοστού ετεροατόμων όπως, οξυγόνο και άζωτο.<sup>143,147,148</sup>



β) Μεσοπορώδη υλικά άνθρακα

Πολυάριθμες αναφορές έχουν καταγραφεί στην διεθνή βιβλιογραφία για τα μεσοπορώδη υλικά άνθρακα σε τεράστια ποικιλία δομών και με μοναδικά χαρακτηριστικά. Καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων, από 2 έως 50 nm, τα μεσοπορώδη υλικά άνθρακα παράγονται με πολλές διαφορετικές μεθόδους και βρίσκουν εφαρμογή σε πολύ σημαντικά πεδία εξαιτίας του μεγέθους των πόρων που είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος μεγάλων μορίων. Ως εκ τούτου και πέρα από τις υπόλοιπες εφαρμογές, τα μεσοπορώδη υλικά άνθρακα χρησιμοποιούνται και ως προσροφητικά υλικά χρωστικών ουσιών, καταλυτικά υποστρώματα για βιο-μόρια και ηλεκτρόδια σε βιο-αισθητήρες.

Οι τεχνικές σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών άνθρακα συμπεριλαμβάνουν τόσο μεθόδους εκμαγείου όσο και μεθόδους ενεργοποίησης πρόδρομων υλικών άνθρακα ή ακόμα και συνδυασμός μεθόδων για την επίτευξη των κατάλληλων χαρακτηριστικών. Οι μέθοδοι σκληρού εκμαγείου ενδείκνυνται για την δημιουργία μεσοπορώδους σε όλο το εύρος μεγεθών. Συγκεκριμένα, κάποιες μεσοπορώδεις δομές από την πολύ σημαντική κατηγορία των υλικών οξειδίου του πυριτίδου συμβάλλουν στην κατασκευή των αντίστοιχων υλικών άνθρακα ως καλούπια. Το MCM-48, το KIT-6 και το SBA-15 είναι εκμαγεία που με την τεχνική της ρέπλικας οδηγούν στην κατασκευή μεσοπορωδών υλικών άνθρακα με μικρό μέγεθος και στενή κατανομή πόρων, τα οποία ονομάζονται CMK-1, CMK-8 και CMK-3, αντίστοιχα. Επιπλέον, τα κολλοειδή νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου είναι ικανά να λειτουργήσουν ως καλούπια για τον σχηματισμό μεγαλύτερων πόρων (μεγαλύτερων από 15 nm), με τα χαρακτηριστικά του μεσοπορώδους δικτύου να εξαρτώνται από παράγοντες, όπως το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η αναλογία νανοσωματιδίων/πρόδρομης ένωσης και η ύπαρξη επιπλέον τασιενεργών ενώσεων.

Μεσοπορώδη υλικά άνθρακα με μικρό μέγεθος πόρων κατασκευάζονται, επίσης, μέσω τεχνικών μαλακού εκμαγείου, όπου το μήκος της υδρόφοβης αλυσίδας της τασιενεργού ουσίας καθορίζει το τελικό μέγεθος του πόρου. Σε αυτή την προσέγγιση, το μέγεθος των πόρων μπορεί να διευρυνθεί ελεγχόμενα σε μετέπειτα στάδιο μέσω χημικής ενεργοποίησης με οξείδιο του χαλκού ή υδροξείδιο του καλίου.<sup>143,147,149,150</sup>

γ) Μακροπορώδη υλικά άνθρακα

Τα μακροπορώδη υλικά του άνθρακα αποτελούμενα από χαρακτηριστική τρισδιάστατη πορώδη δομή ελκύουν έντονα το ενδιαφέρον των ερευνητών διότι ενίοτε παρασκευάζονται με οικονομικές και «πράσινες» μεθόδους και μπορούν να παρέχουν

αποτελεσματικές λύσεις σε σημερινά πεδία αιχμής, όπως η ενέργεια και το περιβάλλον. Συγκεκριμένα, τα μακροπορώδη υλικά άνθρακα χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ροφητική ικανότητα και έτσι αποδεικνύονται κατάλληλα για την δημιουργία υπερ-πυκνωτών, υλικών ανόδου για μπαταρίες ιόντων λιθίου, και για την προσρόφηση οργανικών ρύπων.

Κατά παρόμοιο τρόπο με τις προαναφερθείσες κατηγορίες, τα μακροπορώδη υλικά άνθρακα κατασκευάζονται τόσο με χρήση σκληρού εκμαγείου όσο και με πυρόλυση ανθρακικών υλικών. Στην δημιουργία πόρων της κλίμακας αυτής, τα πολυμερικά oral εκμαγεία και οι σφαίρες οξειδίου του πυριτίου είναι οι δομές που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως. Χάριν στον μεγάλο αριθμό διαθέσιμων εκμαγείων, το μέγεθος των μακροπόρων που αποδίδεται από την απομάκρυνση τους ποικίλει σημαντικά ενώ η κατανομή μεγέθους των πόρων είναι στενά καθορισμένη. Από την άλλη πλευρά, παραπροϊόντα της αγροτικής παραγωγής ή φυσικά προϊόντα από βιολογικούς πόρους μετατρέπονται μέσω ανθρακοποίησης σε μακροπορώδη υλικά. Στο ίδιο μοτίβο, τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτυχθεί η ανθρακοποίηση διαφόρων οργανικών υλικών (άλγη, κυτταρίνη, πριονίδι κ.ά.) με υδροθερμική μέθοδο. Οι προσεγγίσεις αυτές είναι εξαιρετικά βιώσιμες για το περιβάλλον, μειώνουν δραματικά το κόστος παραγωγής όμως η κατανομή των πόρων δεν μπορεί να ελεγχθεί με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα άμορφο δίκτυο.

Μία ξεχωριστή κατηγορία υλικών άνθρακα με μακροπόρους είναι τα αεροπηκτώματα άνθρακα (carbon aerogels). Η χαρακτηριστική δομή «αφρού» παράγεται μέσω χημικών προσεγγίσεων διαλύματος-πηκτώματος. Μία πρόδρομη ένωση άνθρακα, συνήθως κάποια ρεσορκινόλη (χημικός τύπος :  $C_6H_6O_2$ ), πολυμερίζεται σχηματίζοντας σταυροειδείς διασυνδέσεις (cross-linking) και δημιουργεί μία γέλη. Η προκύπτουσα υδρογέλη εμφανίζει το επιθυμητό τρισδιάστατο πορώδες δίκτυο, που τελικά αποκαλύπτεται έπειτα από ξήρανση κάτω από ειδικές συνθήκες (υπερ-κρίσιμη ξήρανση ή λυοφιλοποίηση). Τα αεροπηκτώματα άνθρακα έχουν αξιοσημείωτα χαμηλές τιμές πυκνότητας και ταυτόχρονα μεγάλους όγκους μακροπόρων όμως η κατανομή τους είναι αρκετά ευρεία.<sup>147,151-153</sup>

δ) Ιεραρχημένα πορώδεις άνθρακες

Τα τελευταία χρόνια, τα υλικά άνθρακα ιεραρχημένου πορώδους (hierarchical porous carbons, HPCs) τυχαίνουν μεγάλης προσοχής εξαιτίας των προηγμένων ιδιοτήτων τους σε ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τα HPCs, που δύνανται να διαθέτουν

είτε συνδυασμό από δύο (διτροπικά, bimodal) είτε και τα τρία (πολυτροπικά, multimodal) είδη πόρων (μικροπορώδες, μεσοπορώδες και μακροπορώδες), αποδεικνύονται ιδιαίτερα αποτελεσματικά και αποδοτικά καθώς το δίκτυο των διαφορετικών πόρων παρέχει συντονισμένες λειτουργίες. Πιο συγκεκριμένα, οι καθορισμένοι μακροπόροι σε συνδυασμό με το διασυνδεδεμένο δίκτυο από μικροπόρους και μεσοπόρους παρέχουν βελτιωμένη μεταφορά μάζας σε μεγάλη ειδική επιφάνεια (πολλές φορές ξεπερνάει τα 2000 m<sup>2</sup>/g) και υψηλό όγκο πορώδους. Ως εκ τούτου, οι πολυλειτουργικοί ιεραρχημένα πορώδεις άνθρακες διαθέτουν χαρακτηριστικά υψηλή προσβασιμότητα σε μεγάλη, ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια, ιδανική για εφαρμογές στο πεδίο των μπαταριών, των υπέρ-πυκνωτών και των ροφητών. Οι δομές ιεραρχημένα πορώδων ανθράκων που παρουσιάζονται πιο συχνά στην βιβλιογραφία είναι οι μακρο/μεσο-πορώδεις και οι μεσο/μικρο-πορώδεις.<sup>154,155</sup>

#### *Ιεραρχημένοι μακρο/μεσο-πορώδεις άνθρακες*

Κατά γενικό κανόνα, οι άνθρακες που διαθέτουν μακρο- και μεσο-πορώδες, κατασκευάζονται με τη μέθοδο εκμαγείου, όπου δύο εκμαγεία με μεγέθη σε διαφορετικές κλίμακες, συνδυάζονται για να δημιουργήσουν το πολυτροπικό δίκτυο πόρων. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο συνδυασμός των εκμαγείων αποτελείται είτε από δύο σκληρά εκμαγεία είτε από ένα σκληρό και ένα μαλακό εκμαγείο. Μέσω αυτής της τεχνικής παρασκευάζονται, επίσης, οι σπανιότεροι μεσο/μεσο- και οι μακρο/μακρο-πορώδεις άνθρακες. Απαραίτητη είναι η απομάκρυνση των εκμαγείων για την αποκάλυψη του πορώδους δικτύου, η οποία όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως, πραγματοποιείται ανάλογα με το είδος του εκμαγείου είτε με οξυγραφία είτε με διάσπαση. Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση μακρο/μεσο-πορώδων ανθράκων είναι αυτή της ρέπλικας, χρησιμοποιώντας ένα ανόργανο υλικό ιεραρχημένου πορώδους (π.χ. ιεραρχημένη πυριτία), και η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος (sol-gel) όπου οι παραγόμενες δομές είναι γνωστές ως ανθρακικά αεροπηκτώματα (carbon aerogels).<sup>143</sup>

#### *Ιεραρχημένοι μεσο/μικρο-πορώδεις άνθρακες*

Από την άλλη πλευρά, οι ιεραρχημένοι άνθρακες αποτελούμενοι από ευδιάκριτους μεσο- και μικρο-πόρους είναι υλικά που έχουν εξίσου μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Συχνά, η διαδικασία κατασκευής τους προκύπτει από τον συνδυασμό της μεθόδου εκμαγείου με την μέθοδο καρβιδίου. Η σύνθεση ξεκινά από τη νανοχύτευση του σκληρού εκμαγείου από πυριτία στο καρβίδιο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός

μεσοπορώδους καρβιδίου. Έπειτα, με την απομάκρυνση των μεταλλικών ατόμων του καρβιδίου, σχηματίζεται και το μικροπορώδες δίκτυο.<sup>156</sup>

*Ιεραρχημένοι μακρο/μεσο/μικρο-πορώδεις άνθρακες*

Σήμερα, η μεγαλύτερη πρόκληση για τους ερευνητές του πεδίου αυτού είναι η ανάπτυξη ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, που θα χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική επιφάνεια, όγκο πορώδους και ταυτόχρονη παρουσία και των τριών μεγεθών πόρων: μακρο-, μεσο- και μικροπόρων. Σε αυτό το πλαίσιο, οι μέθοδοι που έχουν προαναφερθεί επιστρατεύονται ώστε να βρεθούν οι κατάλληλοι συνδυασμοί προκειμένου να σχηματιστεί η επιθυμητή δομή.<sup>157</sup> Ο συνδυασμός σκληρού και μαλακού εκμαγείου είναι η δημοφιλέστερη στρατηγική για την παρασκευή τρισδιάστατων HPCs με καθορισμένους πόρους. Ο Yu και οι συνεργάτες του, για παράδειγμα, αναφέρουν την κατασκευή μίας τέτοιας δομής χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου και κolloειδές κρυσταλλικό πολυστυρένιο.<sup>158</sup> Το μέγεθος των μεσοπόρων και των μακροπόρων του 3D διασυνδεδεμένου δικτύου προσαρμόζεται εύκολα από το μέγεθος των εκμαγείων. Στα τοιχώματα των τρισδιάστατων μακροπόρων εντοπίζονται ομοιόμορφοι μεσοπόροι περιτριγυρισμένοι από μικροπόρους και ως εκ τούτου η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του υλικού είναι ιδιαίτερα ελκυστική. Αντίστοιχα, η χρήση κolloειδούς κρυσταλλικού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) σε συνδυασμό με νανοσφαίρες πυριτίας οδηγεί στη δημιουργία τακτοποιημένων μακροπόρων με δύο μεγέθη μεσοπόρων να διακοσμούν την επιφάνεια των τοιχωμάτων τους ενώ αξιοσημείωτη είναι και η παρουσία μικροπορώδους.<sup>159</sup>

Και όπως είναι γνωστό ότι οι μέθοδοι εκμαγείου είναι ένας γενικός και πολυχρηστικός τρόπος για να σχεδιαστούν μακροπορώδεις και μεσοπορώδεις δομές, έτσι και η ενεργοποίηση έχει αποδειχθεί η αποτελεσματικότερη μέθοδος για την δημιουργία υψηλού όγκου μικροπόρων σε μία ανθρακική δομή. Συνεπώς, ο συνδυασμός της ενεργοποίησης με τα κατάλληλα εκμαγεία οδηγεί στον σχεδιασμό μίας αποτελεσματικής στρατηγικής για την δημιουργία ανθρακικών δομών με καθορισμένους μικροπόρους και μεσο-/μακρο-πόρους. Το μέγεθος των πόρων που προκύπτουν από ενεργοποίηση μπορεί να προσαρμοστεί από την χρονική διάρκεια της διαδικασίας. Μικρή διάρκεια ενεργοποίησης δημιουργεί μικροπόρους αλλά η έντονη ενεργοποίηση είναι ικανή να διευρύνει τους μικροπόρους και να δημιουργήσει πόρους στην κλίμακα του μέσο. Ο Jaroniec και οι συνεργάτες αναφέρουν την παρασκευή HPC, όπου συσταδικό συμπολυμερές και κolloειδής πυριτία έχουν τον ρόλο των εκμαγείων

για τους μεγαλύτερους πόρους ενώ η μικροπορώδης επιφάνεια προσαρμόζεται από τον χρόνο ενεργοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα και ατμούς νερού. Σε αυτή τη μελέτη, το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας των HPCs κυμαίνεται από 800 έως 2800 m<sup>2</sup>/g και ο συνολικός όγκος πορώδους του υλικού ξεκινά από 1,5 και φτάνει μέχρι 6,0 cm<sup>3</sup>/g.<sup>160</sup> Μία πρόσφατη τάση στην κατασκευή πολυτροπικών HPCs αφορά στην χρήση βιομάζας, όπως για παράδειγμα γεωργικά απόβλητα, βιολογικοί οργανισμοί και ιστοί από φυτά, φύκη, μύκητες, κ.ο.κ.<sup>161</sup> Η βιομάζα είναι φυσικής προέλευσης ανόργανη-οργανική σύνθετη ύλη, απαντάται σε αφθονία, είναι φυσικά ιεραρχημένα δομημένη και συχνά περιέχει νανοδομημένες περιοχές. Η οργανική σύσταση του σύνθετου υλικού λειτουργεί ως πηγή άνθρακα και τα ανόργανα συστατικά μπορούν να δημιουργήσουν πόρους με την απομάκρυνση τους. Σε αυτή την περίπτωση, η διαδικασία της ενεργοποίησης είναι υποχρεωτική προκειμένου να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των μικροπόρων. Η χρήση βιομάζας για την σύνθεση ιεραρχημένα πορωδών ανθράκων είναι ίδια με την στρατηγική που συνδυάζει τις μεθόδους εκμαγείου-ενεργοποίησης. Όμως, η συνύπαρξη της πηγής άνθρακα και του εκμαγείου των πόρων σε μία δομή, η οποία παρέχεται από την φύση, επιδρά θετικά στο κόστος και την βιωσιμότητα της μεθόδου. Το πρώτο βήμα για την παρασκευή HPCs από βιομάζα είναι θερμική κατεργασία (ανθρακοποίηση). Με την ανθρακοποίηση απομακρύνονται όποιες πτητικές ουσίες και το νερό που υπάρχει σχηματίζοντας πόρους στον εγγενή ανθρακικό σκελετό. Οι πόροι που αναδεικνύονται από αυτό το στάδιο ανήκουν κατά κύριο λόγο στην μακρο- και μεσο-κλίμακα ενώ η δομή του άμορφου πορώδους δικτύου ποικίλει σημαντικά ανάλογα την πρόδρομη ύλη. Οι μικροπόροι επιτυγχάνονται με την μέθοδο ενεργοποίησης κάποιες φορές σε επόμενο στάδιο από την ανθρακοποίηση και άλλοτε ταυτόχρονα με την διαδικασία πυρόλυσης με ανάμειξη της πρόδρομης ύλης με έναν ενεργοποιητικό παράγοντα (π.χ. υδροξείδιο του καλίου). Χαρακτηριστικό παράδειγμα της τελευταίας περίπτωσης, είναι η σύνθεση που αναφέρει ο Huang στην εργασία του όπου λέπια ψαριού επιλέχθηκαν ως πρόδρομο υλικό για την δημιουργία ελασματοειδούς ιεραρχημένα πορώδους άνθρακα με ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη των 2000 m<sup>2</sup>/g. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει την ενεργοποίηση μέσω KOH με θέρμανση στους 330°C και κατεργασία με πυκνό όξινο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.<sup>162</sup>

Τέλος, εναλλακτική συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους είναι η μέθοδος σύνθεσης HPCs απουσία οποιουδήποτε εκμαγείου. Η πιο σπάνια από όλες τις στρατηγικές, που έχει προταθεί τα τελευταία μόλις χρόνια, θεωρείται ιδιαίτερα

επαναστατική καθώς παρακάμπτει βασικά μειονεκτήματα των προηγούμενων μεθόδων, όπως χρήση περίπλοκης τεχνολογίας για την προετοιμασία, υψηλό κόστος εκμαγείων και απαιτητική διαδικασία ενεργοποίησης. Έτσι, η επιστημονική ομάδα του Χίαιο προτείνει την σύνθεση HPCs από σπόρους καλαμποκιού που αρχικά θερμαίνονται βίαια σε φούρνο μικροκύματα οικιακής χρήσης και στην συνέχεια ανθρακοποιούνται, σχηματίζοντας μακροσκοπικά κυψελοειδής δομή με σαφώς καθορισμένο μικροπορώδες. Η σύνθεση είναι θεαματικά απλή και εύκολη, χαρακτηρίζεται ως «πράσινη» μέθοδος και έχει ως αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να έχει ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από 1400 m<sup>2</sup>/g. Ωστόσο, η τελική δομή εξαρτάται ισχυρά από το πρόδρομο φυσικό υλικό και ως εκ τούτου είναι ουσιαστικά δύσκολο να ελεγχθεί σε υψηλό βαθμό.<sup>163</sup>

#### *Εφαρμογές*

Τα ιεραρχημένα πορώδη υλικά άνθρακα που διαθέτουν πολυτροπική κατανομή μεγέθους πόρων επιδεικνύουν γενικά υψηλή απόδοση λόγω υψηλής ηλεκτροχημικά προσβάσιμης ειδικής επιφάνειας, μικρής απόστασης διάχυσης και υψηλού ρυθμού μεταφοράς ιόντων. Το ενδιαφέρον των εφαρμογών αποθήκευσης ενέργειας όπως υπερπυκνωτές, μπαταρίες ιόντων λιθίου και κυψέλες καυσίμου.<sup>155</sup>

#### *Υπερπυκνωτές*

Γενικά, έχει αποδειχθεί ότι οι διάδρομοι μεταφοράς μάζας που σχηματίζουν οι μεσοπόροι και η αποθήκευση ιοντικών ρυθμιστικών διαλυμάτων (ion-buffer) που παρέχονται από τους μακροπόρους είναι ιδιαίτερα βοηθητικά στην βελτίωση των ιδιοτήτων διάχυσης ιόντων στα πορώδη υλικά. Στα HPCs, η συνεργιστική δράση των μακροπόρων και των μεσοπόρων τους προσδίδουν καλή προσβασιμότητα ιόντων και γρήγορα μεταφορά ιόντων. Επιπλέον, οι μικροπόροι παρέχουν ηλεκτρική χωρητικότητα διπλού στρώματος με αποτέλεσμα τα πολυτροπικά HPCs να έχουν υψηλή πυκνότητα ισχύος και ενέργειας, ταυτόχρονα.<sup>157</sup>

#### *Μπαταρίες ιόντων λιθίου*

Η απόδοση σε αυτό το είδος μπαταριών καθορίζεται από την ικανότητα διάχυσης των ιόντων λιθίου στα υλικά ανόδου και καθόδου, τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και η μεταβίβαση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Τα χαρακτηριστικά των πολυτροπικών ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, που έχουν προαναφερθεί, θεωρείται ότι μπορούν να συμβάλλουν δραστικά στην διάχυση των ιόντων και ως εκ τούτου, επιδεικνύουν απόδοση υψηλού βαθμού.<sup>164</sup>

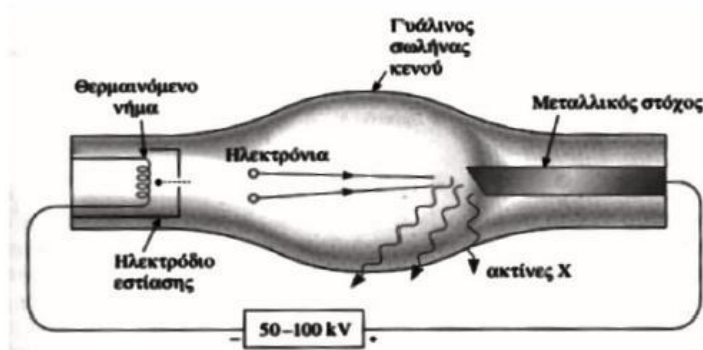
Κυψέλες καυσίμου

Για τις κυψέλες καυσίμων, όπου η διάχυση των καυσίμων και η διασπορά του καταλύτη είναι κρίσιμοι παράγοντες, οι διασυνδεδεμένοι πόροι της μακρο- και μεσο-κλίμακας είναι ιδιαίτερα ευνοϊκοί. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι οι καταλύτες που υποστηρίζονται από HPCs επιδεικνύουν εξαιρετική και σταθερή απόδοση σε κυκλική λειτουργία.<sup>155</sup>

## A.5. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

### A.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 όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα A.14: Αναπαράσταση δέσμης ηλεκτρονίων κατά την περίθλαση ακτίνων - X.

Η επιβράδυνση της δέσμης κατά την συνάντησή της με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας πεδήσεως (Bremsstrahlung) 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 ακτινών-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 ακτινών-X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται επίπεδο της κρυσταλλικής επιφάνειας και ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο. 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



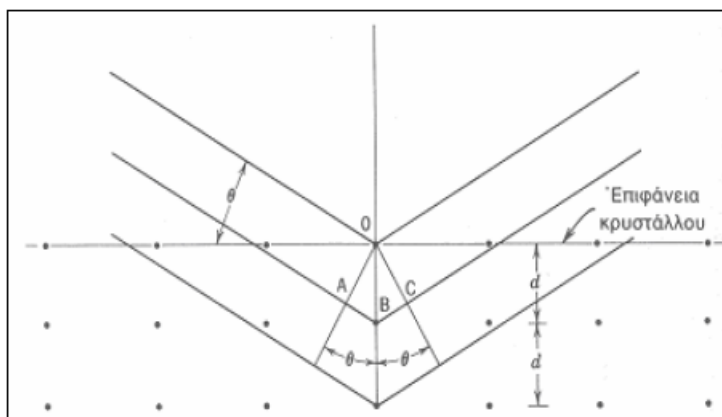
πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται ως εξής:

$$AB=BC=n\lambda$$

$$AB=BC=d\eta\mu\theta$$

$$\text{Άρα } n\lambda=2d\eta\mu\theta$$

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,  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων-X όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα A.15: Πρόσπτωση των ακτίνων-X στον κρύσταλλο.

Επιπλέον, μέσω του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X και της εξίσωσης Scherrer (Εξ. 1) μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος του κρυστάλλου,  $\tau$ :

$$\tau = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

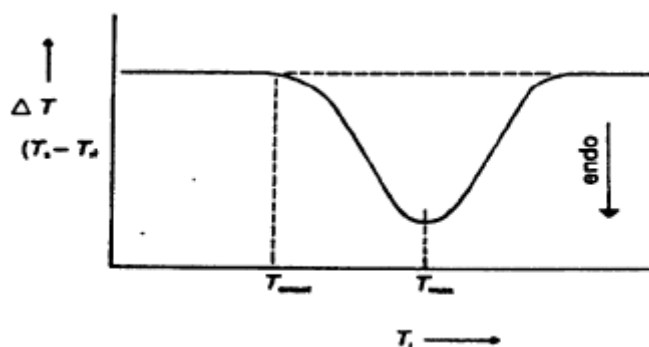
όπου  $K$  η σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου (0.9 για σφαιρικό σχήμα),  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $\beta$  το εύρος της βασικής κορυφής ανάκλασης στο μέσον (FWHM), και  $\theta$  η γωνία περίθλασης Bragg.

#### A.5.2. Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Όταν μία ουσία θερμαίνεται υφίσταται μεταβολή της κατάστασης της, όπως για παράδειγμα αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κλπ) και διάσπαση. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντα από μεταβολές στη θερμοκρασία ή (και) τη μάζα του δείγματος και μελετώνται χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες από τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση ενός δείγματος χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, φυσικά και χημικά.

Ορισμένες από τις σημαντικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA). Όσον αφορά στη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), τόσο το εξεταζόμενο δείγμα όσο και το υλικό αναφοράς (που είναι συνήθως α-αλούμινα) υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή ψύξης, το οποίο είναι συνήθως γραμμικό σε σχέση με το χρόνο. Αρχικά, υπάρχει μία μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, εφόσον το δείγμα δεν υπόκειται σε καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Εάν ωστόσο λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε διεργασία, τότε ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά  $\Delta T$ .

Κατά τη διάρκεια μίας ενδόθερμης μεταβολής, όταν δηλαδή το δείγμα τήκεται ή εφυδατώνεται, η θερμοκρασία του δείγματος είναι κατώτερη από αυτήν του υλικού αναφοράς. Αυτή η κατάσταση είναι μεταβατική, διότι με την ολοκλήρωση της διεργασίας το δείγμα αποκτά εκ νέου μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά, συγκρινόμενο με το υλικό αναφοράς. Έστω ότι μία ενδόθερμη διεργασία λαμβάνει χώρα στον χώρο S (όπου ισχύει  $\Delta H > 0$ , όπως στην τήξη). Κατά την διάρκεια του φαινομένου αυτού η θερμοκρασία του δείγματος  $T_s$  εμφανίζεται μικρότερη από αυτήν της αναφοράς  $T_r$ , η οποία ακολουθεί την προγραμματισμένη θέρμανση. Εάν η διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T = T_s - T_r$  καταγραφεί συναρτήσει του  $T_r$ , λαμβάνεται καμπύλη όμοια με αυτή του Σχήματος A.15, όπου  $T_1$  είναι η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου.



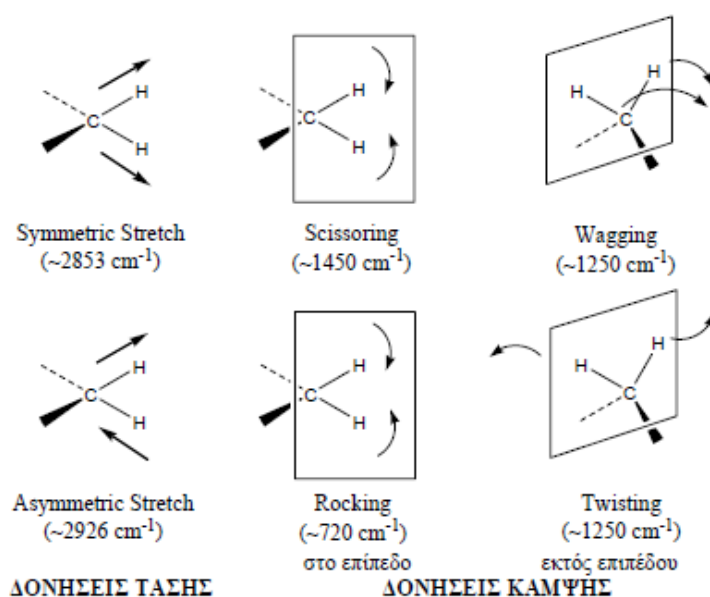
Σχήμα A.16: Τυπική καμπύλη του DTA.

Όσον αφορά τη θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA), μεταβάλλεται η μάζα κατά το θερμικό μετασχηματισμό, δηλαδή με τη βοήθεια κατάλληλης συσκευής υπολογίζεται η μεταβολή του βάρους κατά τη αύξηση της θερμοκρασίας, σε περιπτώσεις οξείδωσης, διάσπασης κ.τ.λ.

### A.5.3. Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (IR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές με πολλές εφαρμογές στη Χημεία και στην Επιστήμη Υλικών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των υλικών, την πιστοποίηση της καθαρότητας των χημικών ουσιών, καθώς επίσης για την παροχή πληροφοριών όσον αφορά στη μοριακή δομή και το περιβάλλον μιας ένωσης ή ενός υλικού. Γενικά, όταν υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφημένη υπέρυθρη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες στάθμες δόνησης, που είναι κβαντισμένες. Αυτό παρατηρείται όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών.

Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ένα μόριο είναι δυνατόν να δονείται με περισσότερους από ένα τρόπους, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα πολύπλοκη την συνολική κίνηση των ατόμων. Έτσι, παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε εκτάσεις και κάμψεις των δεσμών των μορίων. Ζώνες απορρόφησης προκύπτουν και από άλλους τρόπους δόνησης, όπως είναι οι δονήσεις έκτασης ή τάσης (stretch), που είναι μεταβολές στο μήκος των δεσμών, παραμόρφωσης (deformation), κάμψης (bending), δηλαδή μεταβολές στη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί, αιώρησης (rocking) και συστροφής (twisting). Ένα μη γραμμικό μόριο, το οποίο αποτελείται από  $N$  άτομα, δονείται με  $3N - 6$  διαφορετικές βασικές δονήσεις ( $3N - 5$  αν το μόριο είναι γραμμικό).



Σχήμα A.17: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και η συγκέντρωσή της στην παστίλια (πελέττα) δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I = I_0 e^{-acl},$$

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

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

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

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

Για την περιγραφή των βασικών δονήσεων ενός μορίου και τον υπολογισμό των συχνοτήτων που αναμένονται, πρέπει να είναι γνωστή η συμμετρία του μορίου, καθώς επίσης οι ατομικές μάζες και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει με τη λεγόμενη φυσική ανάλυση των συντεταγμένων (normal-coordinated analysis). Στην πράξη η μοριακή δομή είναι άγνωστη και το φάσμα υπέρυθρου χρησιμοποιείται για να την εκτιμήσει.

#### A.5.4. Φασματοσκοπία $\mu$ -Raman

Οι μοριακές δονήσεις συμβαίνουν με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Συγκεκριμένα, όταν τα άτομα δονούνται με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργείται το υπέρυθρο φάσμα (IR), όπως αναφέρεται παραπάνω. Ίδια αποτελέσματα εμφανίζονται και κατά την απορρόφηση κβάντων ορατού φωτός, δημιουργώντας το φάσμα Raman.

Όταν ορατό φως σκεδάζεται από μόρια, μεταβάλλεται η συχνότητά του. Τα άτομα ή τα μόρια εκπέμπουν φως το οποίο αναφέρεται ως πρωτογενής ακτινοβολία. Εάν φωτιστούν ισχυρά επάγουν ακτινοβολία η οποία ονομάζεται δευτερογενής. Η

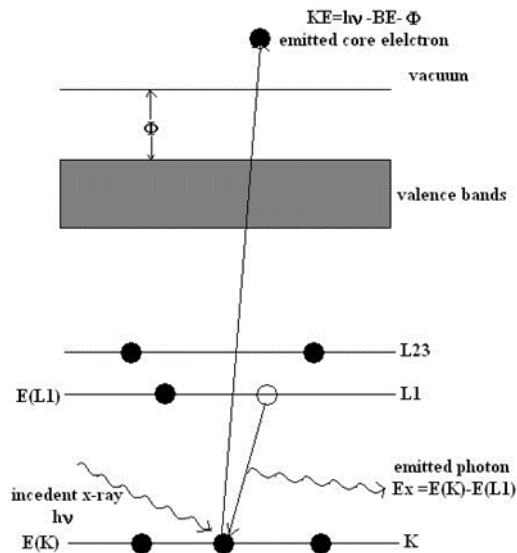
δευτερογενής ακτινοβολία χωρίζεται σε δύο είδη, το φθορισμό και τη σκέδαση φωτός από μόρια ή άτομα.

Θεωρώντας ότι φωτόνια προσκρούουν σε άτομα ή μόρια, το μεγαλύτερο μέρος των φωτονίων δεν αλληλεπιδρά με τα σωματίδια, μόνο ένα μικρό ποσοστό αλληλεπιδρά ελαστικά. Η συχνότητα της σκεδαζόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παραμένει αμετάβλητη. Η ελαστικώς σκεδαζόμενη ακτινοβολία δίνει τη σκέδαση Rayleigh. Υπάρχει όμως ένας μικρός αριθμός φωτονίων που σκεδάζεται κατά τρόπο μη ελαστικό και η ακτινοβολία αυτή δίνει τη σκέδαση Raman. Λόγω της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας το μόριο μεταβαίνει κβαντικά σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Απαραίτητος όρος για να παρατηρηθεί σκέδαση Raman είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας να έχει τιμή διάφορη του μηδενός, δηλαδή  $\frac{\theta\alpha}{\theta\alpha_i} \neq 0$ , όπου  $\alpha$ : η σταθερά αναλογίας, η οποία ονομάζεται πολωσιμότητα και  $\alpha_i$ : η συντεταγμένη δονήσεως, η οποία περιγράφει μια μερική δόνηση του μορίου.<sup>165</sup>

#### A.5.5. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS), αποτελεί μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης.<sup>166</sup> Είναι μία ποσοτική φασματοσκοπική τεχνική που επιτρέπει τον καθορισμό της στοιχειακής σύνθεσης, της χημικής αλλά και της ηλεκτρονιακής κατάστασης των στοιχείων που συνθέτουν το επιφανειακό στρώμα ενός δείγματος πάχους μερικών νανομέτρων.

Στη τεχνική αυτή, το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X (ενέργειας  $h\nu$ ) που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων, ενώ παράλληλα μετράται η κινητική ενέργεια ( $E_{kin}$ ) και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διαφεύγουν από το δείγμα. (Βλ. Σχήμα A.18)



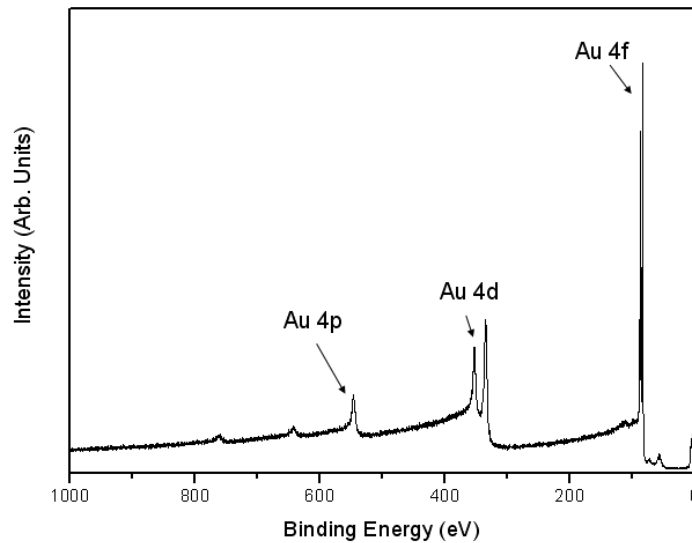
Σχήμα Α.18: Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας εκπομπής φωτοηλεκτρονίων.

Όταν ένα φωτόνιο ενέργειας  $h\nu$  αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου στην επιφάνεια, όλη η ενέργεια του φωτονίου μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο, και ως αποτέλεσμα το φωτοηλεκτρόνιο εκτινάσσεται με κινητική ενέργεια  $E_{kin}$ . Μετρώντας την κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων μπορούμε να καθορίσουμε την ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου  $E_B$  ως:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi,$$

όπου  $h=6.62 \times 10^{-23}$  Js η σταθερά του Planck και  $\Phi$  το έργο εξόδου.

Στο Σχήμα Α.19 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα XPS (στην συγκεκριμένη περίπτωση ενός υποστρώματος χρυσού). Στο φάσμα, ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανιχνεύεται σχεδιάζεται εναντίον ενεργειών δέσμευσης. Τα εκτιναγμένα φωτοηλεκτρόνια προέρχονται κυρίως από εσωτερικές στοιβάδες. Κάθε στοιχείο στο δείγμα παράγει ένα χαρακτηριστικό σύνολο κορυφών σε χαρακτηριστικές ενέργειες δέσμευσης, που αντιστοιχούν στην ηλεκτρονική διαμόρφωση του ατόμου.



Σχήμα A.19: Τυπικό φάσμα XPS του χρυσού.

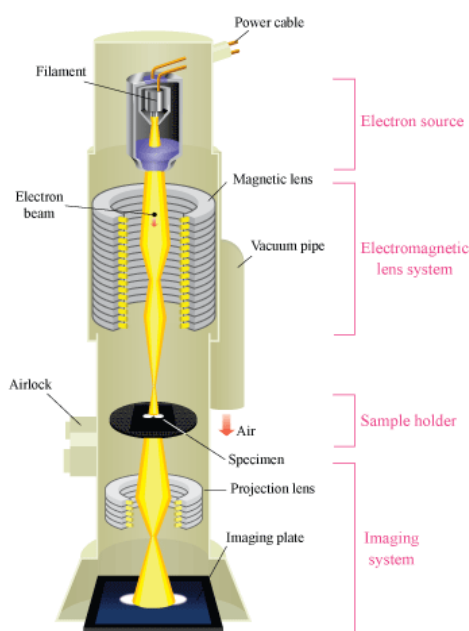
Όπως φαίνεται στο Σχήμα A.19, οι κορυφές αντιστοιχούν στην ηλεκτρονική διαμόρφωση των ηλεκτρονίων (4p, 4d, 4f). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται και διαφεύγουν χωρίς ενεργειακές απώλειες συμβάλλουν στις χαρακτηριστικές κορυφές, ενώ εκείνα που υποβάλλονται σε ανελαστική ενεργειακή απώλεια συμβάλλουν στο υπόβαθρο (background) του φάσματος.<sup>167</sup> Επομένως, αναλύοντας την ένταση των διαφόρων γραμμών στο φάσμα XPS, κάποιος μπορεί να εξάγει τη στοιχειακή σύνθεση του δείγματος.<sup>168</sup>

Η ακριβής ενέργεια δέσμευσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται όχι μόνο από το επίπεδο από το οποίο η φωτοεκπομπή εμφανίζεται, αλλά και από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου και το τοπικό χημικό και φυσικό περιβάλλον. Κατά συνέπεια, οι παραλλαγές στις στοιχειώδεις ενέργειες συνδέσεων, οι αποκαλούμενες χημικές μετατοπίσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν τη χημική κατάσταση ή τις χημικές ομάδες του υπό ανάλυση υλικού. Η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ενός στρώματος μπορεί να εξαχθεί με κατάλληλη ανάλυση των δεδομένων που παρέχουν οι κορυφές.

#### A.5.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων προκειμένου να εξασφαλίζει μεγεθυμένα είδωλα των δειγμάτων. Η διαφορά της από τις υπόλοιπες τεχνικές μικροσκοπίας είναι η μεγάλη διακριτική ικανότητα που σε ορισμένες συνθήκες μπορεί να φτάσει στην ατομική κλίμακα.

Βασικό κομμάτι μίας τυπικής συσκευής είναι ένα σύστημα εκπομπής της δέσμης που συνήθως είναι πηγή LaB<sub>6</sub> (lanthanum hexaboride). Το σύστημα συνδέεται με πηγή υψηλής τάσης και έτσι αρχίζουν να εκπέμπονται ηλεκτρόνια στο κενό. Ακολουθεί ένα σύστημα μαγνητικών συγκεντρωτικών φακών που είναι υπεύθυνο για τη διάδοση της δέσμης που φθάνει στο σύστημα των αντικειμενικών φακών. Στους αντικειμενικούς φακούς η δέσμη διαμορφώνεται από τα εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και καθορίζεται η μεγέθυνση. Η δέσμη στη συνέχεια αλληλοεπιδρά με το δείγμα που είναι τοποθετημένο σε ειδική βάση. Η αλληλεπίδραση δέσμης-δείγματος έχει ως αποτέλεσμα η δέσμη να σκεδαστεί και να μεταβληθεί το πλάτος και η φάση της. Το μεταδιδόμενο κύμα που εξέρχεται από το δείγμα και φτάνει στον ανιχνευτή περιέχει τις πληροφορίες για τη δομή του δείγματος.



Σχήμα Α.20: Απεικόνιση μίας τυπικής συσκευής TEM.

#### A.5.7.: Φασματοσκοπία Mössbauer <sup>57</sup>Fe

Τα φάσματα <sup>57</sup>Fe Mössbauer συλλέχθηκαν σε γεωμετρία διέλευσης χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο Mössbauer σταθερής επιτάχυνσης εφοδιασμένο με πηγή ακτινοβολίας γ <sup>57</sup>Co(Rh) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ανάλυση των πειραματικά καταγεγραμμένων φασμάτων έγινε χρησιμοποιώντας τον κώδικα IMSG.

Η φασματοσκοπία Mössbauer είναι η κατ'εξοχήν φασματοσκοπία της στερεάς κατάστασης της ύλης. Βασίζεται στο φαινόμενο Mössbauer που ανακαλύφθηκε το



1958 από τον R.L Mössbauer (βραβείο Nobel, 1958) και αφορά το φαινόμενο συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις. Στη φασματοσκοπία Mössbauer χρησιμοποιείται ακτινοβολία  $\gamma$ . Έστω ότι ένας ελεύθερος πυρήνας με μάζα ηρεμίας  $M_0$  βρίσκεται αρχικά ακίνητος, ενώ μπορεί να βρίσκεται σε μία από δύο πυρηνικές ενεργειακές στάθμες που απέχουν κατά  $E_0$ . Η μετάβαση από την ανώτερη στην κατώτερη στάθμη, μπορεί να γίνει με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ενέργειας:

$$E_{\gamma(E)} = E_0 \left\{ 1 - \frac{E_0}{2M_0c^2} \right\}.$$

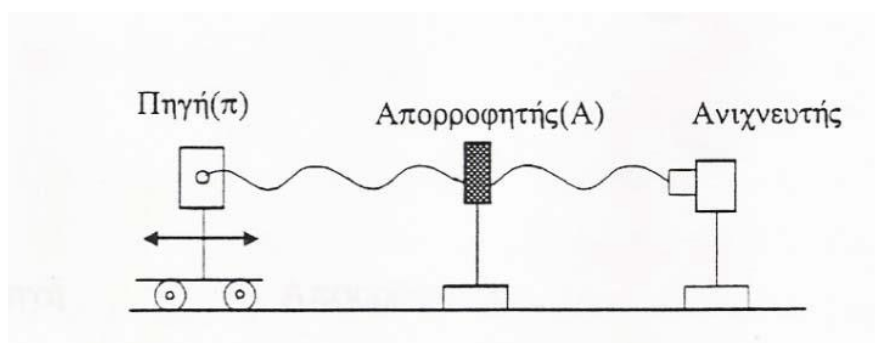
Η διαφορά  $E_0 - E_{\gamma(E)}$  οφείλεται στην ενέργεια ανακρούσεως  $E_R$  του πυρήνα. Κατά τη διέγερση ενός όμοιου πυρήνα πρέπει η ενέργεια της ακτίνας  $\gamma$  να είναι:

$$E_{\gamma(A)} = E_0 \left\{ 1 + \frac{E_0}{2M_0c^2} \right\} = E_0 + E_R.$$

Επομένως, εφόσον  $E_{\gamma(E)} < E_0 < E_{\gamma(A)}$  δεν είναι δυνατός ενεργειακά ο συντονισμός εκπομπής και απορρόφησης ακτίνων  $\gamma$  μεταξύ όμοιων ελεύθερων πυρήνων γιατί το εύρος των σταθμών αυτών είναι πολύ μικρότερο της ενέργειας ανάκρουσης  $E_R$ . Εάν τα άτομα των πυρήνων που εκπέμπουν κι εκείνων που μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία βρίσκονται μέσα σε ένα κρυσταλλικό υλικό, υπάρχει σημαντική πιθανότητα αυτοί οι πυρήνες να συντονιστούν. Εάν η ενέργεια ανάκρουσης είναι μικρότερη από την ενέργεια δεσμού των ατόμων στο πλέγμα, τότε οι ανακρούοντες πυρήνες μεταφέρουν όλη την ενέργεια  $E_R$  και την ορμή τους σε πάρα πολλά άτομα του περιβάλλοντός τους διεγείροντας έτσι νέες ταλαντώσεις στο πλέγμα. Η απορρόφηση όμως αυτής της ενέργειας γίνεται κατά κβαντισμένες ποσότητες. Έτσι, αν η ενέργεια  $E_R$  είναι μικρότερη από το στοιχειώδες κβάντο που μπορεί να απορροφηθεί από το πλέγμα, υπάρχει σημαντική πιθανότητα να συμβεί εκπομπή ή απορρόφηση με ενέργεια ανάκρουσης μηδέν. Οι συγκεκριμένες λοιπόν μεταβάσεις που αντιστοιχούν σε ενέργεια ανάκρουσης μηδέν, είναι υπεύθυνες για το φαινόμενο Mössbauer. Όταν μειώνεται η θερμοκρασία μέτρησης ή η ενέργεια των ακτίνων  $\gamma$ , αυξάνει η πιθανότητα μηδενικής ανάκρουσης. Όλα αυτά συμβαίνουν στη περίπτωση όμοιων πυρήνων σε κρυσταλλικό πλέγμα. Ο πυρήνας όμως του απορροφητή γενικά βρίσκεται σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον από τον πυρήνα της πηγής, και οι πυρηνικές ενεργειακές καταστάσεις του είναι διαφορετικές από αυτές της πηγής λόγω υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων. Με

κίνηση της πηγής σε σχέση με τον απορροφητή (το λεγόμενο φαινόμενο Doppler), όπως φαίνεται στο Σχήμα A.21, καλύπτεται αυτή η διαφορά και επιτυγχάνεται ο συντονισμός. Η εκπεμπόμενη λοιπόν ακτινοβολία έχει ενέργεια:  $E(\nu) = E_\gamma (1 \pm \nu/c)$ , όπου  $E_\gamma$  η ενέργεια της ακτινοβολίας όταν η ταχύτητα της πηγής είναι μηδέν,  $\nu$  η ταχύτητα της πηγής και  $c$  η ταχύτητα του φωτός. Οι μεταβολές στην ταχύτητα της πηγής επιφέρουν κατάλληλη μεταβολή στην ενέργεια των ακτίνων  $\gamma$  ώστε να επιτευχθεί ο συντονισμός.

Στο Σχήμα A.21 φαίνεται η πειραματική διάταξη ενός φασματόμετρου Mössbauer που περιλαμβάνει μια πηγή ακτινοβολίας  $\gamma$ . Η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από τον απορροφητή (δείγμα) π.χ. πυρήνας  $^{57}\text{Fe}$  που έχει τα άτομα Mössbauer στη βασική τους κατάσταση, μετράται σαν συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής.



Σχήμα A.21: Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου Mössbauer.

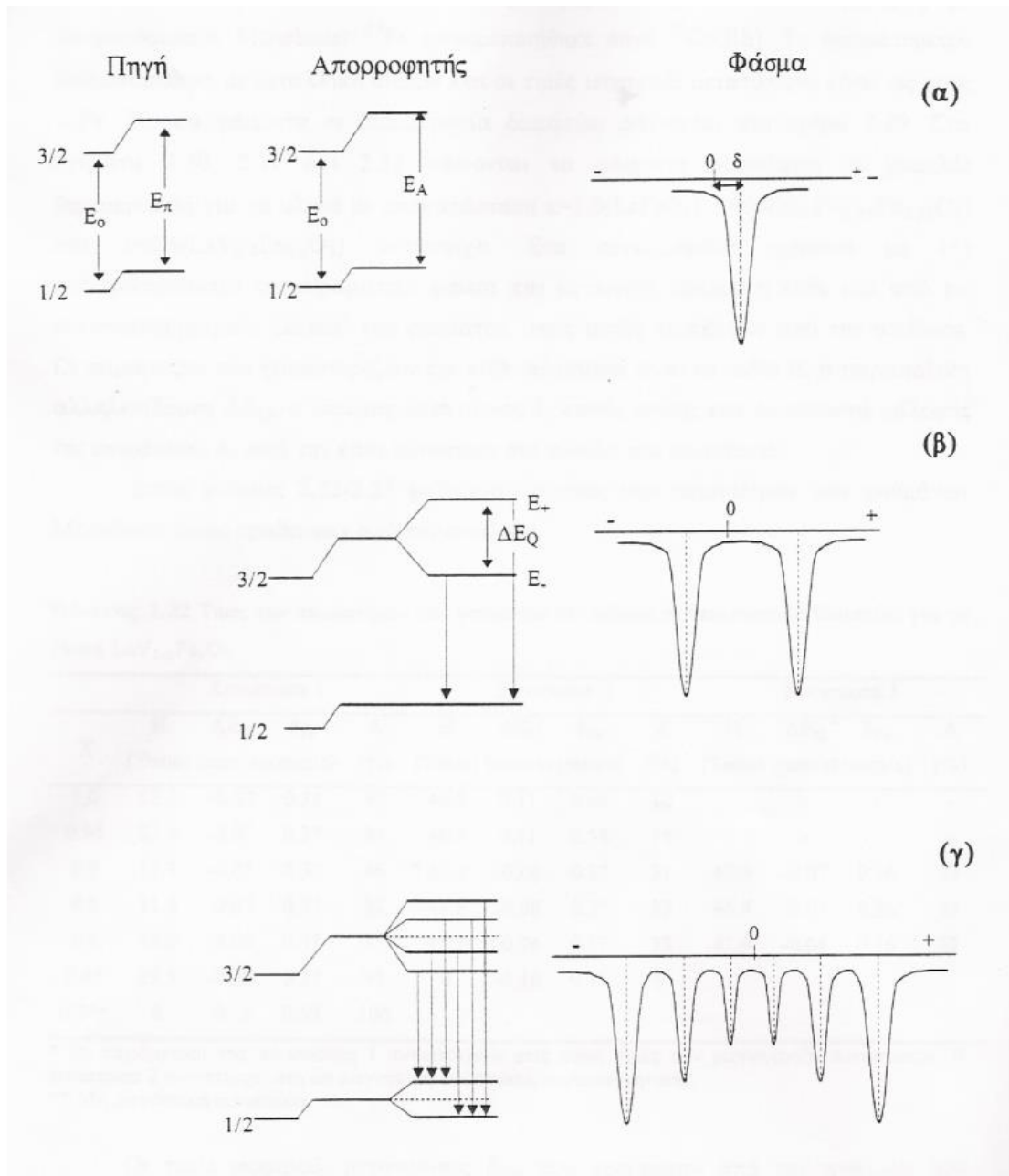
Το φάσμα Mössbauer απεικονίζει την σχετική απορρόφηση (%T) της ακτινοβολίας συναρτήσει της ταχύτητας της πηγής. Σε ορισμένες ταχύτητες η %T είναι μικρότερη απ'ότι σε άλλες εξαιτίας του φαινομένου του συντονισμού. Σε ταχύτητα μηδενική ( $\nu=0$ ) εμφανίζεται ελάχιστο στο φάσμα. Μέσω του φαινομένου Mössbauer μπορούν να μετρηθούν με ακρίβεια αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και του ατομικού και κρυσταλλικού περιβάλλοντος που είναι από  $10^{-8}$  eV έως  $10^{-6}$  eV και να προκύψουν σπουδαίες πληροφορίες για τη φυσική της στερεάς κατάστασης. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές συμβαίνουν είτε μεταξύ των ηλεκτρικών φορτίων που περιβάλλουν τον πυρήνα και του πυρηνικού φορτίου, είτε μεταξύ της πυρηνικής μαγνητικής ροπής και των μαγνητικών πεδίων που δημιουργούν τα ατομικά ηλεκτρόνια στη θέση του πυρήνα. Υπάρχουν τρεις παράμετροι οι οποίες εκφράζουν τις αλληλεπιδράσεις αυτές:

α) Η Ισομερής ή χημική μετατόπιση ( $\delta = \delta E(A) - \delta E(\pi)$ ) που είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα  $s$  – ηλεκτρόνια του ατόμου. Αυτό προκαλεί τη μετατόπιση της ενέργειας των πυρηνικών σταθμών. Με  $\delta E(A)$  και  $\delta E(\pi)$  είναι η διαφορά των πυρηνικών σταθμών στον απορροφητή και στην πηγή αντίστοιχα. Και επειδή ο πυρήνας του απορροφητή βρίσκεται σε διαφορετικό περιβάλλον από αυτόν της πηγής, ο συντονισμός δε συμβαίνει για  $v=0$  αλλά για  $v \neq 0$ . Ο παράγοντας αυτός ουσιαστικά εκφράζει τη διαφορά στα δύο χημικά περιβάλλοντα (πηγή και απορροφητή) κι έτσι εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται (π.χ. σθένος του ατόμου στο οποίο συμμετέχει).

β) Η Τετραπολική αλληλεπίδραση ( $\Delta E_Q$ ) εκφράζει το γεγονός όπου σε πολλούς πυρήνες η κατανομή του πυρηνικού φορτίου αποκλίνει από τη σφαιρική κατανομή. Η απόκλιση αυτή, εκφράζεται από την ηλεκτρική τετραπολική ροπή που εξαρτάται από τη συμμετρία των φορτίων γύρω από τον πυρήνα. Εξάγονται πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης.

γ) Η μαγνητική αλληλεπίδραση ( $H$ ) είναι το μαγνητικό πεδίο  $H$  που «αισθάνεται» ο πυρήνας και έτσι εξάγονται πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

Στο Σχήμα A.22 φαίνονται οι επιπτώσεις των τριών αυτών παραμέτρων στις ενεργειακές στάθμες του πυρήνα  $^{57}\text{Fe}$  (που είναι ο πυρήνας που μελετάται συνήθως) και τα αντίστοιχα φάσματα Mössbauer που προκύπτουν.



Σχήμα A.22:Υπέρλεπτη διάσπαση πυρηνικών σταθμών του  $^{57}\text{Fe}$  και τα αντίστοιχα φάσματα Mössbauer. α) Ισομερής μετατόπιση, β)Ισομερής μετατόπιση και τετραπολική αλληλεπίδραση, και γ) Ισομερής μετατόπιση και μαγνητική αλληλεπίδραση.

#### A.5.8. Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία $\text{N}_2$

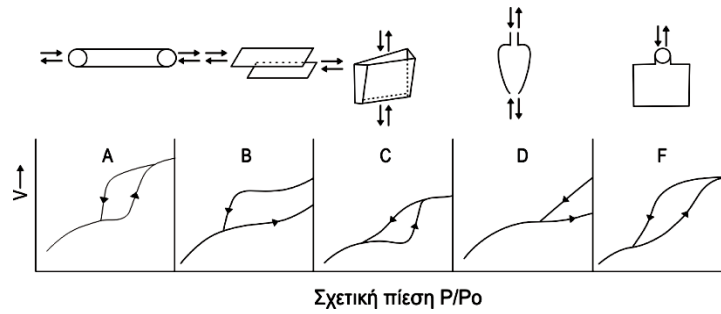
Υπάρχουν υλικά φυσικά ή συνθετικά που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν (προσροφούν) πάνω στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα κάποιου αερίου ή υγρού. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως προσροφητικά υλικά. Η δέσμευση αυτή όταν οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (20 – 50 kJ/mole), ονομάζεται φυσική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

μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, ονομάζεται χημική προσρόφηση.

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

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού, περιλαμβάνει μια διαδικασία που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Δηλαδή όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, μιας και το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται.

Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης. Η μορφή που έχει ο βρόχος αυτός εκφράζει τη γεωμετρική μορφή των πόρων (Σχήμα Α.23). Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές  $P/P_0$  από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησης του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.



Σχήμα A.23: Η γεωμετρική μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης της ισοθέρμου προσρόφησης – εκρόφησης.

Η φυσική προσρόφηση είναι φαινόμενο που εμφανίζεται σε οποιοσδήποτε περιβαλλοντικές συνθήκες (πίεσης και θερμοκρασίας) αλλά είναι μετρήσιμο μόνο σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Κατά συνέπεια τα πειράματα μετρήσεων επιφάνειας και μεγέθους πόρων εκτελούνται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K σε ατμοσφαιρική πίεση). Η αρχή της μεθόδου μέτρησης έχει να κάνει με τη διαδοχική εισαγωγή στο δείγμα γνωστών ποσών 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. Το προσροφούμενο ποσό 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.

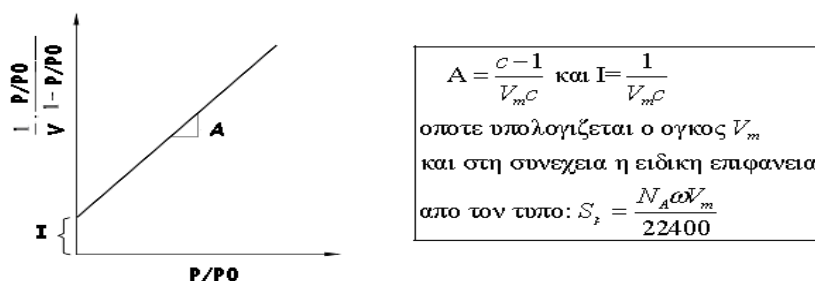
#### Μέθοδος BET

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. 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 του Langmuir (1), 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, 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 θερμοότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμοότητα συμπυκνώσεως. Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται κάνοντας τη γραφική παράσταση (Σχήμα A.24) με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στην Σχήμα A.24 η ειδική επιφάνεια.



Σχήμα A.24 (A) ένα παράδειγμα ισόθερμου BET, (B) μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου N<sub>A</sub> ο αριθμός Αβογαδρό και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.

<sup>1</sup> Εξίσωση Langmuir:  $\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m}$

## Β. Πειραματικό μέρος



B.1. Σύνθεση υβριδικών υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου/3-αμινο-φαινυλ-βορονικού οξέος (h-SPIONs/3APBA)

Υλικά και μέθοδοι

Για τη σύνθεση των υβριδικών νανοϋλικών στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν τα εξής χημικά υλικά:

Στερεά

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Τρις(ακετυλακετονάτο) σίδηρος(III) (Iron(III) acetylacetonate)	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	99.9
Υπερμαγγανικό κάλιο (Potassium permanganate)	$\text{KMnO}_4$	98
Βρωμιούχο τετραβουτυλαμμώνιο (Tetrabutylammonium bromide)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{Br})$	98
Υδροξείδιο του νατρίου (Sodium hydroxide)	$\text{NaOH}$	99
3-Αμινο(φαινυλο)βορονικό οξύ (3-Aminophenylboronic acid monohydrate)	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2 \cdot \text{HCl}$	98

Υγρά

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Ολεϋλαμίνη (Oleylamine)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}$ $\text{H}_2\text{NH}_2$	70
Διμεθυλομεθαναμίδιο (N,N-Dimethylformamide, DMF)	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	99.8
Θειονυλοχλωρίδιο (Thionyl chloride)	$\text{SOCl}_2$	97
Αιθανόλη (Ethanol)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.9
Τολουόλιο (Toluene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	99.99
Χλωροφόρμιο (Chloroform)	$\text{CHCl}_3$	99.8
Εξάνιο (Hexane)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	99.7
Κυκλοεξάνιο(Cyclohexane)	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	99.5

## Αέρια

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Άζωτο (Nitrogen)	N <sub>2</sub>	99.999

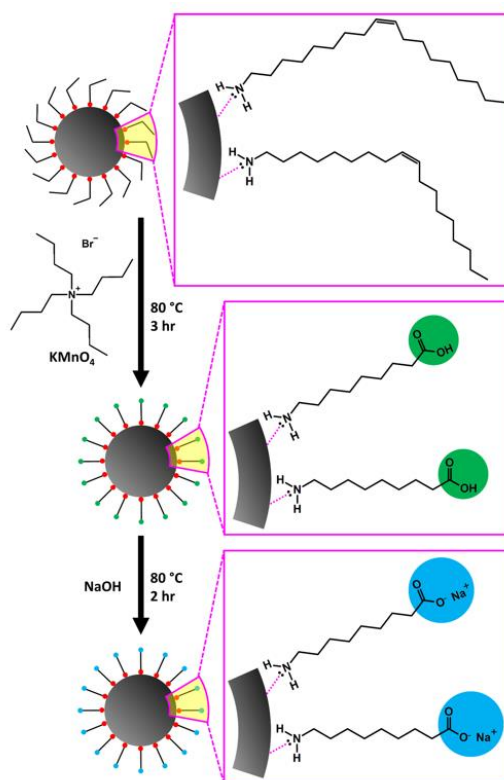
*Οργανόφιλα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου, o-SPIONs*

Τα οργανόφιλα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου, o-SPIONs, συντέθηκαν μέσω μίας απλής θερμολυτικής μεθόδου, η οποία αποτελείται από ένα μοναδικό στάδιο. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η πρόδρομη ένωση σιδήρου (τρις(ακετυλακετονάτο)σίδηρος (III)) διασπάται θερμικά παρουσία ολεϋλαμίνης σε αδρανή ατμόσφαιρα για την αποφυγή περαιτέρω οξείδωσης, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σφαιρικών, οργανόφιλων νανοσωματιδίων καλυμμένων επιφανειακά με ολεϋλαμίνη. Με αυτή τη μέθοδο, τα επικαλυμμένα o-SPIONs παράγονται χωρίς την χρήση άλλων χημικών αντιδραστηρίων, όπως διαλυτών ή ενώσεων συναρμογής, καθώς στη συγκεκριμένη συνθετική μέθοδο η ολεϋλαμίνη κατέχει το ρόλο του διαλύτη (θερμοκρασία βρασμού 350° C), της τασιενεργού ένωσης η οποία διακοσμεί την επιφάνεια των οργανόφιλων νανοσωματιδίων και ταυτόχρονα του αναγωγικού παράγοντα.<sup>55</sup> Ο πολλαπλός ρόλος της ολεϋλαμίνης καθιστά αυτή τη μέθοδο ως μία από τις πιο εύχρηστες, απλές και χαμηλού κόστους συνθετικές πορείες για τη σύνθεση υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου.

Σε μία τυπική σύνθεση, 2mmol της πρόδρομης ένωσης τρις(ακετυλακετονάτο)-σίδηρος(III) (0.7063 g) διασπείρονται σε 40 ml ολεϋλαμίνης υπό ροή αζώτου και θέρμανση στους 80° C για 30 λεπτά υπό αναρροή (reflux). Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 250° C για 60 λεπτά, οπότε και σχηματίζονται τα νανοσωματίδια. Με το πέρας της μίας ώρας, το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα τα νανοσωματίδια διαχωρίζονται μέσω καταβύθιση χρησιμοποιώντας 30 ml αιθανόλης σε ηρεμία για 12 ώρες. Τα τελικά **o-SPIONs** λαμβάνονται έπειτα από συνεχείς εκπλύσεις με αιθανόλη και τολουόλιο με φυγοκέντριση μέχρις ότου απομακρυνθεί η περίσσεια ολεϋλαμίνης και το δείγμα παραλαμβάνεται τελικώς μετά από ξήρανση σε συνθήκες δωματίου σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης σκούρου καφέ χρώματος (fine powder).

*Υδρόφιλα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου, h-SPIONs*

Τα οργανόφιλα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου, τα οποία παράχθηκαν μέσω της μεθόδου που προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των υδρόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, h-SPIONs. Η μετατροπή της λειτουργικότητας τους επιτεύχθηκε μέσω μίας καινοτόμου αντίδρασης «ψαλιδίσματος» των μορίων της ολεϋλαμίνης στην επιφάνεια των μαγνητικών πυρήνων. Η επιφανειακή αντίδραση τροποποίησης πραγματοποιείται με το σπάσιμο της μεγάλης οργανικής αλυσίδας των μορίων ολεϋλαμίνης στη μέση, εκεί όπου εντοπίζεται ο διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα (Σχήμα Β.1).



Σχήμα Β.1: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου επιφανειακής τροποποίησης των SPIONs με τη μέθοδο «ψαλιδίσματος» των μορίων ολεϋλαμίνης.

Πιο συγκεκριμένα, ακολουθώντας τη γνωστή χημική αντίδραση οξειδωσης αλκενίων από υπερμαγγανικό κάλιο οι διπλοί δεσμοί άνθρακα-άνθρακα μπορούν να διασπαστούν δημιουργώντας λειτουργικές, τερματικές καρβοξυλικές ομάδες.<sup>169</sup> Το βρωμιούχο τετραβουτυλαμμώνιο λειτουργεί ως καταλύτης μεταφοράς φάσης ενώ το υδροξείδιο του νατρίου χρησιμοποιείται για τον ιονισμό της λειτουργικής ομάδας

οξυγόνου. Με αυτό τον τρόπο, τα μαγνητικά νανοσωματίδια μετατρέπονται από οργανόφιλα σε εξαιρετικά υδρόφιλα. Ακόμα, η απλότητα και η αναπαραγωγιμότητα σε συνδυασμό με την αποφυγή περίπλοκων μεθόδων σχηματισμού συμπλόκων ανταλλαγής αποτελούν τα σημαντικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου.

Η αντίδραση οξειδωτικής διάσπασης του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της τασιενεργής ένωσης για την μετατροπή της λειτουργικότητας των νανοσωματιδίων έχει ως εξής: προετοιμάζονται μία διασπορά από 100 mg o-SPIONs σε 30 ml κυκλοεξάνιο με απλή μαγνητική ανάδευση, ένα διάλυμα από 100 mg  $\text{KMnO}_4$  σε 30 ml κυκλοεξάνιο με απλή μαγνητική ανάδευση και θέρμανση στους  $60^\circ \text{C}$  (βαθύ μωβ χρώμα) και ένα διάλυμα από 610 mg βρωμιούχου τετραβουτυλαμμωνίου σε 30 ml κυκλοεξάνιο με απλή μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια, η διασπορά των o-SPIONs μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη με συνεχή μαγνητική ανάδευση και διαδοχικά στη φιάλη προστίθεται η διασπορά του  $\text{KMnO}_4$  και του βρωμιούχου τετραβουτυλαμμωνίου. Το μίγμα θερμαίνεται στους  $80^\circ \text{C}$  για 3 ώρες υπό αναρροή. Αφού το μίγμα ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, σε αυτό προστίθεται 20 ml διαλύματος  $\text{NaOH}$  ( $7 \times 10^{-4} \text{M}$ ) και εν συνεχεία θερμαίνεται στους  $80^\circ \text{C}$  για 2 ώρες υπό αναρροή. Αφού το μίγμα ψυχθεί σε συνθήκες δωματίου, η περίσσεια των αντιδραστηρίων απομακρύνονται με εκπλύσεις με απιονισμένο νερό μέσω φυγοκεντρίσεων και τα **h-SPIONs** διατηρούνται σε απιονισμένο νερό.

#### *Υβριδικά νανοσωματίδια h-SPIONs/3APBA*

Τα υβριδικά νανοσωματίδια h-SPIONs/3APBA παράγονται με βάση τα υδρόφιλα μαγνητικά νανοσωματίδια, που τροποποιούνται επιφανειακά μέσω «ψαλιδίσματος» του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα της ολεϋλαμίνης. Αναλυτικότερα, η δημιουργία των υβριδικών λαμβάνει χώρα σε δύο βήματα.<sup>170</sup> Στο πρώτο βήμα, σχηματίζονται ακυλο-χλωρικά (acyl chlorides) παράγωγα των υδρόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων μέσω μίας καθιερωμένης αντίδρασης με χρήση  $\text{SOCl}_2$ . Το μόριο του χλωρίου καταλαμβάνει τη θέση της ομάδας  $-\text{OH}$  στην επιφάνεια των h-SPIONs. Στο επόμενο βήμα, το τερματικό  $-\text{Cl}$  ανταλλάσσεται με την αμίνη του 3-αμινο-φαινυλικού βορονικού οξέος που τελικά δεσμεύεται ομοιοπολικά στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

Τα ενδιάμεσα ακυλο-χλωρικά παράγωγα των SPIONs παρασκευάζονται μέσω ανάμιξης με μαγνητική ανάδευση της διασποράς των h-SPIONs σε DMF (60 mg σε 60 ml) με 75 ml SOCl<sub>2</sub>. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και το τελικό υλικό λαμβάνεται έπειτα από εκπλύσεις με τολουόλιο και ξήρανση σε συνθήκες δωματίου. Από τα ακυλο-χλωρικά παράγωγα SPIONs, 30 mg διασπείρονται σε 10 ml αιθανόλη με μαγνητική ανάδευση ενώ ισόποσα προετοιμάζεται και το διάλυμα του 3APBA. Το διάλυμα της ένωσης βορονικού οξέος προστίθεται στα SPIONs υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Η περίσσεια του 3APBA απομακρύνθηκε με εκπλύσεις αιθανόλης μέσω φυγοκεντρίσεων και το τελικό υλικό, **h-SPIONs/3APBA**, διατηρήθηκε σε διάλυμα απιονισμένου νερού.

Βιολογική δράση υδρόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου

*Κυτταρικές σειρές*

Για τη μελέτη της κυτταροτοξικότητας των SPIONs χρησιμοποιήθηκαν οι εξής κυτταρικές σειρές:

1. Human embryonic kidney 293 cells (HEK293)
2. Human cell line derived from cervical cancer (HeLa)
3. Leiomyosarcoma cells (LMS)

Τα κύτταρα HEK293 και HeLa καλλιεργήθηκαν σε θρεπτικό μέσο υψηλής συγκέντρωσης γλυκόζης ενώ τα κύτταρα LMS σε θρεπτικό μέσο χαμηλής συγκέντρωσης γλυκόζης. Για την τελική σύσταση του θρεπτικού μέσου DMEM (high και low glucose), προστέθηκε 10% v/v Foetal Bovine Serum (FBS), αντιβιοτικά (100IU πενικιλίνη και 100μg/ml στρεπτομυκίνη) και L-γλουταμίνη τελικής συγκέντρωσης 2mM. Οι κυτταρικές καλλιέργειες διατηρήθηκαν σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας στους 37°C, 5% CO<sub>2</sub> μέσα σε επωαστικό κλίβανο (επωαστής).

*Εκτίμηση της βιωσιμότητας των κυττάρων*

Η μέθοδος MTT βασίζεται στη μετατροπή των αλάτων τετραζολίου σε μη διαλυτά παράγωγα φορμαζάνης, αποτελεί χρωματομετρική μέθοδο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για τη μελέτη πολλαπλασιασμού των κυττάρων όσο και για τη μελέτη της κυτταροτοξικότητας. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ικανότητα των ζωντανών κυττάρων να ανάγουν το διαλυτό κίτρινο άλας τετραζολίου (κίτρινη χρωστική) σε αδιάλυτους μωβ κρυστάλλους φορμαζάνης, πιο συγκεκριμένα το MTT οξειδώνεται από τις αφυδρογονάσεις των μιτοχονδρίων των ζωντανών κυττάρων και παράγονται μωβ χρώματος κρύσταλλοι φορμαζάνης. Το ενδοκυτταρικό, αδιάλυτο στο

νερό, μωβ ίζημα που προκύπτει μπορεί να διαλυτοποιηθεί και να μετρηθεί με φασματομετρία.

Για την πραγματοποίηση της μεθόδου πραγματοποιήθηκε σπορά 5000 κυττάρων σε πολυτριβλία 96 φρεατίων. Τα πολυτριβλία παρέμειναν στον επωαστή για 24 ώρες. Ακολούθησε η προσθήκη των h-SPIONs σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις και επώαση για 24 και 48 ώρες. Έπειτα από το πέρας του επιθυμητού χρόνου επώασης έγινε προσθήκη 50  $\mu$ L MTT ( $c = 3 \text{ mg/mL}$  σε PBS) και τα πολυτριβλία επώαστηκαν για επιπλέον 3 ώρες. Μετά το πέρας των τριών ωρών, έγινε αναρρόφηση του υπερκείμενου από κάθε φρεάτιο με προσοχή ώστε να μη διαταραχθεί το ίζημα που δημιουργήθηκε (μωβ κρύσταλλοι φορμαζάνης). Επόμενο βήμα αποτελεί η προσθήκη 200  $\mu$ L DMSO σε κάθε φρεάτιο για διαλυτοποίηση των κρυστάλλων έως ότου το διάλυμα να είναι ομοιογενές. Τελικό βήμα, αποτελεί η μέτρηση σε φασματοφωτόμετρο στα 540 nm και 690 nm (background) και πραγματοποιήθηκε αυτόματη αφαίρεση της τιμής της οπτικής πυκνότητας στα 540 nm και στα 690 nm. Η αναστολή του κυτταρικού πολλαπλασιασμού των κυττάρων στα φρεάτια εκφράζεται ως το ποσοστό επί τοις εκατό (%) σε σχέση με τα φρεάτια control.

#### *Ικανότητα Σχηματισμού Αποικιών*

Για την εκτίμηση της ικανότητας των κυττάρων να δημιουργούν αποικίες μετά από την έκθεση τους στα h-SPIONs πραγματοποιήθηκε σπορά 25.000 κυττάρων σε πολυτριβλία 24-φρεατίων. Μετά από επώαση για 24 ώρες προστέθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις h-SPIONs και τα κύτταρα επώαστηκαν για 24 ώρες. Μετά από 24 ώρες έκθεσης στα h-Spions τα κύτταρα αποκολλήθηκαν, μετρήθηκαν και έγινε εκ νέου σπορά 2.500 κυττάρων σε τριβλία διαμέτρου 6 εκατοστών. Τα κύτταρα αφέθηκαν να σχηματίσουν αποικίες για διάστημα 7 ημερών. Στη συνέχεια το υπερκείμενο απορρίφθηκε και τα κύτταρα ξεπλύθηκαν με PBS 2 mL ανά φρεάτιο. Στη συνέχεια προστέθηκαν 5 ml μίγματος μεθανόλης:οξικού οξέος 3:1 και τοποθετήθηκαν στους  $-20^{\circ}\text{C}$  για 10 λεπτά. Στα κύτταρα προστέθηκε χρώση Giemsa (1:10) για 30 λεπτά, και ακολούθησε πλύση των τριβλίων. Η εκτίμηση του αριθμού των αποικιών που σχηματίστηκαν πραγματοποιήθηκε με ανάλυση ψηφιακών φωτογραφιών από το πρόγραμμα Open CFU.

#### *Εκτίμηση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης*

Χρησιμοποιήθηκε η χρωστική Trypan blue η οποία αν υπάρχουν βλάβες στη μεμβράνη των κυττάρων εισέρχεται στο εσωτερικό τους και τα χρωματίζει μπλε. Έγινε σπορά

25.000 κυττάρων σε πολυτριβλία 24-φρεατίων και μετά από επώαση 24 ωρών προστέθηκαν τα h-SPIONS σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Τα κύτταρα επώαστηκαν για 48 ώρες, εκπλύθηκαν με PBS, αποκολλήθηκαν με θρυψίνη και προστέθηκε η χρωστική. Ακολούθησε μέτρηση και ποσοτικοποίηση των κυττάρων με τη χρήση του αιμοκυτταρομέτρου.

#### *Εκτίμηση της επαγωγής της απόπτωσης*

Με την κυτταρομετρία ροής, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της ανίχνευσης του είδους του κυτταρικού θανάτου που προκαλούν τα h-SPIONS. Η AnnexinV-FITC είναι μία χρωστική η οποία προσδένεται στη φωσφατιδυλοσερίνη, φωσφολιπίδιο της κυτταρικής μεμβράνης. Σε φυσιολογικά κύτταρα, η φωσφατιδυλοσερίνη περιορίζεται στην εσωτερική στιβάδα της κυτταροπλασματικής μεμβράνης, αλλά μετακινείται και προς την κυτταρική επιφάνεια κατά την απόπτωση, όπου δεσμεύεται από την AnnexinV-FITC. Το Propidium Iodide (PI) δεσμεύεται σε κύτταρα των οποίων το DNA έχει υποστεί βλάβη.

Πραγματοποιήθηκε σπορά κυττάρων σε πολυτριβλία 6 φρεατίων (50.000 κύτταρα/φρεάτιο σε τελικό όγκο 2mL DMEM) και επώαστηκαν για 24 ώρες. Με το πέρας αυτού του χρόνου προστέθηκαν τα h-SPIONS σε συγκέντρωση 20 µg/mL και αφέθηκαν στον επωαστή για άλλες 24 ώρες. Έπειτα, έγινε συλλογή του υπεκείμενου από κάθε φρεάτιο σε αντίστοιχους σωλήνες falcon, ξέπλυμα μία φορά με 2mL PBS κάθε φρεάτιο το οποίο συλλέχθηκε επίσης και τοποθετήθηκε στο αντίστοιχο falcon. Έπειτα τοποθετήθηκαν 0.25mL θρυψίνης/φρεάτιο, τοποθετήθηκαν στον επωαστή για 2-3 min μέχρι που αποκολλήθηκαν. Προστέθηκαν επιπλέον 2 mL PBS/φρεάτιο και πραγματοποιήθηκε ήπια ανάδευση και συλλογή του κυτταρικού εναιωρήματος και τοποθέτηση του στα αντίστοιχα falcon. Η μέτρηση των κυτταρικών εναιωρημάτων που συλλέχθηκε έγινε με τη χρήση του αιμοκυτταρομέτρου. Τα κυτταρικά εναιωρήματα φυγοκεντρήθηκαν στις 3.000rpm για 5 λεπτά. Στο ενδιάμεσο υπολογίστηκε ο όγκος του Calcium Buffer 1x, που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε falcon ώστε να υπάρχουν  $10^5$  κύτταρα/100µL Calcium Buffer 1x. Με το τέλος της φυγοκέντρωσης αφαιρέθηκε το υπερκείμενο και προστέθηκε ο κατάλληλος όγκος του Calcium Buffer 1x στο κυτταρικό ίζημα και εφαρμόστηκε ήπια ανάδευση του. Έπειτα τα κυτταρικά εναιωρήματα μεταφέρθηκαν σε eppendorf (100µL/ $10^5$  κύτταρα/eppendorf). Τα eppendorf μεταφέρθηκαν σε σκοτεινό θάλαμο (διότι η Annexin-FITC είναι φωτοευαίσθητη) όπου σε κάθε ένα προστέθηκαν 5µL Annexin και 5µL PI (stock 50

μg/mL), αναδεύτηκαν ήπια και αφέθηκαν 15 λεπτά για επώαση σε θερμοκρασία δωματίου. Με το τέλος των 15 λεπτών έγινε επιπλέον προσθήκη 1mL Calcium Buffer 1x. Τα δείγματα μετρήθηκαν στο κυτταρόμετρο ροής CyFlow® ML με argon laser (λεχ 488nm) όπου πραγματοποιήθηκε ανάλυση και προσδιορισμός % του ποσοστού των κυττάρων που βρίσκονται σε αποπτωτική ή νεκρωτική φάση).

#### *Ανάλυση κυτταρικού κύκλου*

Η κατανομή των κυττάρων στις φάσεις του κυτταρικού κύκλου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κυτταρομέτρου ροής (Partec ML, Partec GmbH, Germany) μετά επώαση των κυττάρων για 24 ώρες με h-SPIONs και χρώση τους με 50 ng/ml PI. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με τη χρήση του λογισμικού CellQuest v.3.1.

#### *Ποσοτικοποίηση Δραστικών Μορφών Οξυγόνου (ΔΜΟ)*

Οι ΔΜΟ είναι μόρια που περιέχουν ρίζες υδροξυλίου ή υπεροξειδία με μη συζευγμένα ηλεκτρόνια. Σε υγιή αερόβια κύτταρα, τα ΔΜΟ παράγονται φυσικά ως υποπροϊόν οξειδωτικής φωσφορυλίωσης, ή οξειδωσης που καταλύεται από μέταλλο με ελεγχόμενο ρυθμό. Εντούτοις, η παραγωγή ΔΜΟ μπορεί να προκληθεί υπό κάποιες συνθήκες στρες, ιδιαίτερα από την έκθεση σε περιβαλλοντικά οξειδωτικά και ορισμένα φάρμακα που οδηγούν σε οξειδωτικό στρες. Η υπέρβαση του αριθμού των ΔΜΟ μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα δομικά στοιχεία των κυττάρων, συμπεριλαμβανομένου του DNA, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων, και τελικά να οδηγήσει στον κυτταρικό θάνατο. Η κυτταροδιαπερατή διοξειδική 2', 7'-διχλωροδιϋδροφθορεσκεΐνη (H2DCFDA) είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος δείκτης ΔΜΟ. Οι ενδοκυτταρικές εστεράσες διασπούν DCFH-DA στους δύο δεσμούς εστέρα, παράγοντας ένα σχετικά πολικό και αδιαπέραστο από την κυτταρική μεμβράνη προϊόν, H2DCF. Αυτό το μη φθορίζον μόριο συσσωρεύεται ενδοκυτταρικά και η επακόλουθη οξείδωση αποδίδει το εξαιρετικά φθορίζον προϊόν DCF. Η οξειδοαναγωγική κατάσταση του δείγματος μπορεί να παρακολουθηθεί ανιχνεύοντας την αύξηση του φθορισμού. Η συσσώρευση DCF σε κύτταρα μπορεί να μετρηθεί με αύξηση του φθορισμού στα 530 nm όταν το δείγμα διεγείρεται στα 485 nm. Ο φθορισμός στα 530 nm μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας κυτταρόμετρο ροής και θεωρείται ότι είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου στα κύτταρα.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σπορά 150.000 κυττάρων σε τελικό όγκο 2mL σε πολυτρυβλίο 6 φρεατίων. Μετά το πέρας 4 ωρών ,διάστημα στο οποίο τα κύτταρα προσκολλήθηκαν στο πυθμένα του τρυβλίου, προστέθηκαν τα h-SPIONs σε



συγκέντρωση 20 µg/mL. Το πολυτρυβλίο επώαστηκε για 24 ώρες στον επωαστή. Την επόμενη μέρα προστέθηκαν 0.25 mL θρυψίνη σε κάθε φρεάτιο και τα κύτταρα επώαστηκαν για 2-3 λεπτά ώστε να γίνει η αποκόλληση τους. Ακολούθως, έγινε ανάδευση των κυττάρων κάθε φρεατίου με 2 mL PBS, ώστε να γίνει πλήρης αποκόλληση, συλλογή των κυττάρων, τοποθέτηση τους σε eppendorf και φυγοκέντρωση τους για 5 λεπτά στις 3.000 rpm. Το υπερκείμενο απορρίφθηκε και το ίζημα αναδεύτηκε με 2 mL HBSS. Έπειτα, προστέθηκε DCFDA σε κάθε σωλήνα σε τελική συγκέντρωση 2.5µM. Τα δείγματα επώαστηκαν για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκαν PI σε τελική συγκέντρωση 10 µg/ml ώστε να προσδιοριστεί και ο πληθυσμός των κυττάρων που έχουν υποστεί βλάβες στο DNA τους. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον πάγο και μετρήθηκαν στο κυτταρόμετρο ροής ώστε να εντοπιστεί ο αριθμός των ΔΜΟ.

#### *Συνεστιακή μικροσκοπία*

Για να διαπιστωθεί αν τα h-SPIONs εισέρχονται στο εσωτερικό των κυττάρων πραγματοποιήθηκε σύζευξή τους με τη χρωστική Rhodamine-B. Συγκεκριμένα ένα υδατικό διάλυμα h-SPIONs (40 mg h-SPIONs σε 50 ml δις απεσταγμένο νερό) αναμίχθηκε με υδατικό διάλυμα Rhodamine-B (40 mg h-SPIONs σε 50 ml δις απεσταγμένο νερό) για 24 ώρες. Τα h-SPIONs με Rhodamine-B συλλέχθηκαν και εκκλύθηκαν με 100 ml δις απεσταγμένο νερό με φυγοκέντρωση στις 6000 στροφές για 30 λεπτά. Τα κύτταρα καλλιεργήθηκαν σε καλυπτρίδες και επώαστηκαν είτε με 10 µg/ml Rhodamine-B είτε με 10µg/ml h-SPIONs με Rhodamine-B για 1 ώρα πριν τη μονιμοποίησή τους με 3.7% παραφορμαλδεΐδης (PFA). Ακολούθησε παρατήρηση και λήψη ψηφιακών φωτογραφιών σε μικροσκόπιο Leica TCS-SP5.

#### *Στατιστική ανάλυση*

Τα δεδομένα παρουσιάζονται ως μέσοι όροι  $\pm$  τυπική απόκλιση. Για την ανάλυσή τους χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πρόγραμμα SPSS 20.0 (SPSS, Inc., Chicago, USA) ενώ τα γραφήματα δημιουργήθηκαν με τη χρήση του λογισμικού Graphpad v.8.

B.2. Σύνθεση υβριδικών υπερδομών νανοϋλικων άνθρακα/λυσοζύμης  
 Η δημιουργία των υβριδικών υπερδομών βασίστηκε σε διαφορετικές δομές νανοϋλικών άνθρακα και πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν νανοδίσκοι, νανοσωλήνες και γραφένιο. Οι μέθοδοι σύνθεσης και τροποποίησης των νανοϋλικών άνθρακα καθώς και η ακινητοποίηση του ενζύμου για τη δημιουργία των υβριδικών υπερδομών περιγράφονται παρακάτω.

Υλικά και μέθοδοι

Για τη σύνθεση των υβριδικών νανοϋλικών στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν τα εξής χημικά υλικά:

Στερεά

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Γραφίτης (Graphite powder)	-	-
Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multiwalled Carbon Nanotubes)	-	95
Νανοδίσκοι άνθρακα (Carbon Nanodisks)	-	-
3,4-διυδροξυβενζαλδεΰδη (3,4-Dihydroxybenzaldehyde)	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$	97
Σαρκοζίνη (Sarcosine)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	99
1,1'-καρβονυλδιμιδαζόλη (1,1'-Carbonyldiimidazole, CDI)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$	97
Λυσοζύμη από ασπράδι αυγού (Lysozyme (from chicken egg white, $\geq 40,000$ units/mg protein) (Lys))	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}_6$	90
4-(2 υδροξυαιθυλ)πιπεραζινο-1-αιθανοσουλφονικό οξύ (4-(2-Hydroxyethyl)piperazine-1-ethanesulfonic acid (HEPES))	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	99.5
Μικροοργανισμός <i>Micrococcus lysodeikticus</i> ATCC No. 4698	-	

Υγρά

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Διμεθυλομεθαναμίδιο	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	99.8

(N,N-Dimethylformamide, DMF)		
Αιθανόλη (Ethanol)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.9
Ακετόνη (Acetone)	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	99.9

*Ομοιοπολική επιφανειακή τροποποίηση νανοϋλικών άνθρακα μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης*

Η επιφανειακή τροποποίηση των αδρανών νανοϋλικών άνθρακα σε λειτουργικά παράγωγα επιλέγεται να πραγματοποιηθεί μέσω της αντίδρασης της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης. Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος, το εκτεταμένο αρωματικό σύστημα των νανοϋλικών άνθρακα λειτουργεί ως διπολαρόφιλο, με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις διπολικής κυκλοπροσθήκης να είναι εφικτές σε αυτή την οικογένεια υλικών. Η αντίδραση 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης επιλέγεται για την τροποποίηση τους με βάση της ικανότητας της να προσαρτίζει στην επιφάνεια των νανοϋλικών μόνο ένα είδος λειτουργικής ομάδας, που επιλέγεται κατά βούληση από ένα μεγάλο εύρος. Στην παρούσα εργασία, η επιφάνεια των νανοϋλικών άνθρακα επιλέγεται να διακοσμηθεί από υδροξυλομάδες με σκοπό την αύξηση της χημικής δραστηριότητας και της διασποράς σε εύρος διαλυτών.

*Υβριδικές υπερδομές νανοϋλικών άνθρακα/λυσοζύμης*

Η λυσοζύμη είναι ένα ένζυμο φυσικής προέλευσης, αντιμικροβιακής δράσης, με σημαντική βιολογική δραστηριότητα και χαμηλή τοξικότητα. Τα τελευταία χρόνια, η λυσοζύμη επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές, όπως οι συσκευασίες τροφίμων, στην ιατρική και στη κοσμητολογία. Οι ερευνητές, που εργάζονται στη βελτίωση του χρόνου ημιζωής και στην επέκταση της χρήσης της λυσοζύμης σε περισσότερους τομείς, έχουν παρατηρήσει ιδιαίτερα θετικά αποτελέσματα όταν το ένζυμο ακινητοποιείται σε νανοϋλικά. Ο σχηματισμό υβριδικών νανοβιοκαταλυτών, που δομούνται από νανοϋλικά και λυσοζύμη, παρουσιάζουν βελτιωμένη σταθερότητα και δραστηριότητα.<sup>171</sup> Σε αυτό το πλαίσιο, τα τροποποιημένα με λειτουργικές υδροξυλομάδες νανοϋλικά άνθρακα μελετώνται ως προς την ικανότητα ενίσχυσης για τη δράση και της σταθερότητας της λυσοζύμης. Ο σχηματισμός των υβριδικών υπερδομών νανοϋλικών άνθρακα/λυσοζύμης πραγματοποιήθηκε μέσω ομοιοπολικών επιφανειακών αλληλεπιδράσεων.<sup>172,173</sup>

*Προσδιορισμός ενζυμικής δραστηριότητας (αντιμικροβιακής δράσης) των νανοβιοκαταλυτών που αναπτύχθηκαν*

Η δραστηριότητα της λυσοζύμης μελετήθηκε με θολερομετρική μέθοδο (Turbimetric assay) σύμφωνα με την οποία προσδιορίζεται η μεταβολή της απορρόφηση συναρτήσει του χρόνου, η οποία οφείλεται στη θολερότητα που παρουσιάζει ένα αιώρημα βακτηριακών κυττάρων, και παρουσία κάποιου ενζύμου με λυτική δράση όπως είναι η λυσοζύμη μειώνεται. Το ένζυμο αποικοδομεί τα κύτταρα, μειώνει τη συγκέντρωσή τους και κατά συνέπεια τη θολερότητά τους και έτσι αναμένεται μείωση της αρχικής μετρούμενης απορρόφησης του αιωρήματος με την πάροδο του χρόνου.<sup>174</sup>

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στη θολερομετρική μέθοδο ήταν οι εξής: ένα αιώρημα του βακτηρίου *Micrococcus lysodeikticus* 0.6 mg/mL σε 66 mM ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού καλίου ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ ), pH=6.2, αναμιγνύεται με διάλυμα λυσοζύμης (ελεύθερης ή ακινητοποιημένης) στο ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα, συγκέντρωσης 0.1 mg/ml και 1 mg/ml αντίστοιχα, σε τελικό όγκο 1mL. Η τελική συγκέντρωση του βακτηρίου στην αντίδραση ήταν 0.15 mg/ml, του σκευάσματος της ελεύθερης λυσοζύμης 2.5 μg/ml ενώ του νανοβιοκαλύτη 0.1 mg/ml. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 25° C και η θολερότητα προσδιορίστηκε φωτομετρικά στα 450 nm, για 5 min ανά 30s ec. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν. Μία μονάδα ενεργότητας, unit, προκαλεί αλλαγή στην απορρόφηση του διαλύματος στα A450 κατά 0,001 ανά λεπτό σε pH 6.2 στους 25° C, χρησιμοποιώντας ένα εναιώρημα *Micrococcus lysodeikticus* ως υπόστρωμα, σε μείγμα αντίδρασης 1 ml (διαδρομή φωτός 1 cm).

Για την μελέτη της σταθερότητας των νανοβιοκαταλυτών χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση λύσης των βακτηριακών κυττάρων *Micrococcus lysodeikticus*, όπως περιγράφεται παραπάνω, για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας των νανοβιοκαταλυτών μετά από αποθήκευσή τους 4° C, σε αιώρημα ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού καλίου 66 mM, pH=6.2) για διάφορα χρονικά διαστήματα από τη μέρα παρασκευής τους μέχρι 30 ημέρες. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

Για την μελέτη επαναχρησιμοποίησης των νανοβιοκαταλυτών χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση λύσης των βακτηριακών κυττάρων *Micrococcus lysodeikticus*, όπως περιγράφεται παραπάνω. Μετά από κάθε κύκλο αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν πλύσεις του νανοβιοκαταλύτη με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου 66 mM,

pH=6.2, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα βακτηρίων και θραυσμάτων τους και ο νανοβιοκαταλύτης επαναχρησιμοποιήθηκε σε φρέσκο μείγμα αντίδρασης. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

Πειραματική πορεία

*Προετοιμασία νανοδίσκων άνθρακα*

Με σκοπό το διαχωρισμό και τη λήψη των μικρότερων νανοδίσκων άνθρακα, το αρχικό νανοϋλικό αποφυλλοποιήθηκε χημικά με διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF). Έτσι, 0.5 g από τους αρχικούς νανοδίσκους διασπάθηκαν σε 100 ml (DMF) με τη βοήθεια συσκευής υπερήχων (150W) για 12 λεπτά. Το διάλυμα έμεινε σε ηρεμία για δύο μέρες και στη συνέχεια το υπερκείμενο διαχωρίστηκε προσεκτικά ώστε να απομονωθούν οι αποφυλλοποιημένοι νανοδίσκοι άνθρακα. Το δείγμα (**exfoliated CNDs**) φυλάσσεται στην υγρή κατάσταση και η συγκέντρωση του υπολογίζεται ίση με 2.5 mg/ml.

*Προετοιμασία γραφενίου*

Το αρχικό γραφένιο λήφθηκε μέσω χημικής αποφυλλοποίησης του γραφίτη σε DMF. Αναλυτικότερα, 0.5 g γραφίτη διασπάθηκαν σε 100 ml διαλύτη με τη βοήθεια λουτρού υπερήχων (40 kHz) για 24 ώρες. Το μίγμα έμεινε σε ηρεμία για 3 μέρες προκειμένου να καταβυθιστούν τα μεγαλύτερα πακέτα φύλλων γραφίτη. Το αποφυλλοποιημένο γραφένιο λήφθηκε με την συλλογή της υπερκείμενης διασποράς. Το γραφένιο (**Gr**) διατηρήθηκε σε διασπορά σε DMF με πυκνότητα 0.3 mg/ml.

*Δι-υδροξύ παράγωγα νανοϋλικών άνθρακα*

Η αντίδραση 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης στα νανοϋλικά άνθρακα εφαρμόστηκε ως εξής: 40 mg του νανοϋλικού σε διασπορά DMF αναμίχθηκαν με τα διαλύματα 3,4-dihydroxybenzaldehyde (200 mg σε 20 ml DMF) και σαρκοσίνης (200 mg σε 20 ml DMF) σε σφαιρική φιάλη υπό μαγνητική ανάδευση και το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε στους 150° C για 5 μέρες υπό αναρροή. Τα τελικά δείγματα ελήφθησαν μετά την απομάκρυνση της περίσσειας αντιδραστηρίων και παραπροϊόντων μέσω εκπλύσεων με φυγοκέντριση στις 6000 στροφές για 10 λεπτά με 80 ml DMF και 80 ml αιθανόλη. Τα δείγματα τροποποιημένων νανοδίσκων (**CNDs-f-OH**), νανοσωλήνων (**CNTs-f-OH**), και γραφενίου (**Gr-f-OH**) συλλέχθηκαν σε στερεή μορφή έπειτα από ξήρανση σε συνθήκες δωματίου.

*Υβριδικές υπερδομές νανοϋλικών άνθρακα/λυσοζύμης*

Το καρβονυλδιϊμιδαζόλιο (CDI) επιλέχθηκε ως ο ενεργοποιητής των υδροξυλομάδων των νανουλικών σε αυτή τη μελέτη για την ομοιοπολική ακινητοποίηση της λυσοζύμης

στα υπό μελέτη νανοϋλικά. Οι ομάδες υδροξυλίου των νανοϋλικών, **CNDs-f-OH**, **CNTs-f-OH** και **Gr-f-OH**, αντέδρασαν με CDI και τα τελικά προϊόντα (ενεργοποιημένα νανοϋλικά) περιείχαν ομάδες καρβαμδικού ιμιδαζολίου ικανές να αντιδράσουν με τις αμινομάδες του ενζύμου. Σε μια τυπική διαδικασία, 2 mg από κάθε νανοϋλικό διαλύθηκαν σε 4 ml ξηρής ακετόνης και ακολούθησε κατεργασία με υπερήχους σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Η διασπορά του νανοϋλικού ακολούθησε από την προσθήκη 3 mM CDI και η αντίδραση επώαστηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, υπό ανάδευση παρουσία μοριακών κόσκινων κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου. Το νανοϋλικό στη συνέχεια διαχωρίστηκε με φυγοκέντριση στις 4000 rpm για 10 λεπτά και πλύθηκε τρεις φορές με διάλυμα dd-H<sub>2</sub>O και μία με HEPES (50 mM, pH 6,2), για να αφαιρεθεί η περίσσεια των παραγόντων σύζευξης. Το ενεργοποιημένο νανοϋλικό διασπείρεται εκ νέου σε 4 mL διαλύματος HEPES (50 mM, pH 6,2). Στη συνέχεια προστέθηκαν 2 mg σκευάσματος ενζύμου λυσοζύμης (Lys) και ακολούθησε ολονύκτια επώαση υπό ανάδευση στους 30° C. Ο σχηματιζόμενος νανοβιοκαταλύτης συλλέχθηκε με φυγοκέντριση στις 4000 rpm για 10 λεπτά. Τέλος, το συζυγές ενζύμου-νανοϋλικού πλύθηκε τρεις φορές με ρυθμιστικό διάλυμα HEPES (50 mM, pH 6,2), για να απομακρυνθεί η περίσσεια του ενζύμου και αφέθηκε να στεγνώσει σε άνυδρο πήκτωμα πυριτίου (silica gel) στους 4° C. Οι υβριδικοί νανοβιοκαταλύτες επισημάνθηκαν ως **CNDs-f-OH/Lys**, **CNTs-f-OH/Lys** και **Gr-f-OH/Lys**. Η ποσότητα ενζύμου που ακινητοποιήθηκε στα νανοϋλικά υπολογίστηκε ως η διαφορά της συγκέντρωσης πρωτεΐνης στο υπερκείμενο πριν και μετά την ακινητοποίηση μέσω της δοκιμασίας Bradford. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

### B.3. Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με ενίσχυση νιτρικών ιόντων

Υλικά και μέθοδοι

Για τη σύνθεση των υβριδικών νανοϋλικών στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν τα εξής χημικά υλικά:

Στερεά

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Γραφίτης (Graphite powder)	-	-

Υγρά

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Νιτρικό οξύ ατμίζον 100% (Nitric acid fuming 100%)	HNO <sub>3</sub>	98.5
Ακετονιτρίλιο (Acetonitrile)	CH <sub>3</sub> CN	99.9

*Ένθεση γραφενίου με νιτρικά ιόντα, GN-RT*

Η παραγωγή του νιτρικού γραφενίου προκύπτει από την ένθεση των ιόντων νιτρικού οξέος στα φύλλα του γραφίτη. Στη πειραματική μέθοδο, που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή το νιτρικό οξύ, λειτουργεί ταυτόχρονα ως διαλύτης και παράγοντας ένθεσης γεγονός που καθιστά τη μέθοδο ιδιαίτερα απλή.

Για τη σύνθεση του **GN-RT** χρησιμοποιήθηκαν 2 g σκόνη γραφίτη και 20 ml ατμίζον νιτρικό οξύ. Τα αντιδραστήρια αναδεύονται για 90 λεπτά και έπειτα το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 2 ώρες. Πραγματοποιούνται δυο εκπλύσεις με διήθηση υπό κενό (με φίλτρο PVDF) με 20 ml ακετονιτρίλιο κάθε φορά και το δείγμα ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου.

*Σύνθεση GN-120*

Το εντεθειμένο γραφένιο χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την παραγωγή του φυσικά ενισχυμένου γραφενίου μέσω θέρμανσης σε συνθήκες ατμοσφαιρικό αέρα. Η απομάκρυνση του μεγαλύτερο ποσοστού νιτρικών ιόντων αφήνει τη δομή του γραφενίου αποφυλλοποιημένη αλλά με φυσική ενίσχυση από νιτρικά ιόντα που παραμένουν εγκλωβισμένα στη δομή και λειτουργούν ως φορείς μεταφοράς φορτίου.

Έτσι, σε μία απλή συνθετική πορεία, το GN-RT τοποθετείται σε ύαλο ωρολογίου σε πολύ λεπτή στρώση και θερμαίνεται στο πυριαντήριο στους 120° C για 24 ώρες. Το δείγμα που συλλέγεται διατηρείται σε στερεή μορφή και φέρει το όνομα **GN-120**.

*Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας*

Για τις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρασκευάστηκαν διασπορές των υλικών GN-RT και GN-120, καθώς και αρχικού γραφίτη (Gr-RT) και γραφίτη θερμασμένου στους 120° C (GR-120) σε DMF με γνωστή πυκνότητα. Από τις διασπορές των υλικών, προετοιμάστηκαν λεπτά υμένα διαμέτρου 0.5 cm και επιφάνειας 0.2 cm<sup>2</sup>, μέσω ένσταξης 20 μl διασποράς, σε κατάλληλο υπόστρωμα, ξήρανση του διαλύτη και άσκηση πίεσης 2 ton.



#### B.4. Σύνθεση ιεραρχημένα πορωδών ανθράκων (HPCs)

Υλικά και μέθοδοι

Για τη σύνθεση των πορωδών υλικών στο παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν τα εξής χημικά υλικά:

Στερεά

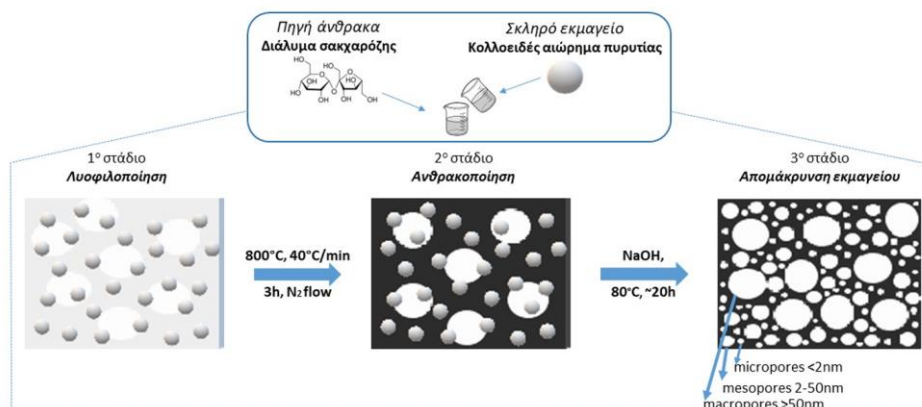
Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
Σακχαρόζη (Sucrose)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	-
Υπεροξειδίο του νατρίου (Sodium hydroxide)	NaOH	99

Υγρά

Όνομα	Χημικός τύπος	Καθαρότητα (%)
LUDOX SM-30 κολλοειδή νανοσωματίδια οξειδίου του πυρρτίου (9 nm)	$SiO_2$	-
LUDOX HS-30 κολλοειδή νανοσωματίδια οξειδίου του πυρρτίου (15 nm)	$SiO_2$	-
LUDOX AS-40 κολλοειδή νανοσωματίδια οξειδίου του πυρρτίου (22 nm)	$SiO_2$	-

Για τη σύνθεση των HPCs χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένη η μέθοδος που περιγράφει ο Estevez και οι συνεργάτες του και περιλαμβάνει τη μέθοδο σκληρού εκμαγείου σε συνδυασμό με τη μέθοδο εκμαγείου πάγου (ice templating).<sup>175</sup> Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, σκληρά εκμαγεία μεσοπόρων από σφαιρικά κολλοειδή νανοσωματίδια πυριτίας αναμιγνύονται με την πρόδρομη ένωση άνθρακα (γλυκόζη) και στη συνέχεια το μίγμα ψύχεται με βύθιση σε υγρό άζωτο. Το παγωμένο μίγμα τοποθετείται στη συσκευή λυοφιλίωση, όπου με την εξάχνωση του διαλύτη αποκαλύπτεται το μακροπορώδες δίκτυο του υλικού. Έπειτα, η απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου είναι απαραίτητη για την απελευθέρωση των μεσοπόρων και επιτυγχάνεται μέσω etching. Τέλος, το ιεραρχημένα πορώδες δίκτυο ολοκληρώνεται με την δημιουργία μικροπορώδους με τη μέθοδο ενεργοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία. Στην παρούσα διατριβή, ως πρόδρομη ένωση άνθρακα χρησιμοποιείται η σακχαρόζη ενώ η δημιουργία ιεραρχημένου πορώδους δικτύου μελετάται μέσα από

τη χρήση διαφορετικών αναλογιών πρόδρομης ένωσης-πυριτικού εκμαγείου και συνδυασμό περισσότερων από ένα μεγέθη εκμαγείου προκειμένου να παρακαμφθεί το πολύπλοκο βήμα της ενεργοποίησης.



Σχήμα Β.2: Σχηματική αναπαράσταση της τροποποιημένης συνθετικής πορεία για την κατασκευή των HPCs.

Πειραματική πορεία

Η τροποποιημένη πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των HPCs έχει ως εξής:

1. Ένα μέγεθος πυριτικού εκμαγείου

Για τη σύνθεση με ένα πυριτικό εκμαγείο στην αναλογία σακχαρόζη : πυριτικό εκμαγείο **1:1** κ.β., 20 g του εκμαγείου (LUDOX) αραιώθηκαν σε 10 ml απιονισμένο νερό. Το διάλυμα της σακχαρόζης προετοιμάστηκε από 6 g ουσίας σε 60 ml απιονισμένο νερό. Ακολούθως, το διάλυμα προστέθηκε στο αιώρημα πυριτίας υπό μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε πλαστικά δοχεία τα οποία βυθίστηκαν σε υγρό άζωτο για μερικά λεπτά έως ότου παγώσει όλος ο όγκος του μίγματος. Τα δοχεία τοποθετήθηκαν στη συσκευή λυοφλοποίησης για 48 ώρες προκειμένου να εξαχρωθεί ο διαλύτης. Στη συνέχεια, τα δείγματα συλλέχθηκαν σε μονόλιθους και ανθρακοποιήθηκαν στους 800 για 3 ώρες υπό αδρανή ατμόσφαιρα (Ar, ρυθμός: 40° C/λεπτό). Το τελευταίο στάδιο περιελάμβανε την απομάκρυνση των σωματιδίων του πυριτικού εκμαγείου για την αποκάλυψη του πορώδους δικτύου. Τυπικά, 3 g από το ανθρακοποιημένο δείγμα αναμίχθηκαν με 100 g NaOH σε 1 lt απεσταγμένο νερό υπό μαγνητική ανάδευση στους 80° C για ~18 ώρες. Το τελικό υλικό λήφθηκε έπειτα από εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό με τη βοήθεια φίλτρου (gooch crucible, porosity grade 4) υπό κενό και ξήρανση στους 50° C σε συνθήκες

ατμόσφαιρας. Τα δείγματα ανάλογα με το μέγεθος του εκμαγείου ονομάζονται: **HPC\_1:1\_9, HPC\_1:1\_15, HPC\_1:1\_22.**

Για την παρασκευή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων στην αναλογία σακχαρόζη : πυριτικό εκμαγείο **1:2** κ.β και **1:3** κ.β. η μάζα του πυριτικού εκμαγείου διπλασιάστηκε (40 g) και τριπλασιάστηκε (60 g), αντίστοιχα, ενώ όλη η διαδικασία που προαναφέρθηκε ακολουθήθηκε κατά βήμα. Τα υλικά που προκύπτουν από αυτές τις αναλογίες και από τα τρία μεγέθη εκμαγείου ονομάζονται: **HPC\_1:2\_9, HPC\_1:2\_15, HPC\_1:2\_22** και **HPC\_1:3\_9, HPC\_1:3\_15, HPC\_1:3\_22.**

### *2. Δύο μεγέθη πυριτικού εκμαγείου*

Τα τρία διαθέσιμα πυριτικά εκμαγεία συνδυάστηκαν ανά δύο για την παρασκευή HPCs με την αναλογία 1:1 κ.β.. Σε μία τυπική συνθετική πορεία, 10 g από κάθε LUDOX αραιώθηκαν σε 5 ml απεσταγμένο νερό και τα αιωρήματα αναμίχθηκαν μεταξύ τους υπό μαγνητική ανάδευση. 6 g σακχαρόζης διασπάθηκαν σε 60 ml απεσταγμένο νερό και σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε το μίγμα των LUDOX. Το τελικό μίγμα αναμίχθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά ενώ τα επόμενα βήματα μέχρι τα τελικά υλικά πραγματοποιήθηκαν όπως περιεγράφηκαν παραπάνω. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με δύο μεγέθη εκμαγείου φέρουν τα ονόματα: **HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22** και **HPC\_1:1\_15&22.**

### *3. Τρία μεγέθη πυριτικού εκμαγείου*

Τέλος, για την κατασκευή HPC μελετήθηκε και η ταυτόχρονη χρήση τριών πυριτικών εκμαγείων και η σύνθεση πραγματοποιήθηκε για την αναλογία σακχαρόζη : πυριτικό εκμαγείο 1:1 κ.β.. Τα συνολικά 20 g που αντιστοιχούν σε εκμαγείου μοιράστηκαν στα τρία LUDOX ως εξής: 8g LUDOX SM-30 με 4 ml απεσταγμένο νερό, 8g LUDOX HS-30 με 4 ml απεσταγμένο νερό και 4 g LUDOX AS-40 με 2 ml απεσταγμένο νερό. Η σύνθεση του υλικού συνεχίστηκε όπως περιεγράφηκε στην υποενότητα (1) και το τελικό υλικό ονομάζεται **HPC\_1:1\_9&15&22.**

Τεχνικές χαρακτηρισμού

Παρακάτω, παρατίθενται οι τεχνικά στοιχεία από την πραγματοποίηση των μετρήσεων όλων των τεχνικών χαρακτηρισμού που έλαβαν χώρα στην παρούσα διατριβή.

Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων - Χ σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλωμένης δέσμης και ακτινοβολία Cu με  $\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ . 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 βρίσκονται υπό την μορφή σκόνης αλέστηκαν σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη. Τα υπόλοιπα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή λεπτών υμενίων. Για την παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος σε γυάλινο πλακίδιο ( $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ ) και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Για τις μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin-Elmer Pyris-Diamond του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν  $\sim 5 \text{ mg}$  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  $10^\circ \text{ C/min}$  ενώ οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα είτε υπό αδρανή ατμόσφαιρα (άζωτο) ή σε ατμόσφαιρα αέρα.

Ποροσιμετρία αζώτου

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης  $\text{N}_2$  μετρήθηκαν στους  $77 \text{ K}$  με τη χρήση ποροσίμετρου Autosorb iQ της Quantachrome Instruments. Τα δείγματα πριν τη μέτρηση απαερώθηκαν σε θερμοκρασία  $120^\circ \text{ C}$  υπό υψηλό κενό ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ) για 10 ώρες. Ο υπολογισμός των ειδικών επιφανειών  $S_{\text{BET}}$  έγινε με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) χρησιμοποιώντας τα δεδομένα προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις  $p/p_0$ :  $0.01 - 0.35$ . Ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνουν οι πόροι του κάθε δείγματος (TPV, Total Pore Volume) προσδιορίστηκε από την ισόθερμη προσρόφησης για σχετική πίεση  $p/p_0 = 0,99$ . Η κατανομή μεγέθους, από την οποία υπολογίζεται το μέγεθος των πόρων, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο DFT (Density Functional Theory) κάνοντας χρήση του μοντέλου QSDFT (Quenched Solid DFT) για προσρόφηση

αζώτου, σε θερμοκρασία 77 K από άνθρακα με σχήμα πόρων σχισμές/κυλίνδρους/σφαίρες.

Φασματοσκοπία Mössbauer

Τα φάσματα  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer συλλέχθηκαν σε γεωμετρία διέλευσης χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο Mössbauer σταθερής επιτάχυνσης εφοδιασμένο με πηγή ακτινοβολίας  $\gamma$   $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ανάλυση των πειραματικά καταγεγραμμένων φασμάτων έγινε χρησιμοποιώντας τον κώδικα IMSG.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο FEI Tecnai 12 BioTwin. Τα οργανόφιλα νανοσωματίδια διασπάρθηκαν σε αιθανόλη, τα υδρόφιλα νανοσωματίδια διασπάρθηκαν σε νερό, μία σταγόνα τοποθετήθηκε σε κατάλληλο υπόστρωμα και ξηράθηκε για μία ώρα πριν την απεικόνιση.

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Τα φάσματα XPS ελήφθησαν σε συνθήκες υπέρ-υψηλού κενού με ένα SPECS GmbH στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το όργανο είναι εξοπλισμένο με μία μονοχρωματική πηγή ακτίνων-X MgK $\alpha$  ( $h\nu=1253.6$  eV) κι έναν ημισφαιρικό αναλυτή Phoibos-100. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου και παρέμειναν σε υψηλό κενό πριν τοποθετηθούν στο θάλαμο μέτρησης. Η πίεση ρυθμίστηκε στα  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar, η ενεργειακή ανάλυση στα 1.18 eV και η γωνία πρόσπτωσης του φωτοηλεκτρονίου στις 45°. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν με μέσο όρο 3 σαρώσεων, με ενεργειακό βήμα 0.05 eV και χρόνο παραμονής 1 sec. Όλες οι δεσμικές ενέργειες μετρήθηκαν έχοντας ως αναφορά το ατομικό τροχιακό C1s στα 284.6 eV. Η ανάλυση των φασμάτων και ο διαχωρισμός των κορυφών έγινε με το λογισμικό Winspec, το οποίο αναπτύχθηκε στο Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique του Πανεπιστημίου του Namur, στο Βέλγιο.

Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

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 και με το φασματόμετρο FTIR-8400 Shimadzu, Tokyo, Japan) εξοπλισμένο με ανιχνευτή δευτεριωμένης θειικής τριγλυκίνης (DTGS), του εργαστηρίου Βιοτεχνολογίας του Τμήματος Βιολογικών

Εφαρμογών και Τεχνολογιών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή  $400-4000\text{cm}^{-1}$  με διακριτική ικανότητα  $2\text{cm}^{-1}$ . Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ.β.) και σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (7 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1,5 mm.

Μαγνητικές μετρήσεις (VSM)

Οι μαγνητικές ιδιότητες μετρήθηκαν με μαγνητόμετρο δόνησης δείγματος 1 Tesla (VSM, Quantum Design, University of Delaware, Newark DE).

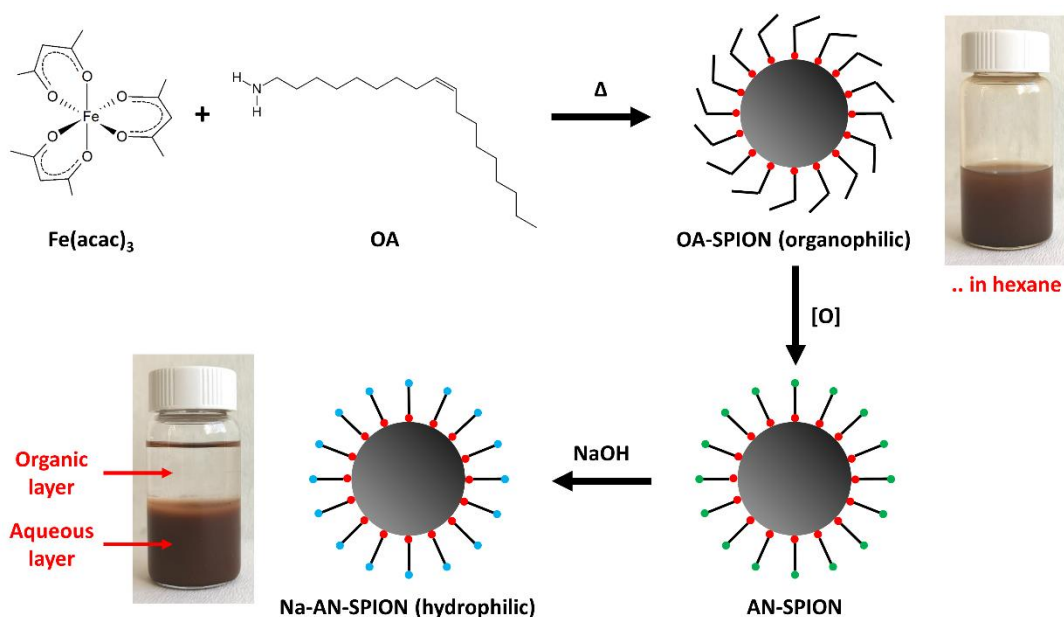
Μέτρηση δυναμικού ζ (ζ-potential)

Οι μετρήσεις ζ-δυναμικού πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το ZetaPlus της Brookhaven Instruments Corp. (Long Island, NY, USA), εξοπλισμένο με λέιζερ στερεάς κατάστασης 35 mW, που εκπέμπει στα 660 nm. Σε ένα τυπικό πείραμα, διασπορά 200  $\mu\text{l}$  h-SPIONs (2 mg/ml) αραιώθηκαν με 1.4 ml διαλύματος NaCl 150 mM και το pH ρυθμίστηκε με 0.1 N HCl ή 0.1 N NaOH. Από την καθορισμένη ηλεκτροφορητική κινητικότητα, το ζ-δυναμικό των διασπορών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski. Συλλέχθηκαν δέκα μετρήσεις για κάθε πείραμα και τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν στους  $25^\circ\text{C}$ .

## Γ. Αποτελέσματα και συζήτηση

Γ.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (o-SPIONs, h-SPIONs) και υβριδικής υπερδομής h-SPIONs/3APBA

Το πρώτο βήμα για τον σχεδιασμό υβριδικών νανοδομημένων συστημάτων με βιοϊατρικό ενδιαφέρον αποτέλεσε η ανάπτυξη SPIONs μέσω μίας απλής μεθόδου θερμικής διάσπασης. Η μέθοδος σύνθεσης, που επιλέχθηκε για τα SPIONs, περιλαμβάνει την ανάπτυξη υπερπαραμαγνητικών πυρήνων οξειδίου του σιδήρου αποκλειστικά με τη χρήση ολεϋλαμίνης. Οι μακριές αλυσίδες της οργανικής ένωσης ντύνουν, τελικά, επιφανειακά τους πυρήνες των o-SPIONs, αφού πρωτίστως έχουν λειτουργήσει ως διαλύτης και αναγωγικός παράγοντας για τον σχηματισμό τους.



Σχήμα Γ.1.1: Σχηματική απεικόνιση της μετατροπής των οργανόφιλων SPIONs (o-SPIONs ή OA-SPIONs) (διασπορά σε εξάνιο) σε υδρόφιλα (h-SPIONs ή Na-AN-SPIONs) μέσω της επιφανειακής αντίδρασης «ψαλιδίσματος» της ολεϋλαμίνης και η μεταφορά τους από οργανικό διαλύτη στο νερό.

Η καινοτόμος μέθοδος υδρόφιλης μετατροπής, που εισήχθη σε αυτή τη διατριβή, βασίστηκε στο «ψαλίδισμα» των επιφανειοδραστικών μορίων ολεϋλαμίνης στο σημείο των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Η οξείδωση των διπλών δεσμών από υπερμαγγανικό κάλλιο οδήγησε στο σπάσιμο της μακριάς αλυσίδας, με το μισό μήκος να μένει προσκολλημένο στον πυρήνα των SPIONs. Στους τερματικούς άνθρακες των απομεινών οργανικών αλυσίδων δημιουργήθηκαν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, καθορίζοντας έτσι το νέο υδρόφιλο χαρακτήρα των h-SPIONs. Τα λειτουργικά, υδρόφιλα SPIONs μελετήθηκαν ως προς την βιολογική τους δράση σε φυσιολογικά και

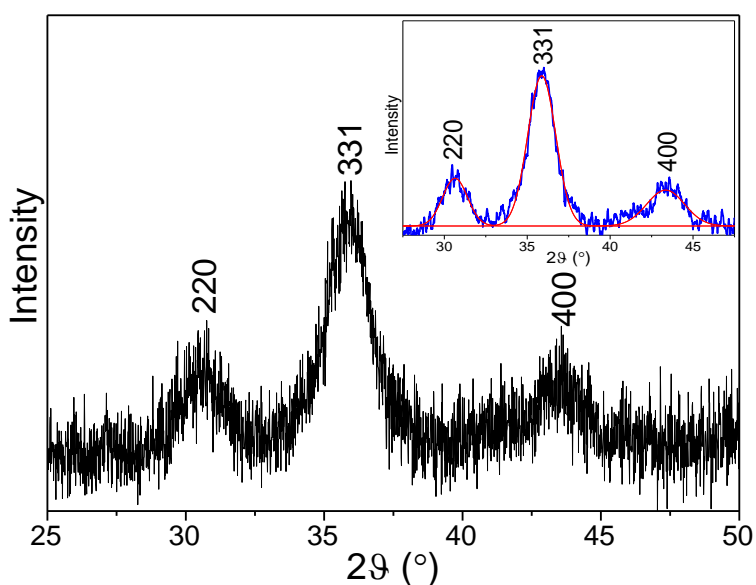


καρκινικά κύτταρα ενώ ακόμα, χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη υβριδικών υπερδομών σε συνδυασμό με μόρια βορονικού οξέος, h-SPIONs/3APBA, για την δέσμευση γλυκόζης. Η ανάπτυξη των υβριδικών νανοδομών πραγματοποιήθηκε με ενδιάμεσο στάδιο την ακυλοχλωρίωση των τερματικών ομάδων οξυγόνου των h-SPIONs και ακολούθως, δέσμευση των μορίων 3APBA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

Γ.1.1. Χαρακτηρισμός οργανόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (organophilic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, o-SPIONs)

Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Η δομή και το μέγεθος των οργανόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, o-SPIONs, διερευνήθηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ και το διάγραμμα που προέκυψε παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ.1.2.



Σχήμα Γ.1.2: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των o-SPIONs (μαύρη καμπύλη). Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται η gaussian καμπύλη (κόκκινη καμπύλη) του αρχικού διαγράμματος, με την βοήθεια της οποίας υπολογίζεται η διάμετρος των o-SPIONs μέσω της εξίσωσης Scherrer.

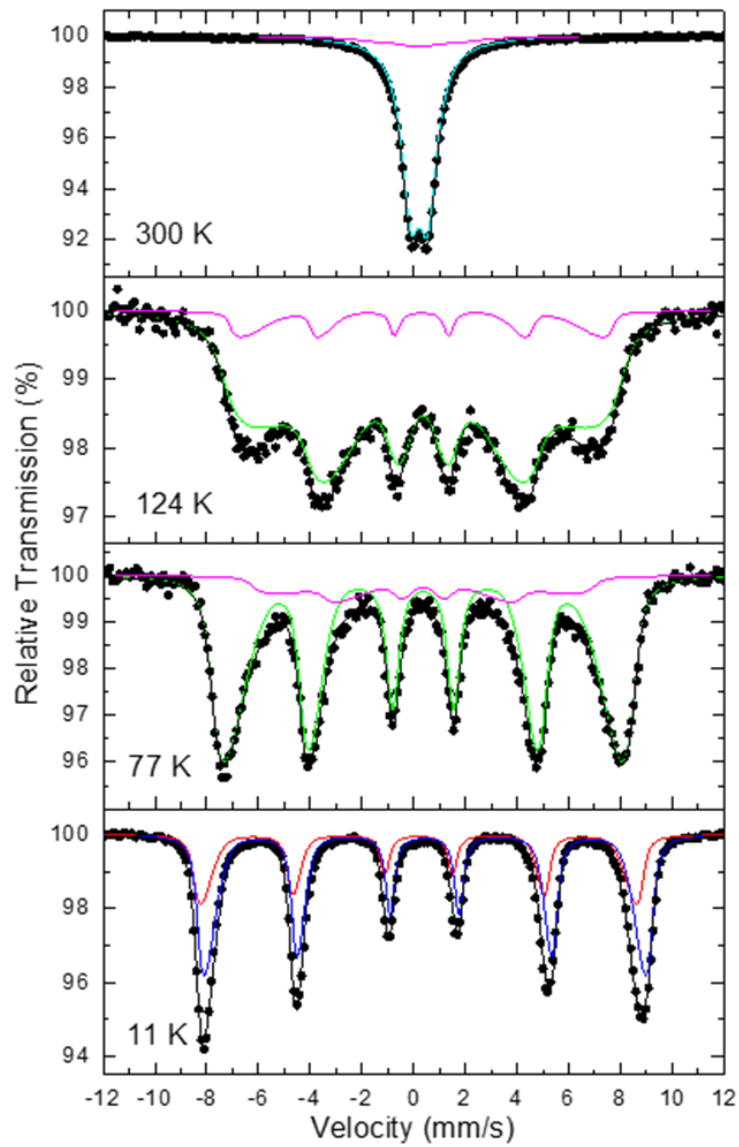
Οι τρεις κύριες κορυφές του διαγράμματος διακρίνονται στις  $30.5^\circ$ ,  $35.8^\circ$ , και  $43^\circ$  για γωνίες διάθλασης  $2\theta$ . Οι ανακλάσεις αυτές αποδίδονται στα hkl κρυσταλλογραφικά επίπεδα 220, 331 και 400, αντίστοιχα, του οξειδίου του σιδήρου με δομή σπινελίου (spinel structure). Ωστόσο, είναι αδύνατο να διακριθεί, ειδικότερα, αν πρόκειται για δομή μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ICDD PDF 00-019-0629) ή μαγκεμίτη ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ICDD PDF 00-025-1402) καθώς οι δομές αυτές είναι πολύ παρόμοιες.

Το μοτίβο των ευρέων κορυφών του διαγράμματος αποκαλύπτει τη νανοκρυσταλλική φύση των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος των ο-SPIONs υπολογίζεται από την κύρια ανάκλαση του διαγράμματος ( $2\theta=35.8^\circ$ ), μέσω της εξίσωσης Scherrer (Εξ. 1), ίσο με 3.9 nm.

#### Φασματοσκοπία Mössbauer

Ο δομικός χαρακτηρισμός των ο-SPIONs συνεχίστηκε με την φασματοσκοπία Mössbauer (Σχήμα Γ.1.3). Φάσματα  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer για τα ο-SPIONs καταγράφηκαν στους 300, 124, 77 και 11 K. Με κουκκίδες (●) αντιπροσωπεύονται τα πειραματικά σημεία και με συνεχείς γραμμές οι συνιστώσες που χρησιμοποιούνται ως προσαρμογή (fitting) για την ανάλυση τους. Κάθε συνιστώσα χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο παραμέτρων: ισομερή μετατόπιση (IS) (ως προς  $\alpha\text{-Fe}$  στους 300K), πλάτος γραμμών ( $\Gamma/2$ ), τετραπολική διάσπαση (QS) ή τετραπολική μετατόπιση ( $2\epsilon$ ), υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο ( $B_{\text{hf}}$ ) και γκαουσιανή διασπορά του πεδίου ( $\Delta B_{\text{hf}}$ ), και σχετικό εμβαδόν απορρόφησης (Area). Οι παράμετροι αυτοί σημειώνονται στον Πίνακα 1.

Στα φάσματα των ο-SPIONs, για όλες τις θερμοκρασίες μέτρησης, παρατηρούνται 2 συνιστώσες. Σε θερμοκρασία δωματίου (300 K), η κυρίαρχη συνιστώσα του φάσματος Mössbauer εμφανίζει υπερπαραμαγνητική τετραπολική διάσπαση, η οποία αποδίδεται στην παρουσία τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ).<sup>176,177</sup> Μία επιπλέον μαγνητικά διαχωρισμένη συνιστώσα τρισθενούς σιδήρου, με χαρακτηριστικά συμπυγμένου υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου ( $B_{\text{hf}}$ ) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διεύρυνση των γραμμών απορρόφησης σε αυτή την θερμοκρασία. Στους 124 K, το φάσμα των νανοσωματιδίων εμφανίζει μηδενική μαγνητική διάσπαση (QS=0 mm/s) και το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο αυξάνεται δραματικά, ενώ η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας στους 77 K συνεπάγεται διεύρυνση της διάσπασης του φάσματος και σχηματισμό μαγνητικής εξάδας. Σε θερμοκρασία 11 K, η απουσία υπερπαραμαγνητικής χαλάρωσης αποτυπώνει στο φάσμα δυο σαφείς, μαγνητικά διαχωρισμένες συνιστώσες  $\text{Fe}^{3+}$ , οι παράμετροι των οποίων είναι χαρακτηριστικές του τετραεδρικού (A-site) και του οκταεδρικού (B-site) μαγκεμίτη ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).<sup>176,178</sup>



Σχήμα Γ.1.3: Τα φάσματα  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer για τα o-SPIONs, που καταγράφηκαν στους 300, 124, 77 και 11 K.

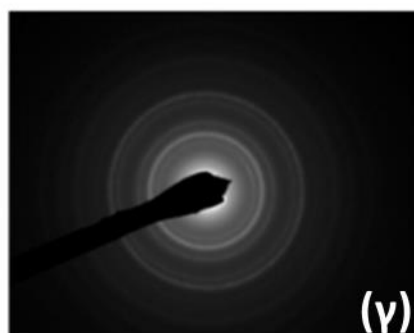
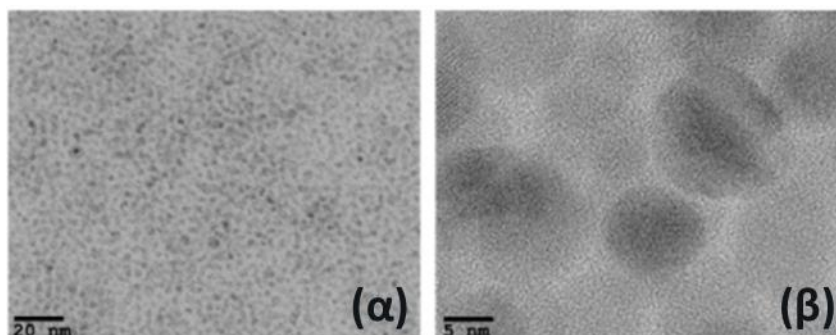
Πίνακας 1: Πειραματικές παράμετροι της φασματοσκοπίας Mössbauer για τα o-SPIONs. Τυπικά σφάλματα είναι  $\pm 0.02$  mm/s για το IS,  $\Gamma/2$ , QS και  $2\varepsilon$ ,  $\pm 3$  kOe για το  $B_{\text{hf}}$  και  $\pm 5\%$  για το AA.

o-SPIONs						
T	IS	$\Gamma/2$	QS or $2\varepsilon$	$B_{\text{hf}}$	$\Delta B_{\text{hf}}^*$	Area
(K)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	(kOe)	(%)

<b>300</b>	0.33	0.44	0.67	0	0	91
	0.33	0.14	0.00	97	80	9
<b>124</b>	0.46	0.50	-0.01	466	89/5	92
	0.42	0.17	0.00	459	33/0	8
<b>77</b>	0.47	0.26	0.00	495	26/5	84
	0.48	0.32	0.02	405	72/0	16
<b>11</b>	0.30	0.18	-0.01	537	15/0	33
	0.54	0.18	0.02	544	14/0	67

#### Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Το μέγεθος και το σχήμα των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων διερευνήθηκε με μικροσκοπία ηλεκτρονική διέλευσης. Στο Σχήμα Γ.1.4 οι εικόνες των ο-SPIONs (πάνω), που προκύπτουν από το μικροσκόπιο, αποκαλύπτουν το σφαιρικό σχήμα τους ενώ το μέγεθος τους διακρίνεται να είναι περίπου 5 nm. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τον υπολογισμό του μεγέθους από την κρυσταλλογραφική ανάλυση XRD. Η κρυσταλλική φύση των νανοσωματιδίων επιβεβαιώνεται από την εικόνα επιλεγμένης περιοχής περίθλασης ηλεκτρονίου (κάτω).



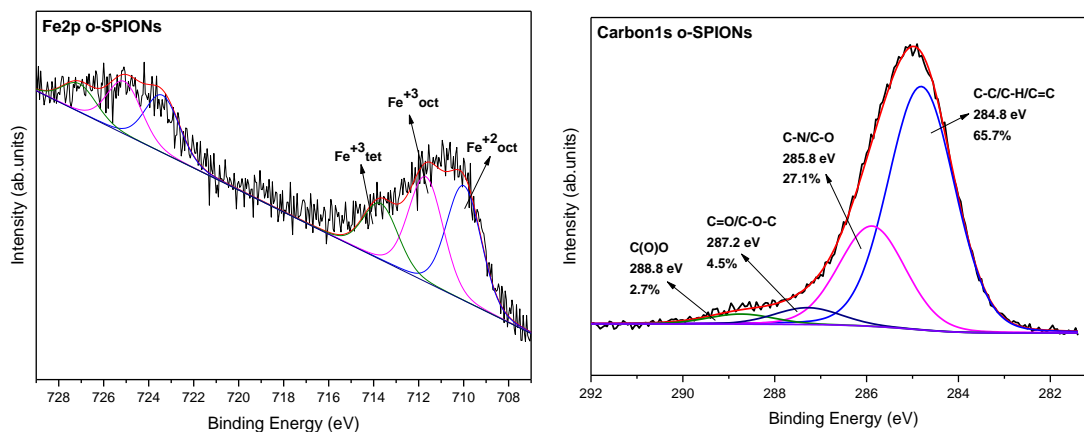
Σχήμα Γ.1.4: (α) και (β) Εικόνες από μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης για τα o-SPIONs.  
(γ) Επιλεγμένη περιοχή περίθλασης ηλεκτρονίου (SAED)

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η φασματοσκοπική τεχνική φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για την ανακάλυψη πληροφοριών για την χημική δομή των νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, o-SPIONs. Στο Σχήμα Γ.1.5, παρουσιάζονται τα φάσματα υψηλής ανάλυσης του σιδήρου Fe2p και του άνθρακα C1s.

Η ανάλυση του φάσματος του Fe2p επικεντρώνεται στην κύρια, ευρεία κορυφή. Πιο συγκεκριμένα, η κύρια κορυφή, που εντοπίζεται στα 713 eV, αναλύεται σε τρεις συνιστώσες και αναδεικνύει την παρουσία τρισθενούς σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ) τετραεδρικής και οκταεδρικής δομής στο μεγαλύτερο ποσοστό.

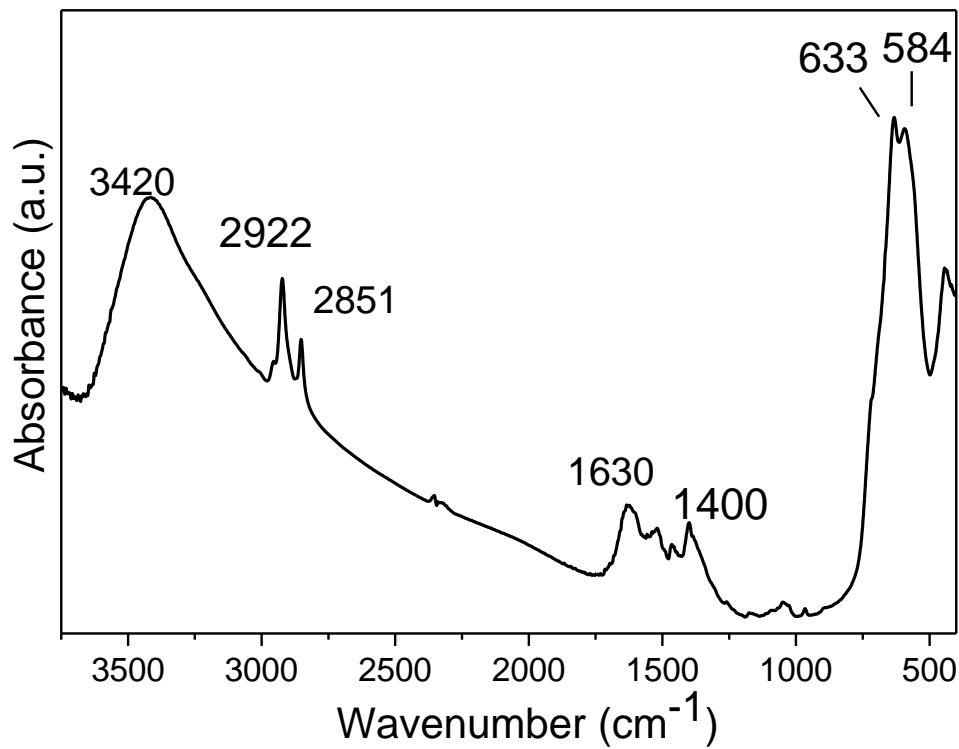
Από την άλλη πλευρά, το φάσμα C1s των αρχικών νανοσωματιδίων αποτελείται από μία κύρια κορυφή στα ~285 eV. Με την ανάλυση της, προκύπτουν τέσσερις συνιστώσες που αποκαλύπτουν τους χημικούς δεσμούς, που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στο δείγμα, και προέρχονται από την ολεϋλαμίνη στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Η κύρια συνιστώσα εντοπίζεται στα 284.8 eV και οφείλεται στους δεσμούς C-C, C-H ή/και C=C. Το ποσοστό των δεσμών αυτών επί των συνολικών δεσμών άνθρακα υπολογίζεται στο 65.7% και αιτιολογείται από τον αριθμό των ανθράκων στην αλυσίδα της ολεϋλαμίνης ( $C_{18}H_{37}N$ ). Επιπλέον, σημαντικό είναι και το ποσοστό των δεσμών C-N που εντοπίζεται στο μέσο των αλυσίδων της ολεϋλαμίνης. Η συνιστώσα αυτή εμφανίζεται στα 285.8 eV και το ποσοστό των δεσμών C-N υπολογίστηκε στο 27.1%. Οι δύο μικρότερες κορυφές, που εντοπίζονται σε μεγαλύτερες ενέργειες αποδίδονται στους δεσμούς C=O/C-O-C (287.2 eV) και C(O)O (288.8 eV) και αντιστοιχούν σε ποσοστά 4.5% και 2.7%.



Σχήμα Γ.1.5: Φάσματα Fe2p και C1s που προέκυψαν από την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X για τα o-SPIONs.

Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

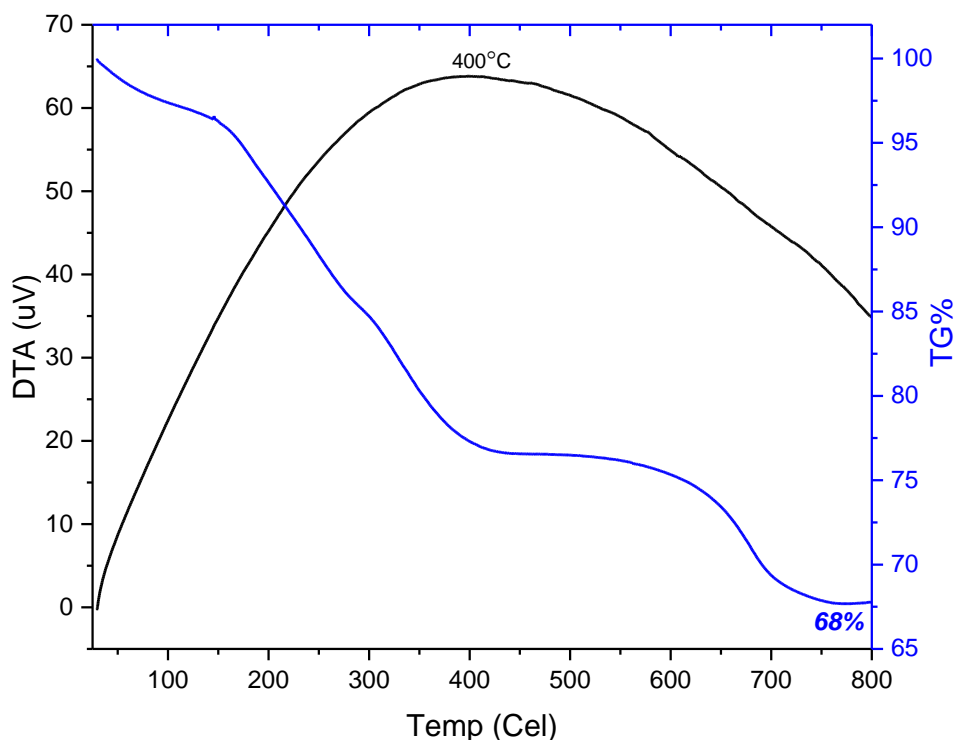
Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε ενισχυτικά για την μελέτη της χημικής σύστασης των οργανόφιλων νανοσωματιδίων. Στο φάσμα απορρόφησης υπερύθρου, που παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ.1.6, εμφανίζονται αρκετές και διαφορετικές κορυφές στα 584, 633, 1400, 1630, 2851, 2922, και 3420  $\text{cm}^{-1}$ . Αρχικά, η διπλή κορυφή μικρού εύρους που εμφανίζεται στους χαμηλότερους κυματάριθμους, 584 και 633  $\text{cm}^{-1}$ , αποδίδεται στην έντονη παρουσία δεσμών Fe-O και πιο συγκεκριμένα, στις εκτατικές δονήσεις αυτού του δεσμού από στο οξείδιο του σιδήρου.<sup>179,180</sup> Επιπλέον, παρουσία της ολεϋλαμίνης στην επιφάνεια των o-SPIONs ταυτοποιείται από τις δονήσεις κάμψης (1400  $\text{cm}^{-1}$ ), και τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των ομάδων CH<sub>2</sub> (2851 και 2922  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα).<sup>180,181</sup> Τέλος, στο φάσμα παρατηρούνται και οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης από δονήσεις έκτασης των δεσμών ν(N-H) και ν(C=C) της ολεϋλαμίνης στα 3420 και 1630  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.<sup>182</sup> Ωστόσο, το εύρος της κορυφής απορρόφησης των αμινών είναι σημαντικά μεγάλο, καθώς στην ίδια περιοχή εντοπίζεται η απορρόφηση των δεσμών O-H από την ατμοσφαιρική υγρασία που επηρεάζει δραματικά το μοτίβο απορρόφησης.



Σχήμα Γ.1.6: Φάσμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα οργανόφιλα νανοσωματίδια, o-SPIONs.

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Η θερμική συμπεριφορά των οργανόφιλων νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοβαρτομετρική ανάλυση (TG). Στο Σχήμα Γ.1.7 παρουσιάζεται το θερμογράφημα DTA/TG των o-SPIONs σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας.



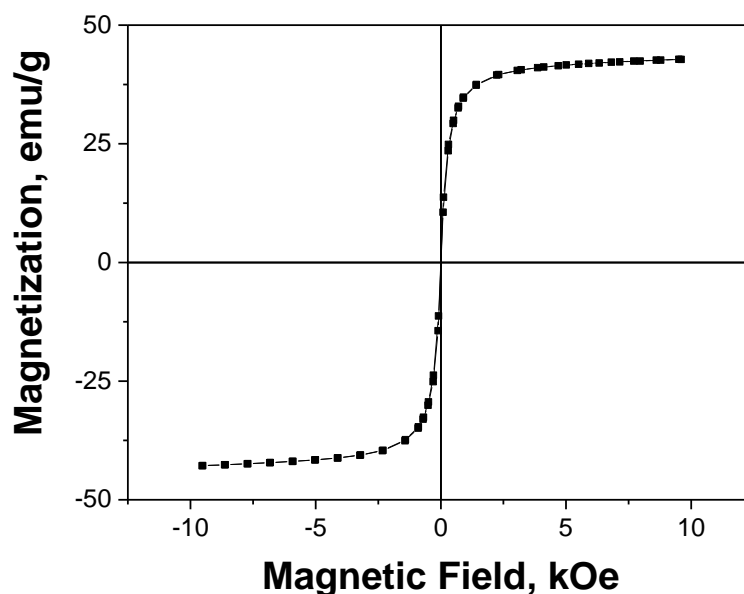
Σχήμα Γ.1.7: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DT και TG) του υλικού o-SPIONs σε αδρανείς συνθήκες (N<sub>2</sub>).

Η απώλεια μάζας ~5% που καταγράφεται στο διάγραμμα του TG (μπλέ χρώμα) και λαμβάνει χώρα μέχρι την θερμοκρασία των 150° C συνδυάζεται με την απομάκρυνση υγρασίας και υπολειμμάτων διαλύτη. Η κύρια απώλεια μάζας της τάξης του ~25% του ίδιου θερμογραφήματος παρατηρείται για θερμοκρασίες μεταξύ 100-700° C και η εξώθερμη καύση εμφανίζει μέγιστο στους 400° C σύμφωνα με το διάγραμμα DTA (μαύρο χρώμα). Η μείωση αυτή οφείλεται στην διάσπαση της ολεϋλαμίνης που καλύπτει την επιφάνεια των o-SPIONs. Η θερμοκρασία αποσύνθεσης της οργανικής επίστρωσης είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή στην περίπτωση της καθαρής ολεϋλαμίνης (~240°C) καθώς η προσάρτηση της στην επιφάνεια ανόργανων υλικών προσφέρει θερμική προστασία.<sup>183</sup>

Μαγνητικές μετρήσεις (VSM)

Οι μαγνητικές ιδιότητες των οργανόφιλων νανοσωματιδίων, o-SPIONs, προσδιορίστηκαν εκτενέστερα χρησιμοποιώντας μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος (Vibrating Sample Magnetometer, VSM).





Σχήμα Γ.1.8: Βρόχος μαγνητικής υστέρησης των o-SPIONs μέσω Μαγνητομετρίας Δονούμενου Δείγματος (VSM).

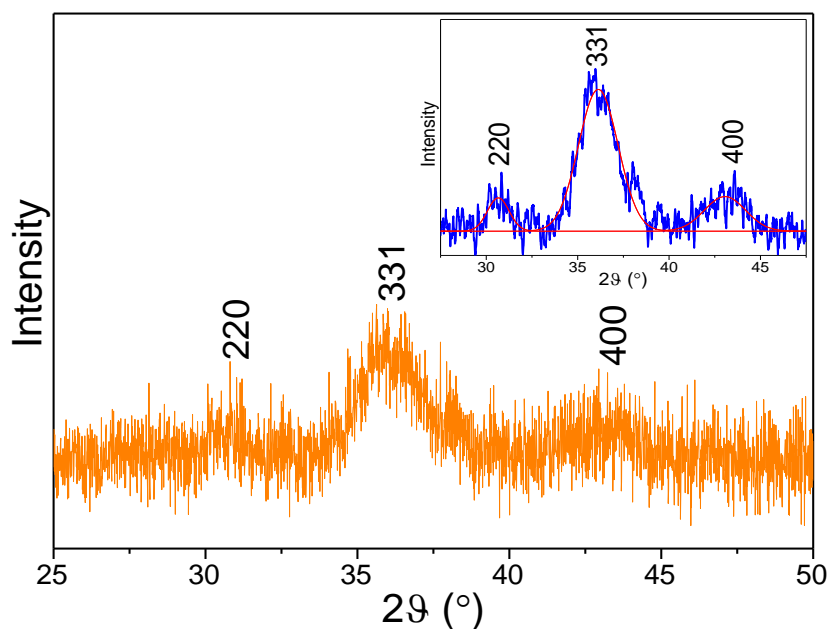
Από το διάγραμμα του Σχήματος Γ.1.8, γίνεται φανερό από τον βρόχο υστέρησης ότι τα νανοσωματίδια επιδεικνύουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου ( $H_c = 0$ ). Επιπλέον, για μαγνητικό πεδίο ίσο με 1 Tesla, η μαγνήτιση αποτυπώνεται στα 42.6 emu/gr. Η τιμή αυτή είναι σύμφωνη με τις τιμές που καταγράφονται στην βιβλιογραφία για μικρά νανοσωματίδια μαγκεμίτη (<10 nm).<sup>184</sup> Λαμβάνοντας υπόψιν το ποσοστό του οργανικού, μη-μαγνητικού περιβλήματος των νανοσωματιδίων που υπολογίστηκε από την θερμική ανάλυση ίσο με 25%, η μαγνήτιση του ανόργανου πυρήνα τους είναι 53.4 emu/gr. Η τιμή αυτή είναι αρκετά υψηλή δεδομένου του μικρού μεγέθους των o-SPIONs και αυτό αποκαλύπτει την υψηλή κρυσταλλικότητα και την εξαιρετική ομοιομορφία στην επιφάνεια τους. Ταυτόχρονα, η ίδια τιμή είναι μικρότερη του μακροσκοπικού μαγκεμίτη (~ 90 emu/gr).<sup>185</sup> Αυτό αιτιολογείται από την έλλειψη ομοιομορφίας στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου (από την παρουσία της οργανικής επικάλυψης) και την μείωση του μεγέθους σε σύγκριση με τον μακροσκοπικό  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Γ.1.2. Χαρακτηρισμός υδρόφιλης χημικής επιφανειακής τροποποίησης νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου (hydrophilic iron oxide nanoparticles, h-SPIONs)

Έπειτα από την χημική τροποποίηση των αρχικών οργανόφιλων νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου με την καινοτόμο αντίδραση «κουρέματος» των επιφανειοδραστικών αλυσίδων ολεϋλαμίνης, τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου, h-SPIONs, μελετήθηκαν εκ νέου με το σύνολο των τεχνικών χαρακτηρισμού προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της τροποποίησης στις ιδιότητες τους.

Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Η δομή και το μέγεθος των h-SPIONs μελετήθηκαν πρωτίστως μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ.



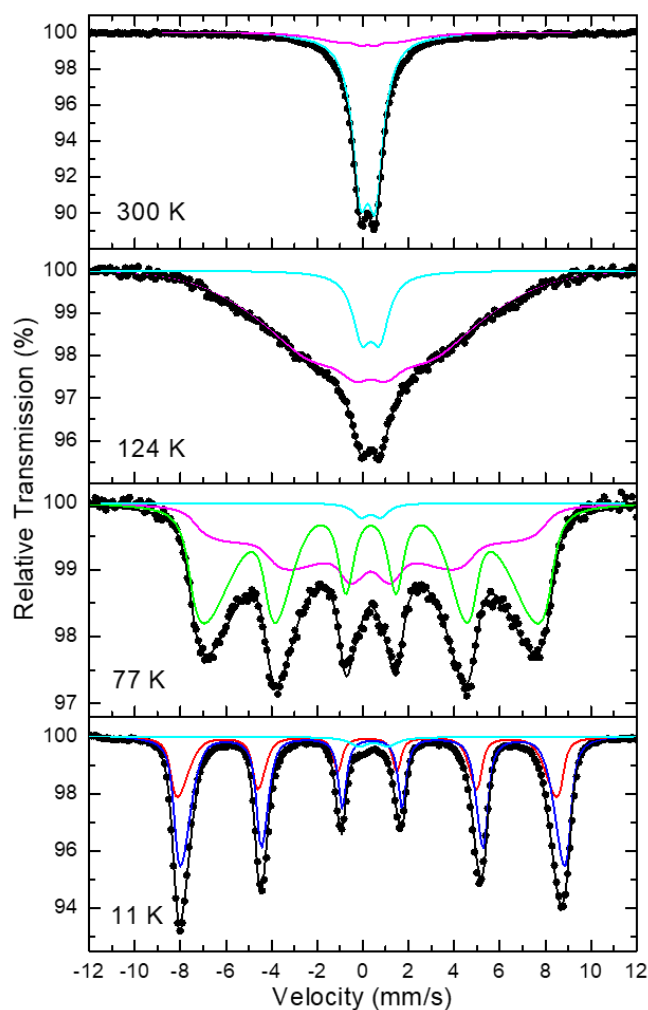
Σχήμα Γ.1.9: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των h-SPIONs (πορτοκαλί καμπύλη). Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται η gaussian καμπύλη (κόκκινη καμπύλη) του αρχικού διαγράμματος, με την βοήθεια της οποίας υπολογίζεται η διάμετρος των o-SPIONs μέσω της εξίσωσης Scherrer.

Στο Σχήμα Γ.1.9, που παρουσιάζεται το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων-Χ για τα h-SPIONs, τόσο οι θέσεις των κορυφών όσο και το μοτίβο της περίθλασης είναι όμοιο με αυτό των o-SPIONs (Σχήμα Γ.1.2). Δηλαδή, οι ανακλάσεις εντοπίζονται σε γωνίες  $2\theta$  30.5, 35.8 και 43°. Αυτό σημαίνει πως η δομή των νανοσωματιδίων δεν επηρεάζεται από την αντίδραση χημικής τροποποίησης. Ωστόσο, το εύρος των κορυφών διαφοροποιείται ελάχιστα, με το εύρος των κορυφών στην περίπτωση των h-SPIONs να είναι ελάχιστα μεγαλύτερο. Έτσι, το μέγεθος των νανοσωματιδίων h-SPIONs

υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer από την κύρια ανάκλαση ( $2\theta=35.8^\circ$ ) και βρέθηκε ίσο με 3.4 nm.

#### Φασματοσκοπία Mössbauer

Η δομή και τα μαγνητικά χαρακτηριστικά των υδρόφιλων μαγνητικών νανοσωματιδίων μελετήθηκαν με την φασματοσκοπία Mössbauer. Τα  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer φάσματα των h-SPIONs στους 300, 124, 77 και 11 K παρατίθενται στο Σχήμα Γ.1.10. Με κουκκίδες (●) αντιπροσωπεύονται τα πειραματικά σημεία και με συνεχείς γραμμές οι συνιστώσες που χρησιμοποιούνται ως προσαρμογή (fitting) για την ανάλυση τους. Κάθε συνιστώσα χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο παραμέτρων που περιγράφονται στο παράρτημα X.: ισομερή μετατόπιση (IS) (ως προς  $\alpha\text{-Fe}$  στους 300K), πλάτος γραμμών ( $\Gamma/2$ ), τετραπολική διάσπαση (QS) ή τετραπολική μετατόπιση ( $2\epsilon$ ), υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο ( $B_{\text{hf}}$ ) και γκαουσιανή διασπορά του πεδίου ( $\Delta B_{\text{hf}}$ ), και σχετικό εμβαδόν απορρόφησης (Area). Οι παράμετροι αυτοί σημειώνονται στον Πίνακα 2.



Σχήμα Γ.1.10: Τα φάσματα  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer για τα h-SPIONs, που καταγράφηκαν στους 300, 124, 77 και 11 K.

Από την σύγκριση των φασμάτων των δύο υλικών για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες, προκύπτει ότι τα φάσματα πριν και μετά την τροποποίηση στους 300 και 11 K είναι όμοια καθώς και οι μαγνητικές παράμετροι των συνιστωσών είναι ίδιες και στις δύο περιπτώσεις. Επομένως, όπως έχει αναλυθεί και προηγουμένως, στους 300 K επικρατεί η συνιστώσα με υπερπαραμαγνητική τετραπολική διάσπαση, η οποία αποδίδεται στην παρουσία τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ενώ η δευτερεύουσα συνιστώσα με χαρακτηριστικά καταρρέοντος υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου ( $B_{\text{hf}}$ ) χρησιμοποιείται για να περιγράψει το εύρος στις καμπύλες απορρόφησης. Το φάσμα στους 11 K εκτός από τις δύο συνιστώσες, που οι χαρακτηριστικές μαγνητικές εξαπλέτες τους αποκαλύπτουν την δομική μορφή τετραεδρικού και οκταεδρικού μαγκεμίτη, αποτελείται από ακόμα μία συνιστώσα υπερπαραμαγνητικής τετραπολικής διάσπασης.

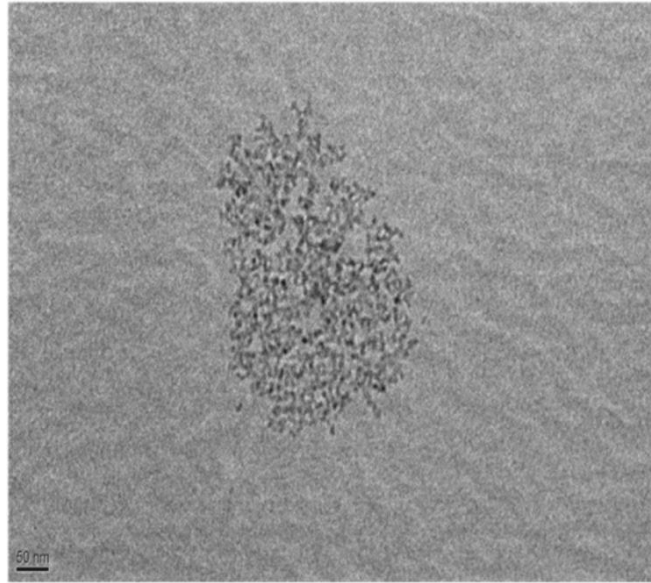
Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες μέτρησης, δηλαδή στους 124 και 77 K, τα φάσματα των h-SPIONs διαφοροποιούνται δραματικά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των o-SPIONs. Στους 124 K, η συνιστώσα που κυριαρχεί, αποτελεί μία αρκετά ευρεία διπλέτα με μειωμένες παραμέτρους  $B_{\text{hf}}$  και η δεύτερη συνιστώσα εμφανίζεται να συνεισφέρει στην διεύρυνση της υπερπαραμαγνητικής τετραπολικής αλληλεπίδραση της διπλέτας. Η τελευταία παράμετρος παραμένει και στην ανάλυση του φάσματος στους 77 K, όπου εκτός από το εύρος της διπλέτας φαίνεται να παραμένουν και οι μειωμένες παράμετροι  $B_{\text{hf}}$ . Τα διαφορετικά φασματικά χαρακτηριστικά υποδηλώνουν ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη μετά την αντίδραση επιφανειακής τροποποίησης ασθενούν σημαντικά σε σχέση με την ισχυρή αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων o-SPIONs που είναι ισχυρότερες. Αυτή η διαφορά αντανακλά την εγγύτητα μεταξύ των νανοσωματιδίων στην περίπτωση των o-SPIONs σε σύγκριση με τον μεγαλύτερο χωρικό διαχωρισμό στα h-SPIONs εξαιτίας της παρουσίας απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των τελευταίων από τις ομάδες οξυγόνου που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια τους με την αντίδραση τροποποίησης.

Πίνακας 2: Πειραματικές παράμετροι της φασματοσκοπίας Mössbauer για τα h-SPIONs. Τυπικά σφάλματα είναι  $\pm 0.02$  mm/s για το IS,  $\Gamma/2$ , QS και  $2\varepsilon$ ,  $\pm 3$  kOe για το  $B_{hf}$  και  $\pm 5\%$  για το AA.

h-SPIONs						
T	IS	$\Gamma/2$	QS or $2\varepsilon$	$B_{hf}$	$\Delta B_{hf}^*$	Area
(K)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	(kOe)	(%)
300	0.33	0.42	0.67	0	0	87
	0.33	0.14	0.00	104	73	13
124	0.45	0.49	0.80	0	0	14
	0.45	0.68	0.01	221	139	86
77	0.45	0.49	0.00	469	145/0	42
	0.46	0.35	0.00	490	41/0	56
	0.47	0.40	0.87	0	0	2
11	0.30	0.20	-0.01	532	16/0	32
	0.52	0.20	0.01	537	14/0	65
	0.58	0.49	1.30	0	0	3

#### Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η εικόνα που προκύπτει από την ηλεκτρονική μικροσκοπική ανάλυση των υδρόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, h-SPIONs, παρατίθεται στο Σχήμα Γ.1.11. Το μέγεθος και η μορφολογία των νανοσωματιδίων μετά την χημική τροποποίηση φαίνεται ότι δεν έχουν επηρεαστεί. Παρ' όλ' αυτά, η χωρική κατανομή τους θεωρείται αξιοσημείωτα διαφορετική καθώς φαίνεται τα υδρόφιλα νανοσωματίδια να είναι περισσότερο διεσπαρμένα. Η δημιουργία υδρόφιλων ομάδων οξυγόνου στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση απωστικών τάσεων.



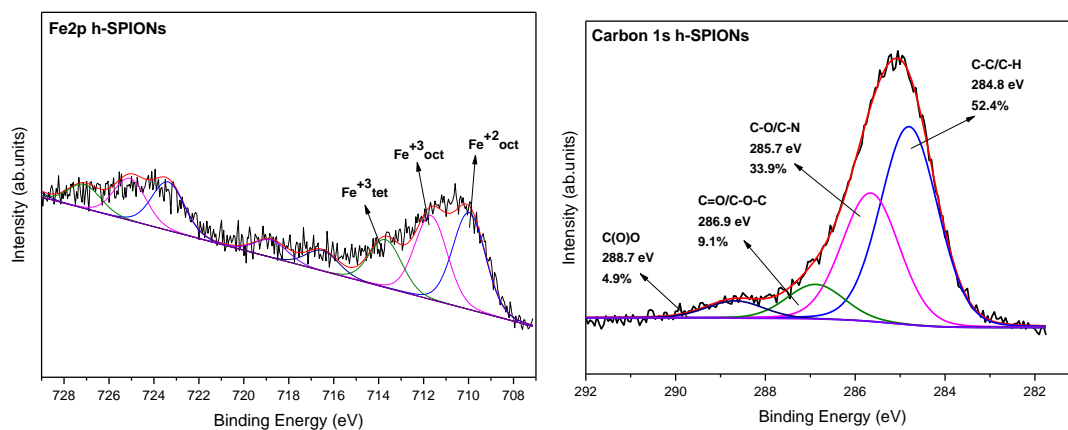
Σχήμα Γ.1.11: Εικόνες από μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης για τα h-SPIONs (bar=50 nm).

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X για τα h-SPIONs οδήγησε στα φάσματα σιδήρου (Fe2p) και άνθρακα (C1s) που παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.1.12. Το φάσμα Fe2p των υδρόφιλων νανοσωματιδίων εμφανίζει μία κύρια κορυφή όμοια με αυτή στο αντίστοιχο φάσμα των o-SPIONs. Το εύρος και η ανάλυση της κορυφής αυτής σε τρεις επιμέρους συνιστώσες χωρίς μετατόπιση στην ενέργεια φανερώνει ότι η χημική δομή των h-SPIONs είναι ακριβώς ίδια με την δομή των αρχικών o-SPIONs.

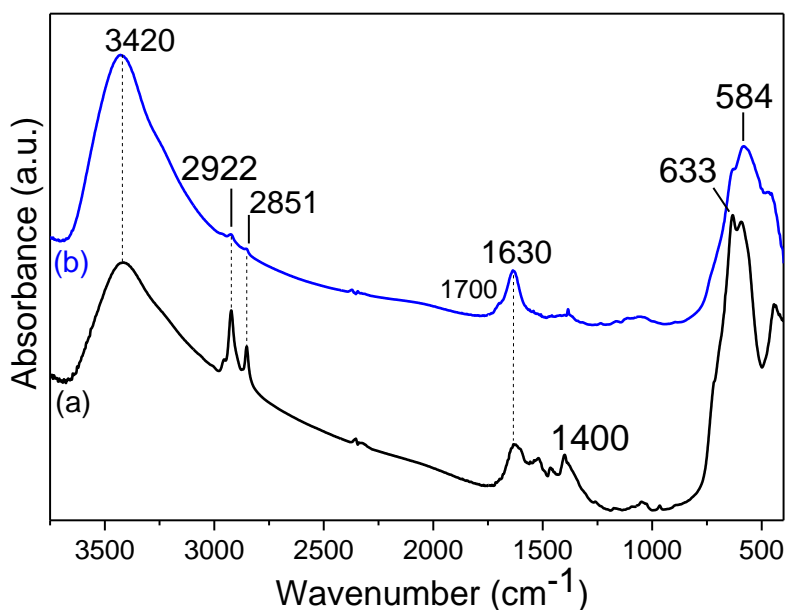
Ακόμα, το φάσμα υψηλής ανάλυσης C1s των h-SPIONs είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για την κατανόηση του αποτελέσματος της χημικής αντίδρασης «κουρέματος» της τασιενεργής ένωσης, ολεϋλαμίνης, στα SPIONs. Στο Σχήμα Γ.1.12 (δεξιά), στο φάσμα επικρατεί μία ευρεία κορυφή στα 285 eV. Από την ανάλυση της σε επιμέρους συνιστώσες προκύπτει ότι το ποσοστό των δεσμών C-C/C-H υφίσταται σημαντική μείωση μετά την αντίδραση τροποποίησης καθώς σχεδόν το μισό μέρος την οργανικής αλυσίδας της ολεϋλαμίνης αποκόβεται. Κατά τον ίδιο τρόπο, αυξάνονται τα επιμέρους ποσοστά των δεσμών άνθρακα και οξυγόνου. Ειδικότερα, η συνιστώσα των δεσμών C-O/C-N στα 285.7 eV υποδεικνύει αύξηση στο ποσοστό στα 33.9% και από την συνιστώσα των δεσμών C=O/C-O-C στα 286.9 eV υπολογίζεται το ποσοστό 9.1%. Τέλος, αυξάνεται και το ποσοστό των δεσμών C(O)O στο 4.9%. Η μείωση του ποσοστού δεσμών C-C, ταυτόχρονα με την αύξηση του συνολική ποσοστού των

δεσμών άνθρακα-οξυγόνου και κυρίως των δεσμών C-O και C=O μετά την τροποποίηση αποδεικνύουν την εφαρμογή υδρόφιλου «κουρέματος» στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων που επέρχεται με το «σπάσιμο» της ολεϋλαμίνης και την δημιουργία λειτουργικών υδρόφιλων ομάδων οξυγόνου.



Σχήμα Γ.1.12: Φάσματα Fe2p και C1s που προέκυψαν από την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X για τα h-SPIONs.

Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)  
 Η μελέτη της χημικής δομής των νανοσωματιδίων h-SPIONs συνεχίστηκε με την φασματοσκοπία υπερύθρου. Το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου των υδρόφιλων νανοσωματιδίων παρατίθεται στο Σχήμα Γ.1.13 σε σύγκριση με το φάσμα των αρχικών νανοσωματιδίων o-SPIONs που αναλύθηκε νωρίτερα.



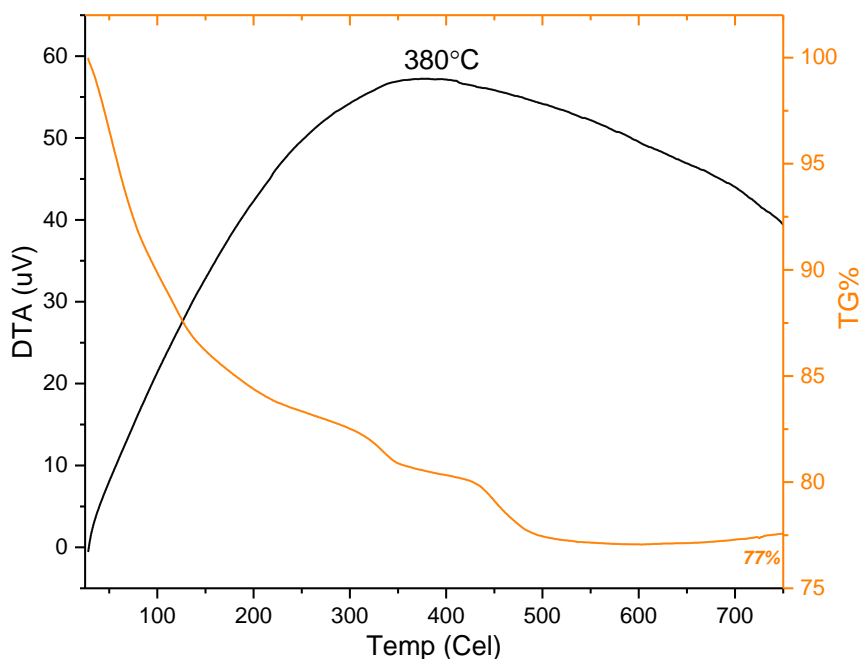
Σχήμα Γ.1.13: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα (a) οργανόφιλα νανοσωματίδια, o-SPIONs, και (b) από τα τροποποιημένα υδρόφιλα νανοσωματίδια, h-SPIONs.

Από την ανάλυση του φάσματος των h-SPIONs και την σύγκριση με το φάσμα των αρχικών νανοσωματιδίων γίνονται φανερές σημαντικές διαφορές που προέκυψαν από την αντίδραση τροποποίησης. Αναλυτικότερα, στο φάσμα απορρόφησης των h-SPIONs οι χαρακτηριστικές δονήσεις έκτασης των ομάδων CH<sub>2</sub> στα 2851 και 2922 cm<sup>-1</sup> απορροφούν με δραματικά μειωμένη ένταση. Η μείωση της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας της ολεϋλαμίνης αντικατοπτρίζεται κατά αυτό τον τρόπο. Ακόμα, στη ζώνη απορρόφησης 1400-1630 cm<sup>-1</sup>, όπου στα αρχικά νανοσωματίδια εντοπίζονταν δονήσεις δεσμών C-H, πλέον επικρατεί μία μοναδική κορυφή, μικρότερου εύρους στα 1630 cm<sup>-1</sup> και ένας ώμος της κορυφής στα 1700 cm<sup>-1</sup>. Η ζώνη απορρόφησης αυτή αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης των καρβονυλικών δεσμών C=O από τις καρβοξυλικές ομάδες που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια των h-SPIONs με την τροποποίηση.<sup>186</sup>

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Η θερμική ανάλυση πραγματοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας οργανικής ύλης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων h-SPIONs και την μελέτη της θερμικής τους συμπεριφοράς. Τα αποτελέσματα από την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και την θερμοβαρτομετρική ανάλυση (TGA) σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.1.14.





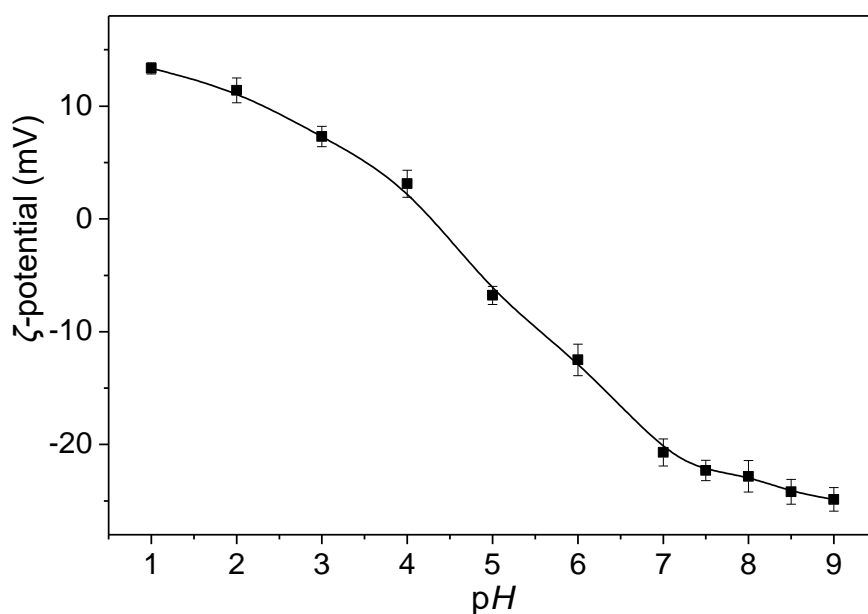
Σχήμα Γ.1.14: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DT και TG) του υλικού h-SPIONs σε αδρανείς συνθήκες ( $N_2$ ).

Το θερμογράφημα TG (πορτοκαλί χρώμα) των h-SPIONs εμφανίζει από χαμηλή κιάλας θερμοκρασία μέχρι τους  $\sim 150^\circ C$  μεγάλη απώλεια βάρους σε ποσοστό 14%. Όπως και στην περίπτωση των o-SPIONs, η απώλεια σε αυτή την θερμοκρασία αποδίδεται στην απελευθέρωση προσροφημένης υγρασίας ή υπολειμμάτων διαλύτη. Η μεγάλη αύξηση του συγκεκριμένου ποσοστού (σχεδόν τριπλασιάζεται) μετά την τροποποίηση των SPIONs συμβαίνει εξαιτίας της εξαιρετικά υδρόφιλης φύσης που αποκτούν με την δημιουργία λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και της τάσης τους να αλληλεπιδρούν έντονα με το νερό που σε αυτή την περίπτωση είναι και ο διαλύτης τους. Στη συνέχεια του διαγράμματος TG, μεταξύ  $150-500^\circ C$ , η μείωση της μάζας πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Η θερμική αποσύνθεση των υδρόφιλων ομάδων οξυγόνου στις απολήξεις των οργανικών αλυσίδων και ακολούθως των ίδιων των αλυσίδων αντιστοιχεί σε συνολική απώλεια μάζας 11%. Η εναπομένουσα μάζα, μετά τους  $500^\circ C$  αποκαλύπτει ότι το 77% της μάζας των υδρόφιλων νανοσωματιδίων, h-SPIONs, αποτελείται από το οξείδιο του μετάλλου.

Μέτρηση δυναμικού ζ (ζ-potential)

Οι μετρήσεις δυναμικού ζ ως συνάρτηση του pH για τα h-SPIONs παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.1.15. Από το διάγραμμα δυναμικού ζ, το ισοηλεκτρικό σημείο (IEP) μπορεί να προσδιοριστεί ως τιμή pH από το σημείο όπου το δυναμικό ζ μηδενίζεται.<sup>187</sup> Όπως

είναι γνωστό, η επιφάνεια νανοσωματιδίων που περιλαμβάνει λειτουργικές ομάδες με όξινα-βασικά χαρακτηριστικά και παρουσιάζει διασπορά σε υδατικά μέσα, μπορεί να ιονίζεται και ο βαθμός ιονισμού εξαρτάται από το pH του δείγματος. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια που έχουν υψηλές τιμές δυναμικού ζ εμφανίζουν υψηλή κολλοειδής σταθερότητα καθώς οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις διπλού στρώματος κυριαρχούν έναντι των ελκτικών δυνάμεων van der Waals και των διπολικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων.<sup>188,189</sup> Η συσχέτιση του δυναμικού ζ με το pH είναι κρίσιμη παράμετρος για τις βιολογικές εφαρμογές των νανοσωματιδίων καθώς το επιφανειακό φορτίο επιδρά όχι μόνο στην κολλοειδή σταθερότητα αλλά ακόμα και στην κυτταρική τους πρόσληψη. Πιο συγκεκριμένα, η κολλοειδής σταθερότητα θα πρέπει να είναι υψηλή σε διαφορετικές τιμές pH, καθώς το pH στους φυσιολογικούς ιστούς και στο αίμα είναι περίπου 7.4 και σε άλλα βιολογικά περιβάλλοντα είναι πιο όξινο (καρκινικούς ιστούς 6.5–7.2, ενδοσώματα 5.0–6.5, λυσοσώματα 5.0–5.5).<sup>190,191</sup>



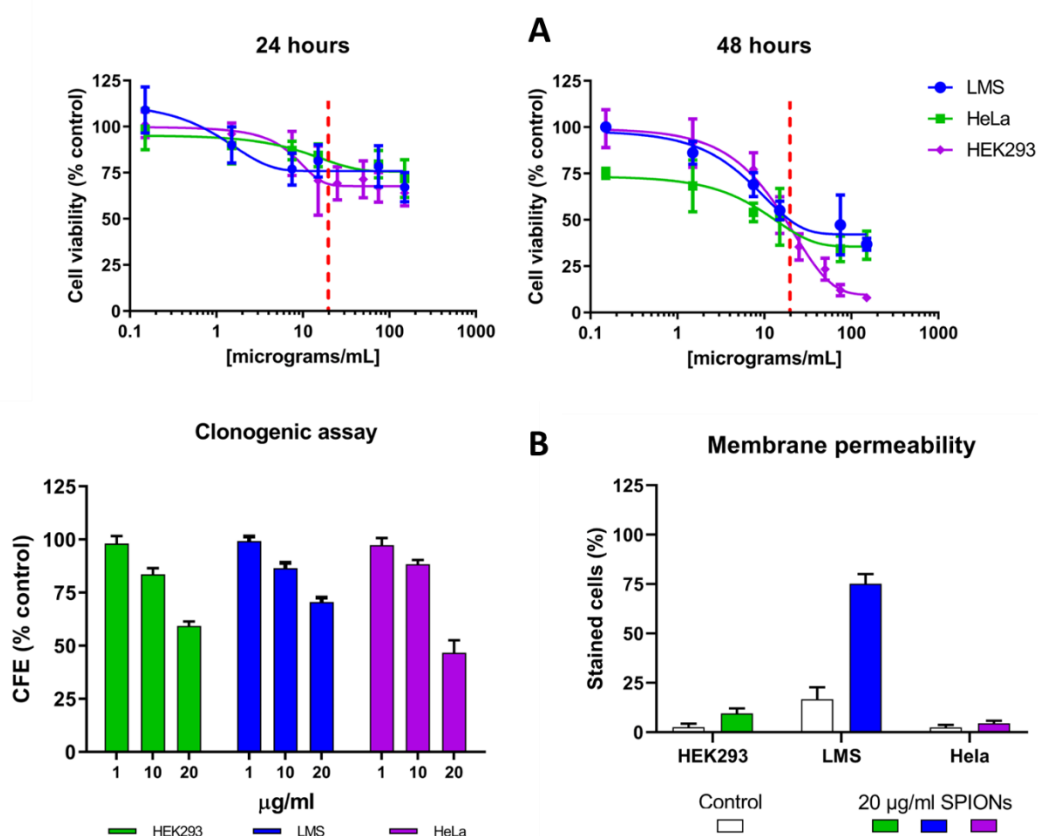
Σχήμα Γ.1.15: Διάγραμμα δυναμικού ζ συναρτήσει του pH για τα h-SPIONs.

Από το Σχήμα Γ.1.15, παρατηρείται ότι η τιμή IEP των h-SPIONs είναι περίπου 4 λόγω της παρουσίας καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων από την αντίδραση διάσπασης του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα (C=C) της ολεϋλαμίνης, που καθιστά τα νανοσωματίδια αρνητικά φορτισμένα.<sup>192</sup> Ακόμα, το δυναμικό ζ των h-SPIONs είναι μικρότερο από -20 mV όταν η τιμή pH της υδατικής διασποράς είναι

μεγαλύτερη από 5, αποκαλύπτοντας ότι τα νανοσωματίδια h-SPIONs παρουσιάζουν κολλοειδή σταθερότητα στο εύρος pH των βιολογικών εφαρμογών.

Βιολογική δράση των υδρόφιλων υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, h-SPIONs

Η έκθεση των κυττάρων σε διάφορες συγκεντρώσεις h-SPIONs (0.15-150  $\mu\text{g/ml}$ ) προκάλεσε δόσο- και χρόνο- εξαρτώμενη μείωση της βιωσιμότητας των κυττάρων. Στις πρώτες 24 ώρες, δεν παρατηρήθηκε σημαντική κυτταροτοξική δράση σε όλες τις κυτταρικές σειρές με τη βιωσιμότητα των κυττάρων να παραμένει άνω του 70% ακόμη και στην υψηλότερη συγκέντρωση. Ωστόσο, η παράταση του χρόνου έκθεσης των κυττάρων στα h-SPIONs έχει αντίκτυπο στη βιωσιμότητα των κυττάρων ειδικά στα κύτταρα HEK293 σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 20  $\mu\text{g/ml}$ . Μικρές δόσεις (0.15-7.5  $\mu\text{g/ml}$ ) και παρατεταμένη έκθεση (48 ώρες) προκαλούν σημαντική μείωση του πληθυσμού των HeLa κυττάρων, η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη από των LMS και HEK293 κυττάρων (Σχήμα Γ.1.16Α).



Σχήμα Γ.1.16: (Α) Βιωσιμότητα των κυττάρων μετά από έκθεση σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις h-SPIONs για 24 και 48 ώρες, (Β) Ικανότητα των κυττάρων να σχηματίζουν αποικίες μετά από έκθεση σε h-SPION για 24 ώρες (αριστερά) και διαπερατότητα κυτταρικής μεμβράνης μετά από επώαση με 20  $\mu\text{g/ml}$  h-SPION για 24 ώρες (δεξιά).

Τα αποτελέσματα αυτά μας δείχνουν ότι η κυτταροτοξική δράση των h-SPIONs διαφέρει μεταξύ των κυττάρων. Σε βραχυπρόθεσμη έκθεση, τα h-SPIONs μπορούν να θεωρηθούν ως μη τοξικά ωστόσο, παρατεταμένη έκθεση των κυττάρων στα h-SPIONs προκαλεί σημαντική μείωση του πληθυσμού των κυττάρων. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε ότι τα HeLa κύτταρα είναι πιο ευαίσθητα από ότι τα LMS και HEK293 κύτταρα. Αντιθέτως, σε υψηλές συγκεντρώσεις τα κύτταρα HeLa παρουσιάζουν πιο υψηλά ποσοστά επιβίωσης από ότι τα HEK293 κύτταρα και αντίστοιχα των LMS κυττάρων. Ειδικά τα HEK293 κύτταρα οδηγούνται σε πλήρη θάνατο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 75 µg/ml.

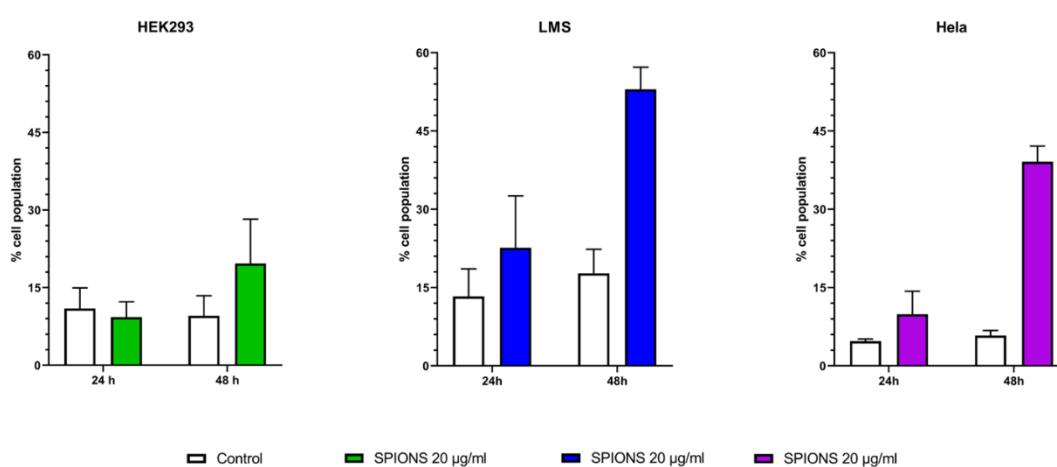
Η ευαισθησία των κυττάρων HeLa στη κυτταροτοξική δράση των h-SPIONs επιβεβαιώνεται και από τη μειωμένη ικανότητα τους (47%) να σχηματίζουν αποικίες μετά από έκθεση σε 20 µg/ml. Αντιθέτως τόσο τα κύτταρα HEK293 όσο και τα LMS σχημάτισαν αποικίες σε μεγαλύτερους αριθμούς (60% και 70% , αντίστοιχα) (Σχήμα Γ.1.16B, αριστερά). Η ικανότητα των κυττάρων LMS και HEK293 να αναπτύσσουν περισσότερες αποικίες υποδηλώνει μια πιο επιτυχημένη διαχείριση (ικανοποιητική επιδιόρθωση βλαβών) των επιβλαβών δράσεων των h-SPIONs.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η τροποποίηση της επιφάνειας των SPIONs μπορεί να συμβάλλει στην μείωση της κυτταροτοξικής τους δράσης. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα SPIONs με επικάλυψη από πυρίτια (silica) ασκούν πιο ήπια κυτταροτοξικότητα έναντι των A549 και HeLa κυττάρων.<sup>193</sup> Ωστόσο, τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη τροποποίηση της επιφάνειας των SPIONs διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των μελετών. Σε μια έρευνα παρόμοια με τη παρούσα ΔΔ (ίδιο υλικό αλλά χωρίς τροποποίηση της ολεϋλαμίνης), τροποποιημένα SPIONs με ολεϋλαμίνη και μέγεθος μεταξύ 7 και 9 nm εμφάνισαν πολύ ήπια κυτταροτοξική δράση έναντι κυττάρων COS-7 (ινοβλαστες) σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 180 µg/ml.<sup>194</sup>

Έχει βρεθεί ότι τα SPIONs ασκούν τη κυτταροτοξική τους δράση μέσω πολλαπλών μοριακών μηχανισμών.<sup>195</sup> Σε αυτούς συμπεριλαμβάνονται η επαγωγή της απόπτωσης, η παραγωγή ΔΜΟ, η αναστολή του κυτταρικού κύκλου και η διαταραχή της δομής της κυτταρικής μεμβράνης.

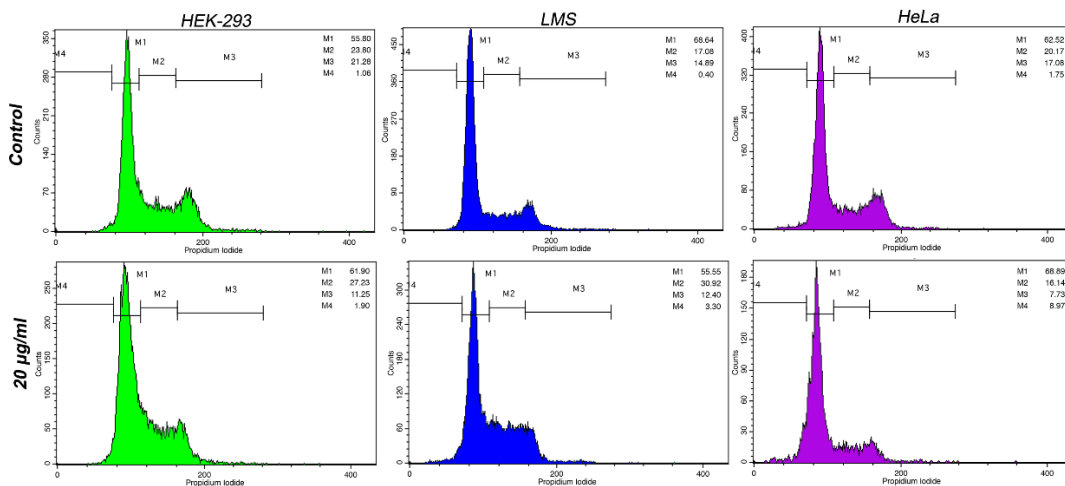
Η χρώση των κυττάρων με Trypan blue έδειξε ότι επώαση των κυττάρων για 24 ώρες με 20  $\mu\text{g/ml}$  h-SPIONs οδηγούν σε απώλεια της ακεραιότητας της κυτταρικής μεμβράνης μόνο στα κύτταρα LMS (Σχήμα Γ.1.16B, δεξιά).

Τα h-SPIONs προκάλεσαν αύξηση των αποπτωτικών κυττάρων στα καρκινικά κύτταρα (HeLa και LMS) σε πιο υψηλό βαθμό από ότι στα φυσιολογικά κύτταρα (HEK293). Συγκεκριμένα, η απόπτωση αυξήθηκε κατά 2x, 3x και 7x στα HEK293, LMS και HeLa κύτταρα, αντίστοιχα σε σχέση με τα control κύτταρα μετά από έκθεση για 48 ώρες σε 20  $\mu\text{g/ml}$  h-SPIONs. Η έναρξη της απόπτωσης ήταν ορατή ήδη από τις πρώτες 24 ώρες στα καρκινικά κύτταρα (70% και 108% στα κύτταρα HeLa και LMS) (Σχήμα Γ.1.17).



Σχήμα Γ.1.17: Ποσοστό αποπτωτικών κυττάρων μετά από επώαση με 20  $\mu\text{g/mL}$  h-SPION για 24 και 48 ώρες.

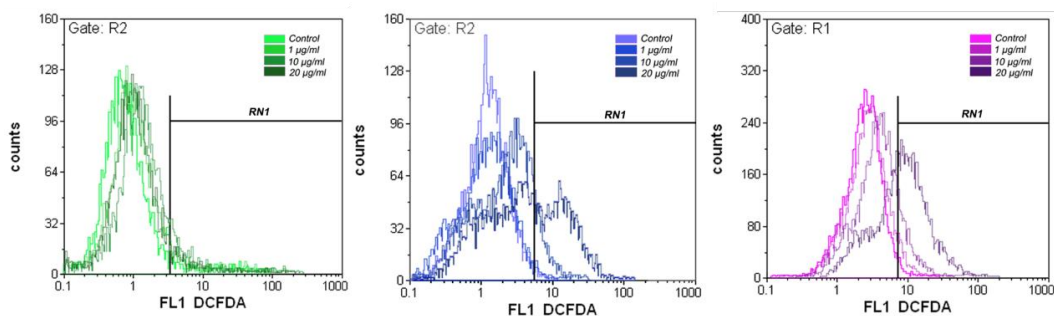
Η επώαση των κυττάρων με 20  $\mu\text{g/ml}$  h-SPIONs για 24 ώρες προκάλεσε μικρή αύξηση του αριθμού των HEK293 κυττάρων στη S-φάση και μεγαλύτερη των LMS κυττάρων. Ωστόσο, στα κύτταρα HeLa τα h-SPIONs προκάλεσαν αναστολή του κυτταρικού κύκλου στη φάση G0/G1, καθώς επίσης και σημαντική αύξηση του αριθμού των κυττάρων στη subG1 φάση που χαρακτηρίζει κύτταρα με μικρή συγκέντρωση DNA (όπως τα αποπτωτικά κύτταρα) (Σχήμα Γ.1.18).



	HEK293		LMS		HeLa	
	Control	SPIONs 20 µg/ml	Control	SPIONs 20 µg/ml	Control	SPIONs 20 µg/ml
Go/G1	55.8±3.0	61.9±3.3	68.6±4.1	55.6±3.8	62.5±3.6	68.7±3.3
S	23.8±2.0	27.2±2.1	17.1±1.9	30.2±2.7	20.2±2.0	16.1±1.9
G2/M	21.3±1.5	11.3±1.4	14.5±1.8	12.4±1.1	17.1±1.5	7.7±0.9
subG1	1.1±0.5	1.9±0.4	0.4±0.2	3.3±1.0	1.8±0.3	9.0±1.2

Σχήμα Γ.1.18: (πάνω) Αντιπροσωπευτικές εικόνες κυτταρομετρίας ροής από την ανάλυση του κυτταρικού κύκλου μετά την έκθεση σε h-SPION και (κάτω) κατανομή των φάσεων του κυτταρικού κύκλου υπό την επίδραση 20 µg/mL h-SPION για 24 ώρες.

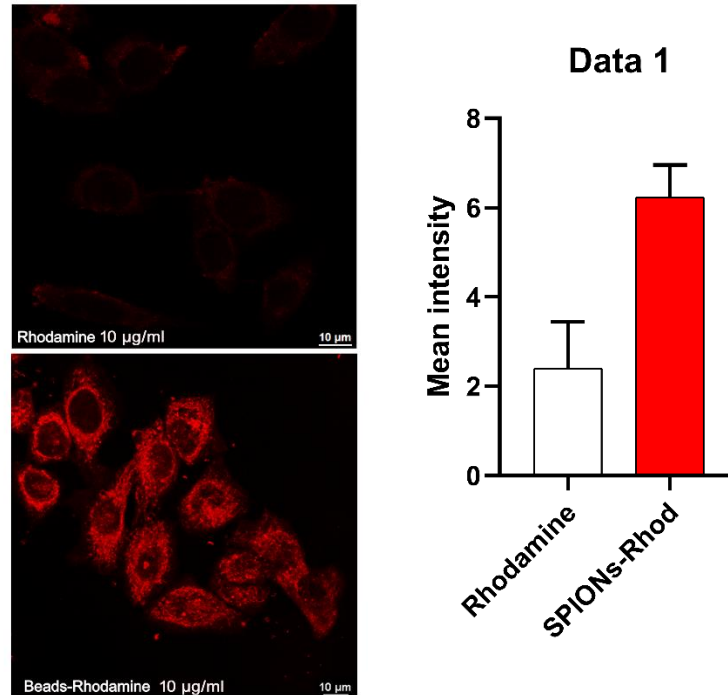
Τα h-SPIONs (1, 10 και 20 µg/ml) προκάλεσαν, επίσης, δόσο-εξαρτώμενη παραγωγή ΔΜΟ στα κύτταρα (Σχήμα Γ.1.19). Η μέγιστη παραγωγή ΔΜΟ παρατηρήθηκε στη συγκέντρωση των 20 µg/ml ωστόσο το μέγεθος παραγωγής ΔΜΟ διέφερε μεταξύ των τριών κυτταρικών σειρών. Συγκεκριμένα, στα κύτταρα HeLa και LMS ο σχηματισμός ΔΜΟ αυξήθηκε κατά 59% και 56%, αντίστοιχα ενώ στα HEK293 κατά 19%. Σημαντική αύξηση των ΔΜΟ καταγράφηκε στις καρκινικές σειρές και στη συγκέντρωση των 10µg/ml (HeLa 24% και LMS 32%) αλλά όχι στα κύτταρα HEK293 (6%).



	HEK293	LMS	HeLa
Control	60.0±5.7	73.3±4.4	78.5+10.0
1 µg/ml	61.0±3.0	72.5±7.5	85.0+9.6
10 µg/ml	63.3±1.1	96.7±19.4	97.7+4.3
20 µg/ml	71.4±1.1	114.3±19.7	125.1±4.5

Σχήμα Γ.1.19: (πάνω) Αντιπροσωπευτικές εικόνες κυτταρομετρίας ροής για το προσδιορισμό του σχηματισμού ΔΜΟ μετά από χρώση με DCFH-DA και (κάτω) μέση ένταση φθορισμού μετά την επώαση με το ROS-ευαίσθητο DCFH-DA και έκθεση σε αυξημένες συγκεντρώσεις h-SPIONs για 24 ώρες.

Η παραγωγή ΔΜΟ ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την τοξικότητα που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια του σιδήρου.<sup>194</sup> Τα ένζυμα των κυττάρων διασπούν την επιφάνεια των SPIONs και απελευθερώνουν ιόντα σιδήρου. Τα ιόντα σιδήρου σχηματίζουν ΔΜΟ οι οποίες επιτίθενται στα κυτταρικά οργανίδια και προκαλούν βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες οι οποίες δύνανται να αποβούν μοιραίες για το κύτταρο.<sup>196</sup> Επομένως, ο βαθμός πρόσληψης των SPIONs από τα κύτταρα και η αποδόμηση της επιφάνειας τους ρυθμίζει το σχηματισμό ΔΜΟ και επηρεάζει την κυτταροτοξική τους δράση. Για το σκοπό αυτό προσδέθηκε Rhodamine-B στα h-SPIONs και συνεστιακή μικροσκοπία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κύτταρα HeLa προσλαμβάνουν τα h-SPIONs σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα LMS και τα HEK293.



Σχήμα Γ.1.20: (αριστερά) Αντιπροσωπευτικές εικόνες κυττάρων HeLa, που επωάστηκαν με 10 µg/mL ροδαμίνης Β ή νανοσωματιδία h-SPIONs συζευγμένα με ροδαμίνη Β. Μπάρα 10 µm. (δεξιά) Ένταση εσωτερικευμένης ροδαμίνης Β ή νανοσωματιδίων h-SPIONs συζευγμένων με ροδαμίνη Β σε κύτταρα HeLa. Οι γραμμές σφαλμάτων παρουσιάζουν τιμές std. \* $p < 0,001$ .

Η πρόσληψη των νανοσωματιδίων από τα κύτταρα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και κυρίως από το μέγεθος τους και το φορτίο της επιφάνειάς τους (zeta potential). Η απώλεια της ακεραιότητας της μεμβράνης (όπως αποδείχθηκε με τη χρώση Trypan blue) μπορεί να είναι μια πιθανή εξήγηση για την πρόσληψη των h-SPIONs από τα κύτταρα LMS ωστόσο αυτός ο μηχανισμός δεν έχει εφαρμογή στα κύτταρα HeLa όπου διαπιστώθηκε και η μεγαλύτερη είσοδος των νανοσωματιδίων εντός του κυτταροπλάσματος. Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι όσο πιο μικρό το μέγεθος των νανοσωματιδίων τόσο πιο εύκολη η είσοδός τους εντός των κυττάρων σε σχέση με νανοσωματιδία μεγαλύτερου μεγέθους.<sup>197,198</sup> Το μέγεθος των h-SPIONs στη παρούσα ΔΔ ήταν μικρότερο των 5 nm γεγονός που τα κατατάσσει στη κατηγορία των Ultra-Small Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (USPIONs).

Ο ρυθμός της γλυκόλυσης στα κύτταρα ρυθμίζει το αρνητικό φορτίο των καρκινικών κυττάρων σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες. Επομένως, όλα τα καρκινικά κύτταρα είναι αρνητικά φορτισμένα και ιδιαιτέρως τα κύτταρα που είναι κυρίως γλυκολυτικά όπως τα κύτταρα LMS στη παρούσα ΔΔ. Τα φυσιολογικά κύτταρα αντιθέτως έχουν είτε



αρνητικό φορτίο ή ελαφρώς αρνητικό.<sup>199</sup> Τα SPIONs έχουν αρνητικό φορτίο και επομένως θα ήταν αναμενόμενο να εισέρχονται εντός των κυττάρων σε πολύ μικρό ποσοστό. Όντως, το επιφανειακό φορτίο των νανοσωματιδίων καθορίζει και τα μονοπάτια πρόσβασης τους εντός των κυττάρων. Τα αρνητικά φορτισμένα νανοσωματίδια εισέρχονται στα κύτταρα μόνο μέσω ενδοκυτταρώσεως.<sup>200</sup> Τα νανοσωματίδια σιδήρου με παραμαγνητικές ιδιότητες χρησιμοποιούν το μονοπάτι ενδοκυτταρώσεως μέσω πρωτεΐνης κλαθρίνης και μέσω της πρωτεΐνης καβεολίνης.<sup>201</sup> Τα μονοπάτια ενδοκυτταρώσεως σχετίζονται με το υλικό επικάλυψης των νανοσωματιδίων καθώς και με το τύπο των κυττάρων.<sup>201-203</sup>

Οι ψηφιακές φωτογραφίες συνεστιακής μικροσκοπίας έδειξαν επίσης ότι τα h-SPIONs συσσωρεύονται στο κυτταρόπλασμα (πιθανόν στα ενδοσωμάτια και λυσοσωμάτια) και όχι στους πυρήνες των κυττάρων. Επομένως αυτό αποτελεί μια ένδειξη ότι τα h-SPIONs δεν αλληλεπιδρούν με το DNA των κυττάρων.

Με βάση τα αποτελέσματα από τη μελέτη της δράσης των h-SPIONs στα κύτταρα τα οποία και συνοψίζονται στον Πίνακα 3 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα h-SPIONs επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο τα διαφορετικά κύτταρα. Η ταυτοποίηση των συγκεκριμένων μοριακών μηχανισμών δράσης, οι οποίοι ενεργοποιούνται από τα h-SPIONs σε κάθε μια κυτταρική σειρά μπορεί να συμβάλλει στην βελτιστοποίηση της χρήσης τους ως θεραπευτικοί παράγοντες.

Πίνακας 3. Κυτταρικοί μηχανισμοί που ενεργοποιούνται από τα h-SPIONs.

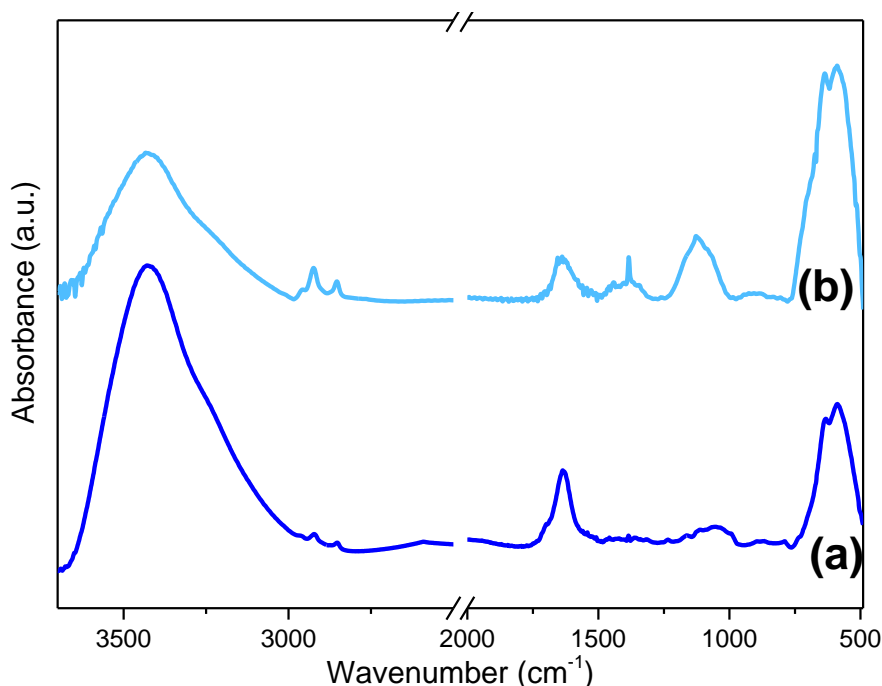
	Κυτταρική σειρά		
	HEK293	LMS	HeLa
<b>Διαταραχή της ακεραιότητας της μεμβράνης</b>	Όχι	Ναι	Όχι
<b>Πρόκληση απόπτωσης</b>	Ήπια	Ισχυρή	Ισχυρή
<b>Αναστολή κυτταρικού κύκλου</b>	Ήπια (Φάση S)	Ισχυρή (Φάση S)	Μέτρια (Φάση G0/G1, subG1)
<b>Δημιουργία ΔΜΟ</b>	Ήπια	Ισχυρή	Ισχυρή

### Γ.1.3. Χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών h-SPIONs/3APBA

Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολία της υβριδικής δομής h-SPIONs/3APBA μελετάτε για την κατανόηση της χημικής δομής του υλικού. Στο

Σχήμα Γ.1.21 το φάσμα των h-SPIONs/3APBA (b) παρατίθεται σε σύγκριση με το φάσμα των αρχικών h-SPIONs (a).



Σχήμα Γ.1.21: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας των h-SPIONs (a) και της υβριδικής υπερδομής h-SPIONs/3APBA (b).

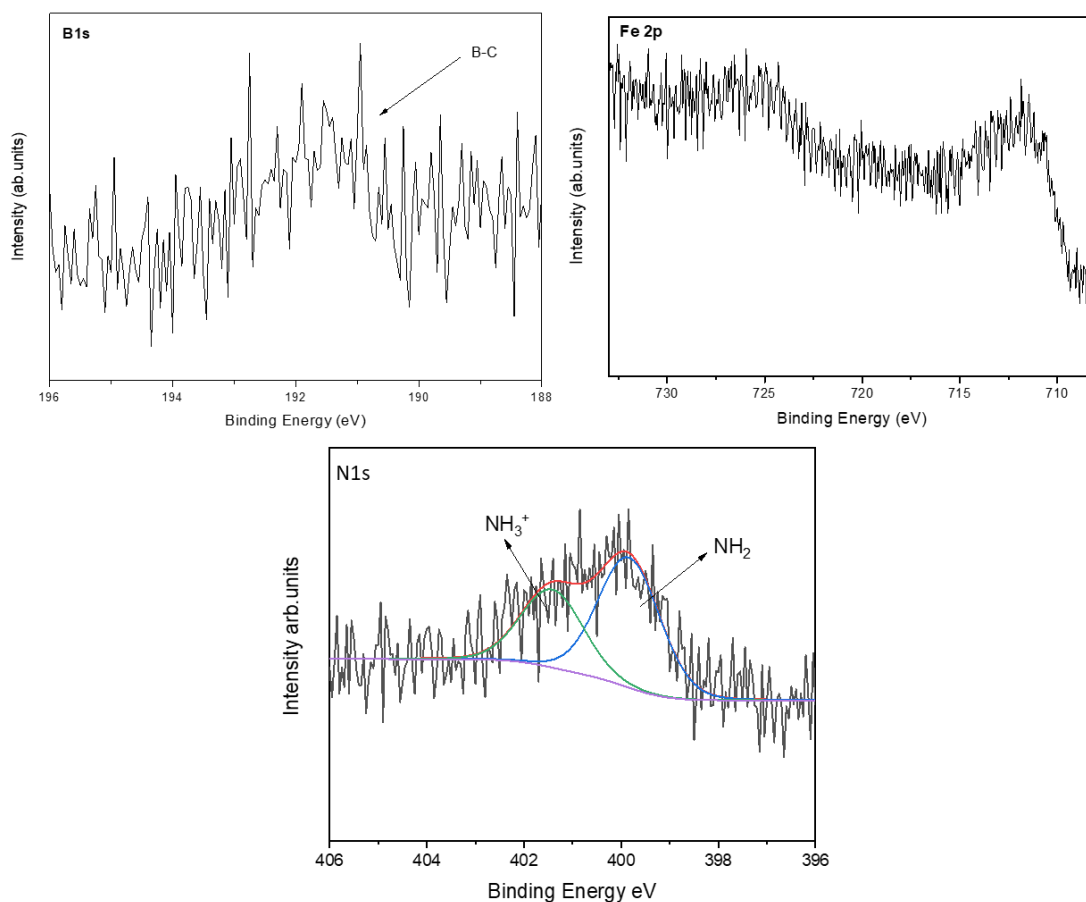
Από την σύγκριση των δύο φασμάτων, αρχικά, προκύπτει πως η φάση οξειδίου του σιδήρου, που συγκροτεί τον πυρήνα των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων, είναι ανεπηρέαστη από την δημιουργία της υβριδικής υπερδομής καθώς, η ζώνη απορρόφησης στα  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  παραμένει ίδια. Η παρουσία του 3-άμινο(φαίνυλ)-βορονικού οξέος στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων καταδεικνύεται από τις κορυφές απορρόφησης, που εμφανίζονται στο φάσμα του υλικού h-SPIONs/3APBA, στα  $1126$  και  $1384 \text{ cm}^{-1}$  και αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών B-O-H και δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O, αντίστοιχα.<sup>204-206</sup>

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Στο Σχήμα Γ.1.22 παρουσιάζονται τα φάσματα βορίου, σιδήρου και αζώτου από την τεχνική XPS των υβριδικών h-SPIONs/3APBA.

Διαπιστώνεται ότι το ποσοστό ατόμων βορίου από την ακινητοποίηση του 3APBA είναι μικρότερο από 1%. Ακόμα από το φάσμα N1s της υβριδικής υπερδομής

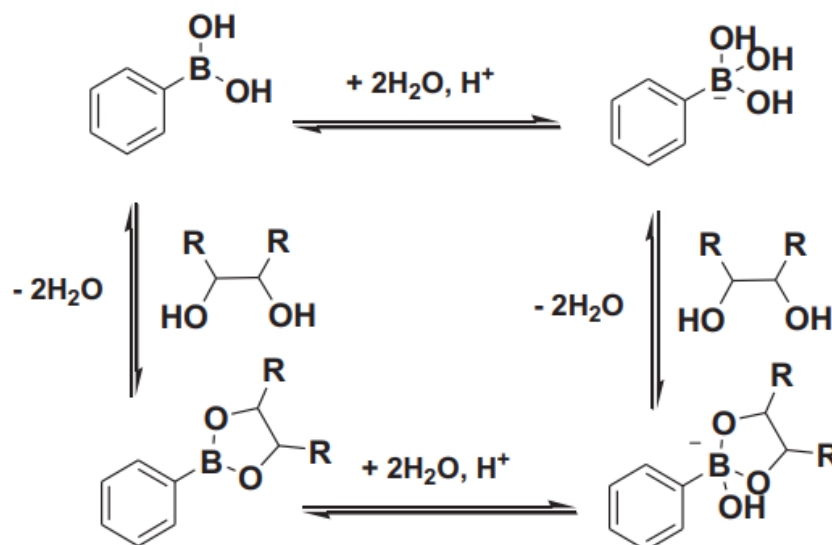
παρατηρείται η ύπαρξη δεσμών αζώτου-υδρογόνου της μορφής  $\text{-NH}_3^+$  και  $\text{NH}_2$  ενώ δε διακρίνεται ο σχηματισμός αμιδικού δεσμού.



Σχήμα Γ.1.22: Φάσματα βορίου 1s, σιδήρου 2p και αζώτου 1s από την τεχνική XPS των υβριδικών νανοσωματιδίων h-SPIONs/3APBA.

Μελέτη δέσμευσης γλυκόζης

Η ικανότητα δέσμευσης της γλυκόζης από τα υβριδικά h-SPIONs/3APBA εκτιμήθηκε με τη χρήση ενός εμπορικά διαθέσιμου χρωματομετρικού κιτ γλυκόζης (Megazyme, K-GLUC).



Σχήμα Γ.1.23: Μηχανισμός δέσμευσης μεταξύ φαίνυλ-βορονικού οξέος και διόλης.<sup>207</sup>

Τα αποτελέσματα, που παρουσιάζονται στον πίνακα του Σχήματος Γ.1.24, έδειξαν ότι τα h-SPIONs/3APBA δέσμευσαν 4 mg/ml D-γλυκόζης μετά από επώαση σε αναλογία 20:1 (h-SPIONs/3APBA /D-γλυκόζης 4 mg/ml:0.2mg/ml).



Σχήμα Γ.1.24: Εικόνες των διασπορών από τις οποίες ελήφθησαν οι τιμές απορρόφησης για την δέσμευση της γλυκόζης (πίνακας δεξιά).

## Γ.2. Χαρακτηρισμός υβριδικών υπερδομών οργανικά τροποποιημένων νανοδομών άνθρακα/λυσοζύμης

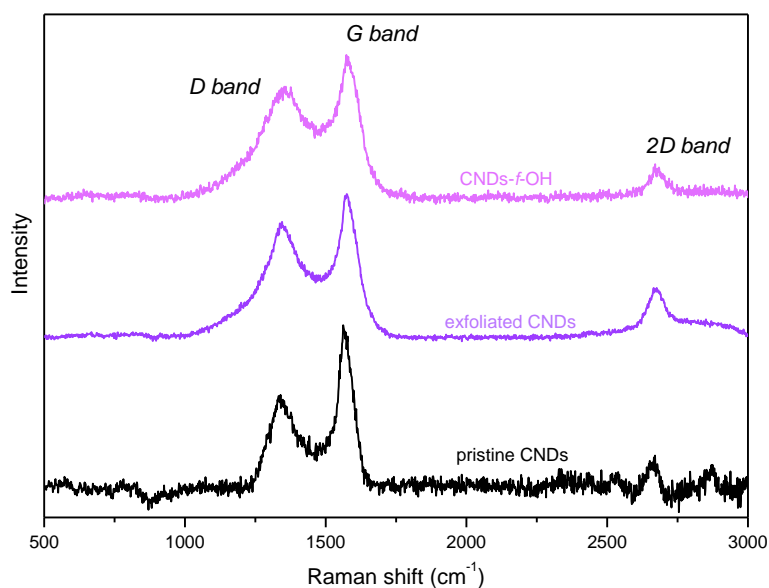
Τα νανοϋλικά άνθρακα διαφορετικής μορφολογίας, που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή υβριδικών υπερδομών με δράση νανοβιοκαταλύτη, ενεργοποιήθηκαν χημικά μέσω της αντίδρασης 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης. Η επιφανειακή ομοιοπολική τροποποίηση καθιστά τα εκ φύσεως ανενεργά νανοϋλικά άνθρακα σε ενεργοποιημένα μέσω της πρόσδεσης οργανικών υλιδίων με τερματικές υδροξυλομάδες. Έτσι, οι νανοδίσκοι, οι νανοσωλήνες και το γραφένιο δύνανται να σχηματίσουν διασπορές σε διάφορους διαλύτες και στο νερό, ενώ η χημική τους δραστηριότητα προωθεί το σχηματισμό υβριδικών υπερδομών μέσω της αλληλεπίδρασης τους με τα μόρια της λυσοζύμης. Οι υβριδικοί νανοβιοκαταλύτες αναπτύχθηκαν μέσω αλληλεπίδρασης των τροποποιημένων νανοϋλικών με το ένζυμο με τη βοήθεια του παράγοντα σύζευξης CDI. Οι υβριδικές υπερδομές με βιοκαταλυτικές ιδιότητες μελετήθηκαν ως προς την δραστηριότητα, την σταθερότητα και την επαναχρησιμοποίησή τους.

### Γ.2.1. Χαρακτηρισμός οργανικά τροποποιημένων νανοδομών άνθρακα

#### A. Οργανικά τροποποιημένοι Νανοδίσκοι άνθρακα (CNDs-f-OH)

##### Φασματοσκοπία Raman

Τα χαρακτηριστικά της δομής των ανθρακικών νανοδίσκων πριν και μετά την χημική τροποποίηση μελετήθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Στο Σχήμα Γ.2.1, παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των αρχικών νανοδίσκων άνθρακα (pristine CNDs, μαύρο χρώμα), των αποφυλλοποιημένων CNDs (exfoliated CNDs, μωβ χρώμα) και των χημικά τροποποιημένων CNDs (CNDs-f-OH, λιλά χρώμα) μέσω της αντίδρασης 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης.



Σχήμα Γ.2.1: Φασματοσκοπία Raman για τους αρχικούς (μαύρο), τους αποφυλλοποιημένους (μωβ) και τροποποιημένους (λίλα) νανοδίσκους άνθρακα.

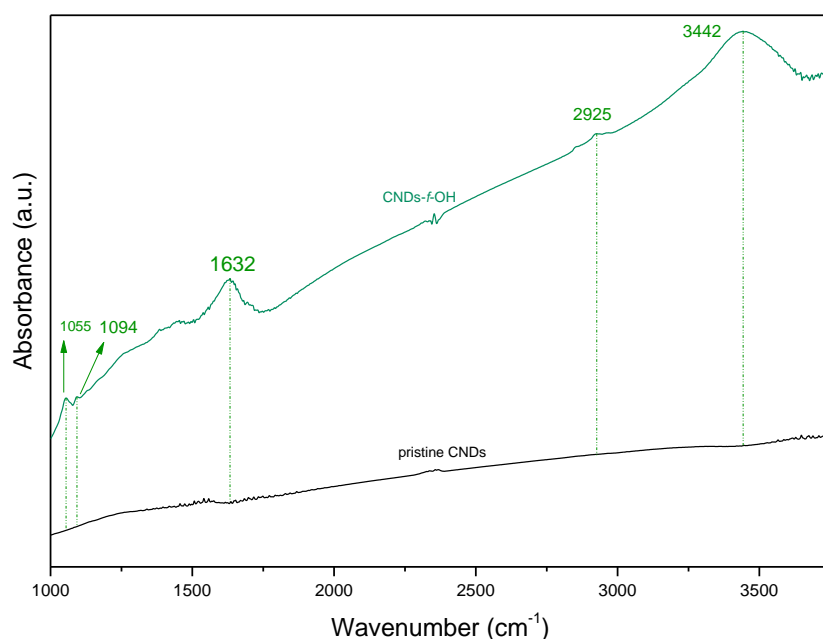
Στα φάσματα των αρχικών και των τροποποιημένων νανοδίσκων εμφανίζονται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές των γραφιτικών συστημάτων, G και D bands, περίπου στα 1580 και 1350  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Η G κορυφή είναι χαρακτηριστική των γραφιτικών δομών και εκφράζει την ενέργεια των δεσμών  $sp^2$ , και η D κορυφή συνδέεται με ατέλειες και στρεβλώσεις του γραφιτικού πλέγματος ( $sp^3$  υβριδισμοί). Ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών,  $I_D/I_G$ , αποτελεί ενδεικτική παράμετρο για τις επιφανειακές μεταβολές σε αυτή την κατηγορία υλικών. Επιπρόσθετα, η παρουσία και κατ' επέκταση η ένταση της δευτερεύουσας κορυφής 2D συσχετίζεται με τα δομικά χαρακτηριστικά της νανοδομής και πιο συγκεκριμένα, είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον αριθμό των γραφιτικών στρωμάτων.

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα των CNDs πριν την τροποποίηση, διαπιστώνουμε ότι για τους νανοδίσκους άνθρακα που προέκυψαν μέσω χημικής αποφυλλοποίησης σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα παρατηρείται αλλαγή τόσο στο λόγο των εντάσεων των D-G κορυφών όσο και στην ένταση της κορυφής 2D. Ο λόγος  $I_D/I_G$  αυξάνεται από 0.57 σε 0.81, αποδεικνύοντας τη δημιουργία μεγαλύτερου ποσοστού ατελειών στην γραφιτική δομή (περισσότερες ατέλειες στα άκρα) εξαιτίας της εφαρμογής ισχυρής έντασης υπερήχων. Η ένταση της κορυφής 2D σε σχέση με την ένταση της κορυφής G ( $I_{2D}/I_G$ ), επίσης αυξάνεται από 0.2 σε 0.35, γεγονός που δείχνει την επιτυχή

αποφυλλοποίηση προς δημιουργία λιγότερων πακτωμένων στρωμάτων. Για το CNDs-*f*-OH, ο λόγος των δύο κύριων κορυφών υπολογίζεται στα 0.8. Συγκριτικά με την αντίστοιχη τιμή για τους αποφυλλοποιημένους νανοδίσκους, ο λόγος μειώνεται κατά 0.01, τιμή που περιέχεται στο σφάλμα υπολογισμού.

Φασματοσκοπία υπερέυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Το φάσμα απορρόφησης FT-IR των CNDs-*f*-OH παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ.2.2, όπου παρατίθεται και το φάσμα απορρόφησης των αρχικών νανοδίσκων άνθρακα για σύγκριση.

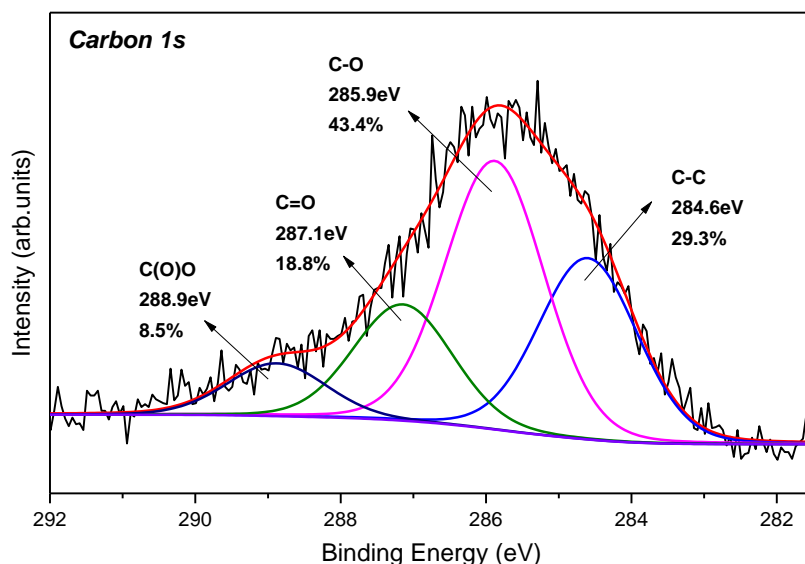


Σχήμα Γ.2.2: Σύγκριση του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους των αρχικών (μαύρο) και των οργανοτροποποιημένων νανοδίσκων (πράσινο).

Το φάσμα απορρόφησης FT-IR των CNDs-*f*-OH (πράσινο χρώμα) εμφανίζει ποικιλία απορροφήσεων σε όλο το εύρος συχνοτήτων, σε αντίθεση με το ανενεργό σε αυτές τις συχνότητες φάσμα των αρχικών νανοδίσκων. Συγκεκριμένα, οι ασθενείς κορυφές στα 1055 και 1094  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις έκτασης του δεσμού C-N λόγω της δημιουργίας του αζωμεθυλικού υλιδίου πάνω στην γραφιτική δομή. Επίσης, χάρη στην ύπαρξη των φαινυλίων παρουσιάζεται μία κορυφή απορρόφησης στα 1632  $\text{cm}^{-1}$  από τις δονήσεις έκτασης του δεσμού C=C, η κορυφή στα 2925  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται σε δονήσεις έκτασης του δεσμού C-H ενώ τέλος, η παρουσία υδροξυλομάδων αποδεικνύεται από την κορυφή στα 3442  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδεται στην ύπαρξη φαινολών και συνεπώς αποδεικνύεται και η επιτυχία της τροποποίησης των νανοδίσκων με υδροξυλομάδες.

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η χημική σύσταση της επιφάνειας των οργανικά τροποποιημένων νανοδίσκων μελετήθηκε περαιτέρω μέσω φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.2.3.



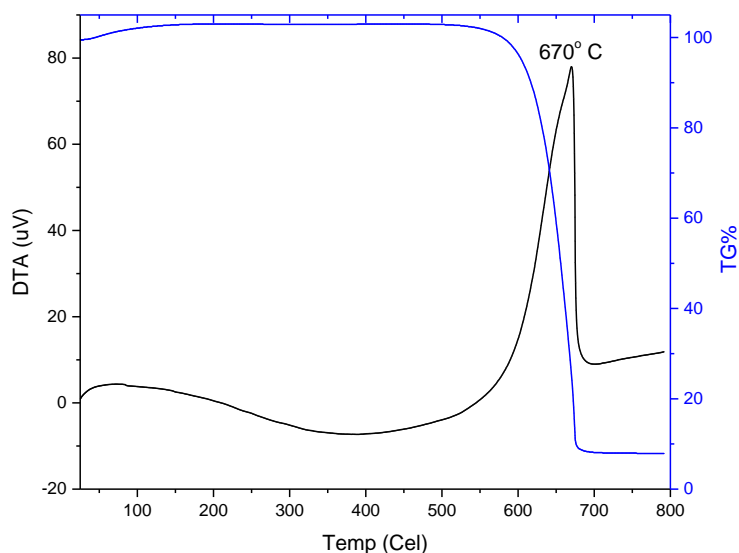
Σχήμα Γ.2.3: Φάσμα XPS του carbon 1s των CNDs-f-OH.

Το φάσμα C1s των οργανικά τροποποιημένων νανοδίσκων άνθρακα αποτελείται από τέσσερις συνιστώσες, η κυριότερη από τις οποίες είναι αυτή του δεσμού C-O στα 285.9 eV με ποσοστό 43.4%, δείχνοντας την επιτυχή τροποποίηση σε μεγάλη ποσοστό. Σε χαμηλότερα ποσοστά εμφανίζονται δεσμοί C-C (29.3%) του ανθρακικού πλέγματος και ομάδες οξυγόνου C(O)O (8.5%), C=O (18.8%) η παρουσία των οποίων αποδίδεται στην ύπαρξη ατελειών από τη μέθοδο παρασκευής και πολλών άκρων (edges) στη γραφιτική δομή σε σύγκριση με άλλες νανοδομές άνθρακα εξαιτίας του εξαιρετικά μικρού σχήματος τους.

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

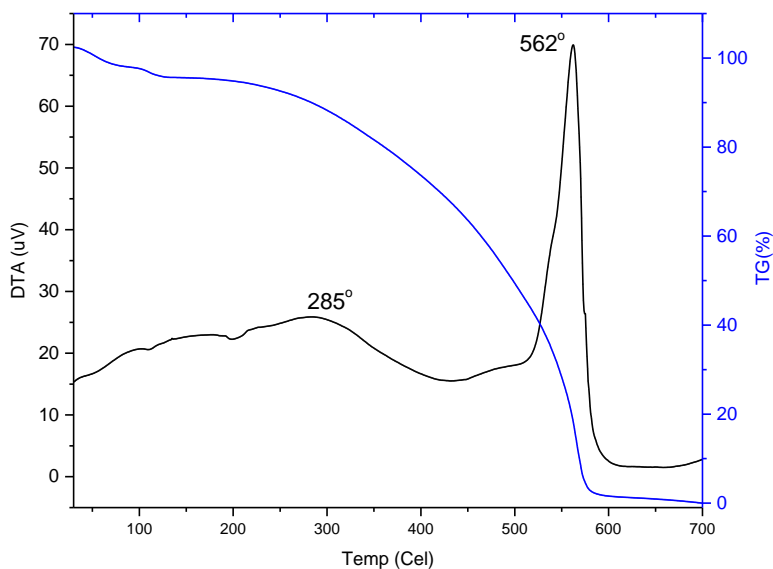
Η θερμική ανάλυση των νανοδίσκων πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα με σκοπό την διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας του αρχικού υλικού. Το διάγραμμα διαφορική θερμικής ανάλυσης (Σχήμα Γ.2.4, μαύρο χρώμα) δείχνει ότι η καύση του γραφιτικού πλέγματος πραγματοποιείται στους 670°C, ενώ από την θερμοβαρτομετρική ανάλυση διαπιστώνεται απώλεια βάρους ίση με 93%.





Σχήμα Γ.2.4: Διαγράμματα DTA (μαύρο) και TGA (μπλε) των νανοδίσκων άνθρακα.

Εν συνεχεία, η παρουσία οργανικών ομάδων στην επιφάνεια των CNDs-f-OH ταυτοποιήθηκε περαιτέρω με την βοήθεια θερμικής ανάλυσης. Οι μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (μαύρο χρώμα) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (μπλέ χρώμα), που παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.2.5, πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον ατμόσφαιρας.



Σχήμα Γ.2.5: Διαγράμματα DTA (μαύρο) και TGA (μπλε) των CNDs-f-OH.

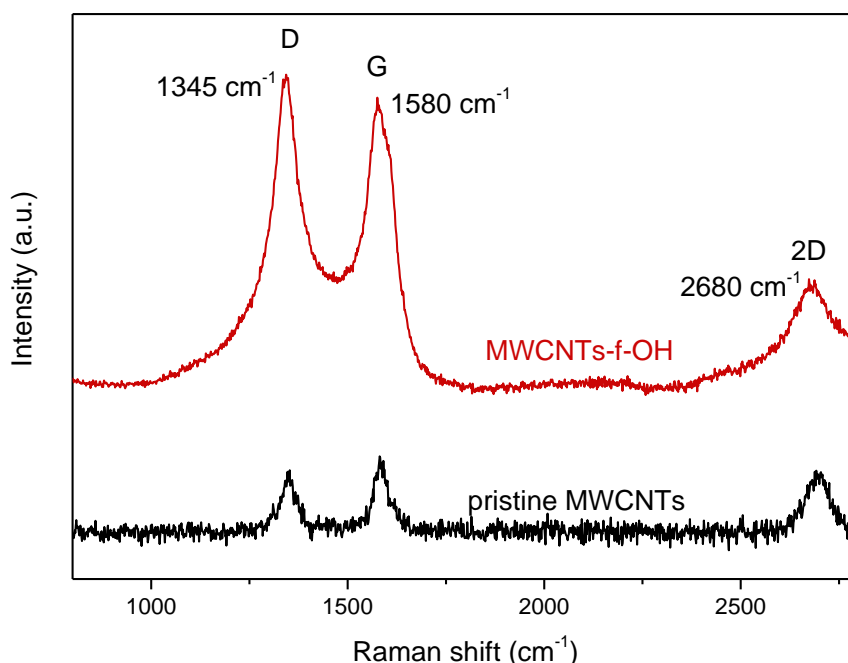
Αρχικά, στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές στους 285° C και 562°C. Η πρώτη οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση των

λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, αποδίδοντας διοξείδιο του άνθρακα και νερό, και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~27% κ.β. από το διάγραμμα θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης. Η δεύτερη αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~66% κ.β., ενώ για θερμοκρασίες μέχρι τους 120° C έχουμε μια απώλεια μάζας ~5% κ.β., που αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, που προκύπτει από την σύγκριση των θερμογραμμικών πριν και μετά την τροποποίηση, ότι η κατάρρευση του γραφιτικού πλέγματος πραγματοποιείται στους 562°C, θερμοκρασία χαμηλή σε σύγκριση με τους αρχικούς νανοδίσκους, εξαιτίας των πολλών ατελειών που προέκυψαν από την ομοιοπολική τροποποίηση στην επιφάνειά τους.

Β. Οργανικά τροποποιημένοι Νανოსωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs-f-OH)

Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για την μελέτη της μικροδομής των MWCNTs πριν και μετά την οργανική τροποποίηση. Τα φάσματα των δύο δομών παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.2.6 από όπου προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες για την τροποποίηση.

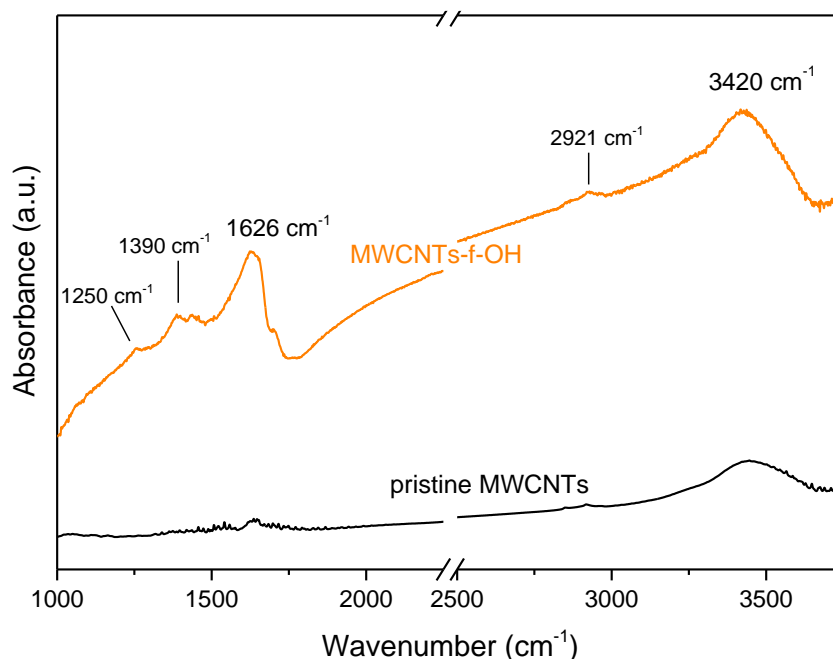


Σχήμα Γ.2.6: Φάσματα Raman των αρχικών (pristine) και των τροποποιημένων νανοςωλήνων άνθρακα (MWCNTs-f-OH).

Αναλυτικότερα, οι κορυφές D, G και 2D, τυπικό χαρακτηριστικό και των νανοσωλήνων άνθρακα, εντοπίζονται σε κυματάρηθμους 1345, 1580 και 2680  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, και για τα δύο υλικά.<sup>208</sup> Στους αρχικούς, μη-τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (pristine MWCNTs), η κορυφή G που εκφράζει την γραφιτική συμμετρία της δομής ( $\text{sp}^2$  υβριδισμοί) εμφανίζεται με μεγαλύτερη ένταση. Μετά την οργανική τροποποίηση, το φάσμα των MWCNTs-f-OH παρουσιάζει σημαντική αύξηση της έντασης της D κορυφής, που προκύπτει από την αύξηση των  $\text{sp}^3$  υβριδισμών άνθρακα λόγω της επιφανειακής τροποποίησης, η οποία διαρρηγνύει την αρωματική δομή. Η αλλαγή αποτυπώνεται στην αύξηση του λόγου των εντάσεων,  $I_D/I_G$ , ο οποίος από 0.8 για τους αρχικούς MWCNTs αυξάνεται σε 1.1 για τους MWCNTs-f-OH.

Φασματοσκοπία υπερεύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η χημική δομή των MWCNTs-f-OH εξετάστηκε με φασματοσκοπία FT-IR. Στο Σχήμα Γ.2.7 το φάσμα απορρόφησης (πορτοκαλί χρώμα), που καταγράφηκε, παρουσιάζεται συγκριτικά με το φάσμα απορρόφησης των αρχικών νανοσωλήνων (μαύρο χρώμα).



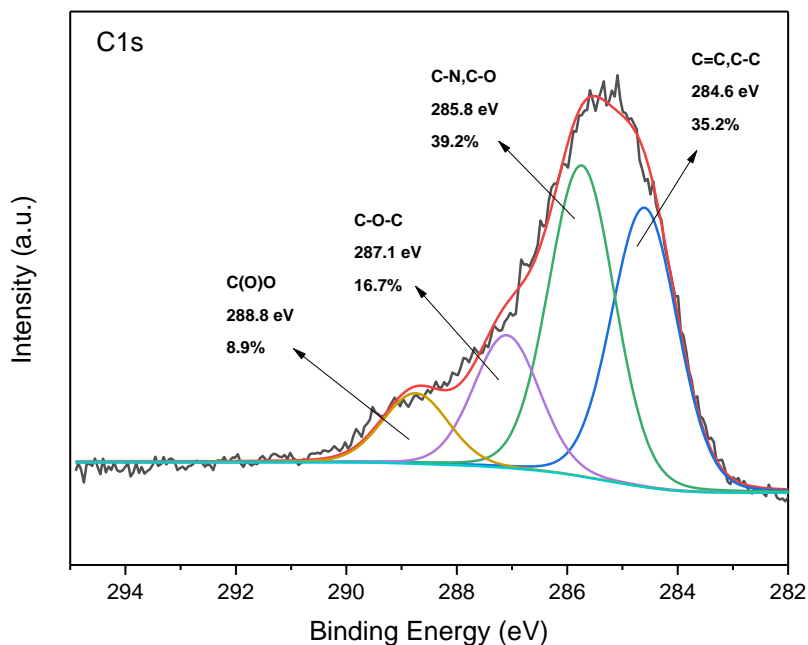
Σχήμα Γ.2.7: Φάσματα απορρόφησης υπερεύθρης ακτινοβολίας των αρχικών (pristine) και των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs-f-OH).

Σε αντίθεση με τους ανενεργούς στην υπερεύθρη ακτινοβολία MWCNTs, οι οργανικά τροποποιημένοι MWCNTs-f-OH εμφανίζουν ποικιλία απορροφήσεων σε όλο το εύρος

του φάσματος. Οι απορροφήσεις στα 1390 και 3420  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και έκτασης, αντίστοιχα, των δεσμών O-H που κοσμούν τους νανοσωλήνες ως τμήμα των φαινολών. Επίσης, από την δημιουργία του υλιδίου αζωμεθίνης στην αρωματική επιφάνεια μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης αιτιολογείται η εμφάνιση των δύο ασθενών απορροφήσεων στα 1250 και 2921  $\text{cm}^{-1}$  εξαιτίας των δονήσεων έκτασης των δεσμών C-O και C-H, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C αποδίδουν την ευρεία κορυφή απορρόφησης στα 1626  $\text{cm}^{-1}$ .

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η χημική σύσταση της επιφάνειας των οργανικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs-f-OH) μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.2.8.

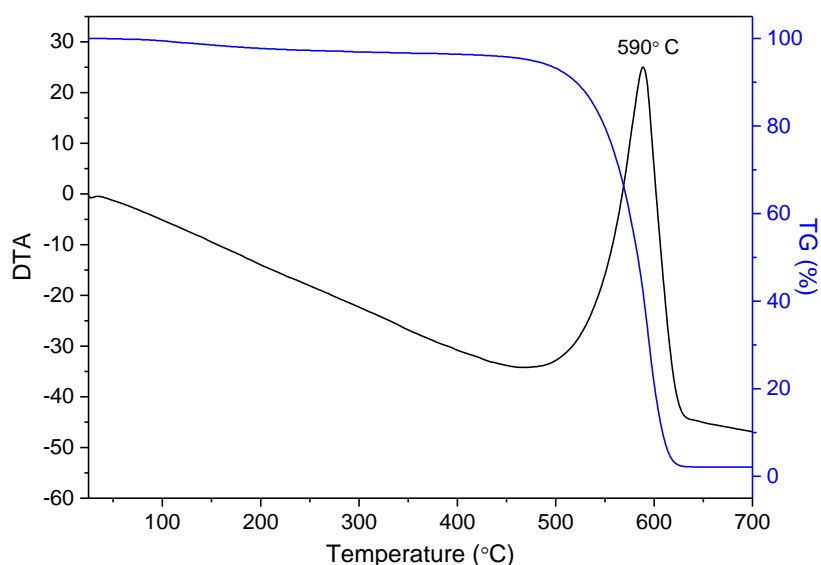


Σχήμα Γ.2.8: Φάσμα άνθρακα 1s των MWCNTs-f-OH.

Από τις συνιστώσες που προκύπτουν με την ανάλυση του φάσματος C1s του υλικού φαίνεται πως επικρατεί η συνιστώσα των δεσμών C-N και C-O στα 285.8 eV με το μεγαλύτερο ποσοστό (39.2%) έναντι όλων των υπολοίπων. Οι δεσμοί αυτοί αποδίδονται στην πρόσδεση των αζωμεθυλικών υλιδίων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και αποτελούνται από τερματικές υδροξυλομάδες.

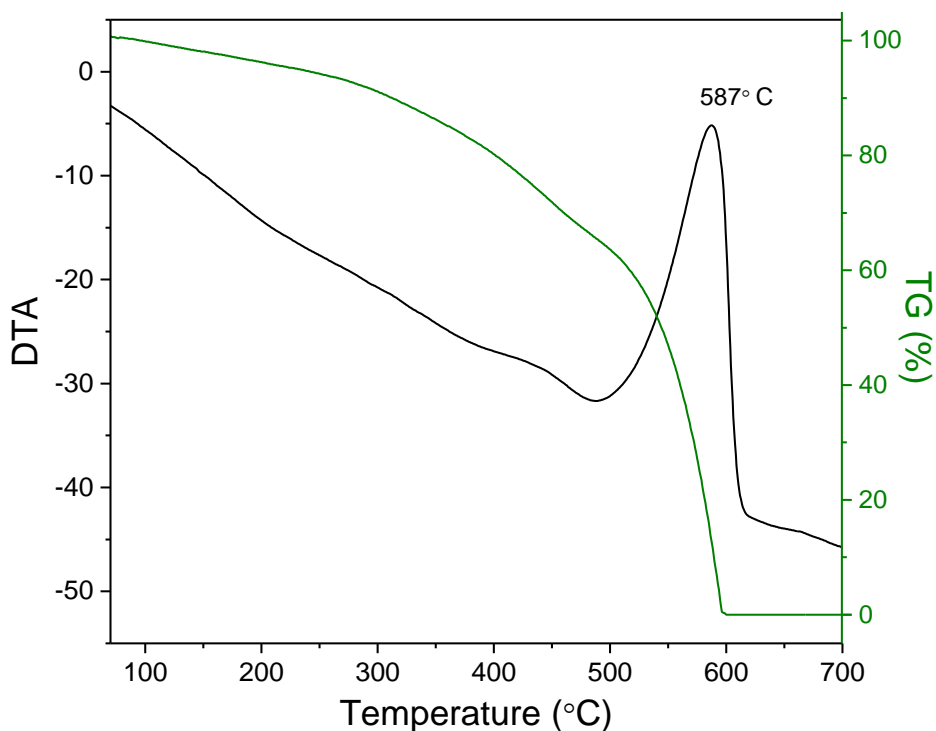
Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα πριν και μετά την επιφανειακή τροποποίηση σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα πραγματοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της παρουσίας οργανικών ομάδων. Στο Σχήμα Γ.2.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA, μαύρη χρώμα) και θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA, μπλε χρώμα) των αρχικών νανοσωλήνων. Ακολούθως, στο Σχήμα Γ.2.10 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για τους MWCNTs-f-OH.



Σχήμα Γ.2.9: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DT και TG% των αρχικών νανοσωλήνων άνθρακα σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα.

Αρχικά, για τους νανοσωλήνες άνθρακα πριν την αντίδραση επιφανειακής τροποποίησης, στο θερμογράφημα TG παρουσιάζεται μία ελάχιστη απώλεια βάρους (3% κ.β.), μέχρι την θερμοκρασία των 450° C, εξαιτίας της καύσης των ατελειών που υπάρχουν στην δομή. Όμως, η κύρια απώλεια μάζας, που παρουσιάζεται και στο διάγραμμα DTA από την εξώθερμη αντίδραση καύσης στους 590° C, υπολογίζεται σε ποσοστό 95% επί του συνολικού βάρους του υλικού και αποδίδεται στην ολική καύση της γραφιτικής δομής των MWCNTs. Το 2% κ.β. εναπομένουσας μάζας οφείλεται σε ακαθαρσίες (π.χ. καταλύτης) που παραμένουν στο εμπορικό δείγμα από την σύνθεση του.



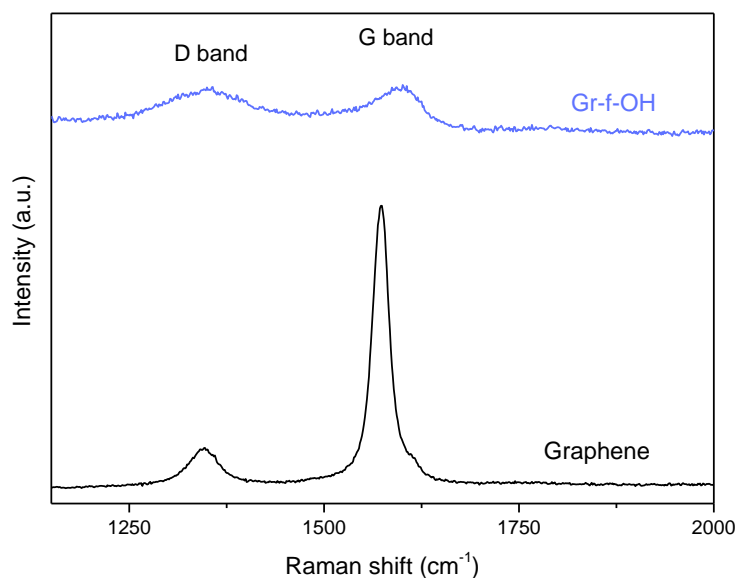
Σχήμα Γ.2.10: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DT και TG% των MWCNTs-f-OH σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα.

Η θερμική μελέτη των MWCNTs-f-OH υπό τις ίδιες συνθήκες φανερώνει την ίδια θερμική αντοχή καθώς και εδώ η εξώθερμη διαδικασία της καύσης στο θερμογράφημα DTA κορυφώνεται στους  $\sim 590^{\circ}\text{C}$ . Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η οργανική τροποποίηση δεν δημιούργησε σημαντικά μεγάλο αριθμό επιπλέον ατελειών στο αρωματικό πλέγμα ώστε να αλλάξει η θερμική σταθερότητα της δομής. Ωστόσο, στην περίπτωση των MWCNTs-f-OH το θερμοβαρυσμικό γράφημα παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στην απώλεια βάρους, πριν την θερμοκρασία καύσης της γραφίτικής δομής. Η αρχική απώλεια βάρους από τη απομάκρυνση προσροφημένου διαλύτη (νερό) και ατμοσφαιρικής υγρασίας αντιστοιχεί σε ποσοστό 1% κ.β.. Η απώλεια βάρους εξαιτίας της αποσύνθεσης των οργανικών ομάδων αντιστοιχεί σε ποσοστό 14% και λαμβάνει χώρα μέχρι τους  $350^{\circ}\text{C}$ .

#### Γ. Οργανικά τροποποιημένο Γραφένιο (Gr-f-OH)

##### Φασματοσκοπία Raman

Τα δομικά χαρακτηριστικά του γραφενίου και του οργανικά τροποποιημένου γραφενίου εξετάστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Οι κορυφές D και G εμφανίζονται και στα δύο φάσματα με αξιοσημείωτες όμως διαφορές.

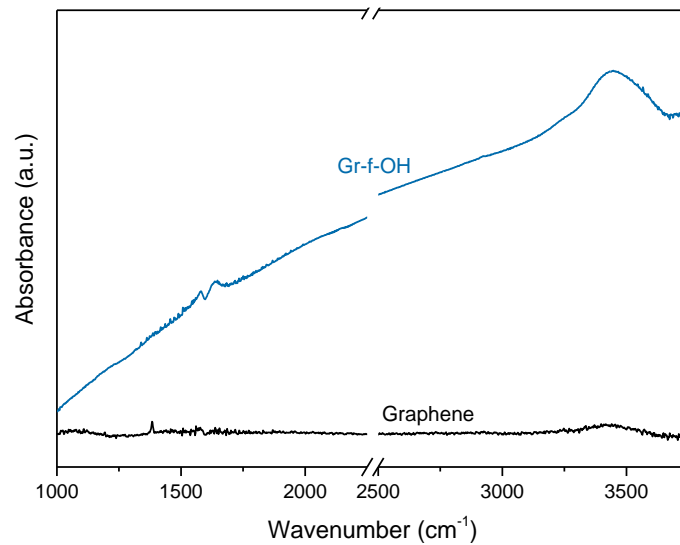


Σχήμα Γ.2.11: Φάσματα Raman του αποφυλλοποιημένου γραφενίου και του τροποποιημένου Gr-f-OH.

Το Gr-f-OH χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό λόγο εντάσεων των δύο κορυφών,  $I_D/I_G$ , σε σύγκριση με τον αντίστοιχο λόγο για το αρχικό γραφένιο. Πιο συγκεκριμένα, για το αρχικό γραφένιο ο λόγος  $I_D/I_G$  είναι 0.13 και για το οργανικά τροποποιημένο γραφένιο 0.95. Επιπλέον, οι κορυφές γίνονται πιο ευρείες μετά την τροποποίηση. Οι αλλαγές αυτές οφείλονται στην αύξηση των  $sp^3$  υβριδισμών των δεσμών άνθρακα-άνθρακα του γραφενικού πλέγματος εξαιτίας της εκτεταμένης επιφανειακής τροποποίησης.

Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Στο Σχήμα Γ.2.12 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου του αρχικού (μαύρο χρώμα) και το τροποποιημένου(γαλάζιο χρώμα) γραφενίου.



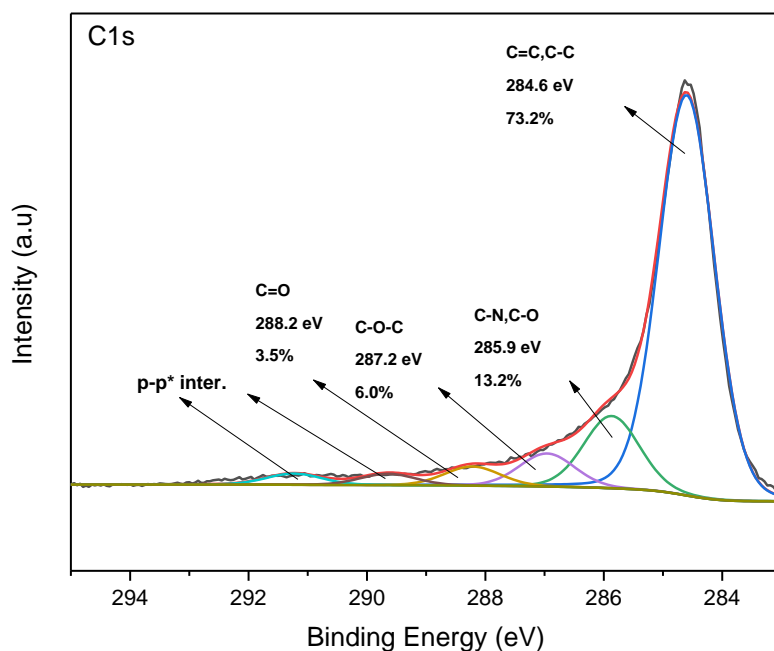
Σχήμα Γ.2.12: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας αρχικού γραφενίου και Gr-f-OH.

Το φάσμα απορρόφησης του Gr-f-OH εμφανίζει κορυφές δόνησης δεσμών που δεν εμφανίζονται στο φάσμα του γραφενίου. Αναλυτικότερα, η ευρεία απορρόφηση στα  $3450\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών O-H και οι δύο ασθενείς απορροφήσεις στα  $1570$  και  $1630\text{ cm}^{-1}$  σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C των φαινολών.

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η χημική σύσταση του γραφενίου μετά την επιφανειακή τροποποίηση μέσω της αντίδρασης 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης μελετήθηκε μέσω XPS. Στο Σχήμα Γ.1.13 παρουσιάζεται το φάσμα άνθρακα 1s της φασματοσκοπίας XP για το υλικό Gr-f-OH.





Σχήμα Γ.2.13: Φάσμα άνθρακα 1s του τροποποιημένου γραφενίου, Gr-f-OH.

Η ανάλυση της κορυφής στα ~285 eV σε συνιστώσες αποκαλύπτει την παρουσία δεσμών C-N, C-O σε ποσοστό 13.2%. Το ποσοστό αυτό είναι το επικρατέστερο από όλες τις υπόλοιπες συνιστώσες λειτουργικών ομάδων και αποδίδεται στην διακόσμηση της επιφάνειας του γραφενίου με υδροξυλομάδες μέσω της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης. Η συνιστώσα στα 284.6 eV, που οφείλεται στους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό (73.2%) και φανερώνει το εκτεταμένο αρωματικό σύστημα των φύλλων γραφενίου.

Δ. Χαρακτηρισμός υβριδικών υπερδομών οργανικά τροποποιημένων  
νανοδομών άνθρακα/λυσοζύμης

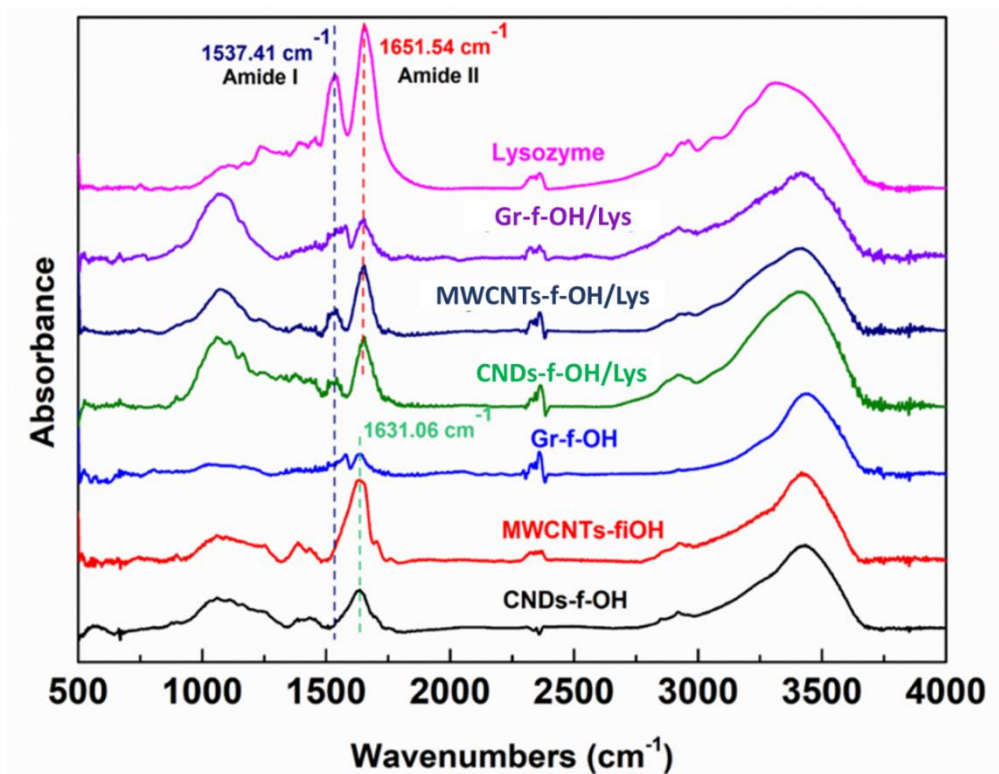
Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η ανάπτυξη ενός νανοβιοκαταλύτη με λυτική δράση λυσοζύμης (Lys) μέσω της ακινητοποίησης της λυσοζύμης σε τροποποιημένα υλικά με βάση τον άνθρακα (CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH). Το ένζυμο ακινητοποιήθηκε ομοιοπολικά στις ελεύθερες υδροξυλομάδες των υλικών χρησιμοποιώντας ως παράγοντα σύζευξης το CDI. Η απόδοση της ακινητοποίησης και η καταλυτική δραστηριότητα του ακινητοποιημένου ενζύμου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η απόδοση της ακινητοποίησης φαίνεται να μην εμφανίζει έντονες διαφοροποιήσεις στα τρία διαφορετικά υλικά και συνολικά τα ποσοστά ακινητοποίησης βρίσκονται κοντά στο 40%. Διαφορετική εικόνα παρατηρείται στη περίπτωση της ενζυμικής δραστηριότητας. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι η γεωμετρία των υλικών παίζει καθοριστικό ρόλο στην δραστηριότητα της λυσοζύμης. Πιο συγκεκριμένα, η λυσοζύμη εμφανίζει τουλάχιστον διπλάσια δραστηριότητα όταν είναι ακινητοποιημένη σε μονοδιάστατους νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs-f-OH) σε σύγκριση με την δραστηριότητα που εμφανίζει όταν είναι ακινητοποιημένη στα δύο υλικά που χαρακτηρίζονται από δισδιάστατη γεωμετρία (CNDs-f-OH και Gr-f-OH). Συγκριτικά με το ελεύθερο ένζυμο η δραστηριότητα του ακινητοποιημένου ενζύμου είναι χαμηλότερη σε όλες τις περιπτώσεις και μπορεί να συσχετιστεί με διαμορφωτικές αλλαγές στο μόριο του ενζύμου μετά την ακινητοποίηση ή σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας, που μπορούν να μειώσουν την καταλυτική αποτελεσματικότητα του ακινητοποιημένου ενζύμου. Η ομοιοπολική αλληλεπίδραση μεταξύ της λυσοζύμης και των υπό μελέτη υλικών θα μπορούσε να επηρεάσει τη δομή του ενζύμου, ή τη διαμόρφωση του ενεργού κέντρου και κατ' επέκταση τη λειτουργία της λυσοζύμης. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί μετά την ακινητοποίηση της λυσοζύμης σε νανοσωλήνες άνθρακα απλών τοιχωμάτων.<sup>209,210</sup>

**Πίνακας X.** Απόδοση ακινητοποίησης (%) και ενζυμική δραστικότητα της ακινητοποιημένης και ελεύθερης λυσοζύμης (Lys) σε CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH μετά από ομοιοπολική ακινητοποίηση.

Βιοκαταλύτης	Απόδοση Ακινητοποίησης %	Δραστικότητα Units mg <sup>-1</sup> ενζύμου
CNDs-f-OH/Lys	43 ±2	3455 ±100
MWCNTs-f-OH/ Lys	42 ±3	7200 ±200
Gr-f-OH/Lys	37 ±2	2750 ±150
Ελεύθερη λυσοζύμη	-	20200 ±600

Χαρακτηρισμός των νανοβιοκαταλυτών

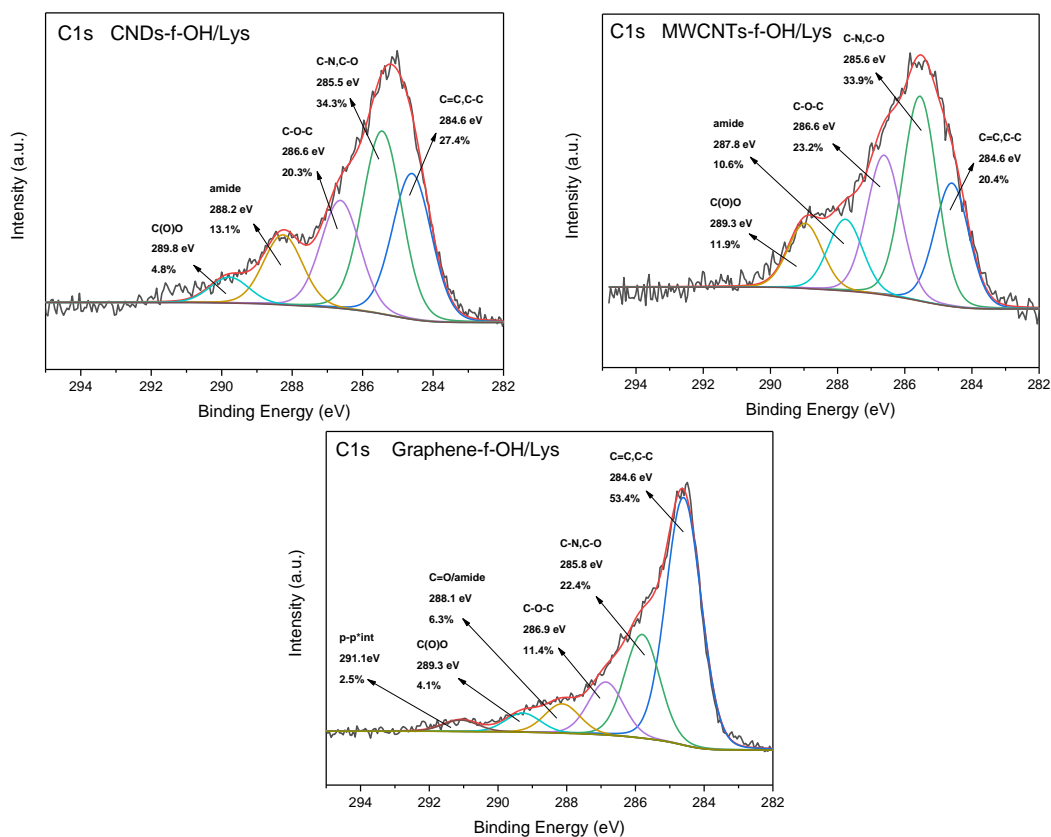
Αρχικά, για να επιβεβαιωθεί η παρουσία του ενζύμου στα νανοϋλικά CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH μετά την ομοιοπολική ακινητοποίηση χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία FT-IR. Το φάσμα της ελεύθερης λυσοζύμης (Σχήμα Γ.2.14) είναι ένα τυπικό φάσμα πρωτεΐνης, που εμφανίζει μία κορυφή απορρόφησης περίπου στα 1651 cm<sup>-1</sup>. Η κορυφή αυτή σχετίζεται με την χαρακτηριστική περιοχή Amide I και προέρχεται από τις δονήσεις έκτασης του C=O του πεπτιδικού δεσμού και συνδέεται άμεσα με τη διαμόρφωση της πρωτεΐνης και πιο συγκεκριμένα, με την δευτεροταγή δομή. Παράλληλα εμφανίζει και μία κορυφή 1537 cm<sup>-1</sup> η οποία αποδίδεται στην χαρακτηριστική κορυφή Amide II των πρωτεϊνών και προέρχεται κυρίως από τις δονήσεις κάμψης N-H, σε συνδυασμό με τις δονήσεις έκτασης C=O και C=C.<sup>174</sup> Σύμφωνα με το Σχήμα Γ.2.14 τα φάσματα των νανοϋλικών μετά την αντίδραση ακινητοποίησης με την λυσοζύμη εμφανίζουν σε όλες τις περιπτώσεις τις παραπάνω χαρακτηριστικές κορυφές επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ακινητοποίηση του ενζύμου στα νανοϋλικά αυτά. Παράλληλα, οι κορυφές αυτές δεν φαίνεται να εμφανίζουν μετατόπιση μετά την ακινητοποίηση του ενζύμου στα υπό μελέτη νανοϋλικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει έντονη επίδραση στη δευτεροταγή δομή του ενζύμου μετά την ακινητοποίηση. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες μετά την ομοιοπολική ακινητοποίηση λυσοζύμης σε νανοσωλήνες άνθρακα απλών τοιχωμάτων.<sup>210</sup>



Σχήμα Γ.2.14: Φάσματα FT-IR των νανοβιοκαταλυτών CNDs-f-OH/Lys, MWCNTs-f-OH/Lys και Gr-f-OH/Lys σε σύγκριση με τα φάσματα της ελεύθερης λυσοζύμης (Lys) και των νανοϋλικών CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH.

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Για να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο ακινητοποιήθηκε η λυσοζύμη στα νανοϋλικά CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία XP. Πιο συγκεκριμένα, η φασματοσκοπία XP μπορεί να παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σχετικές με την στοιχειακή σύσταση του νανοβιοκαταλύτη. Στο Σχήμα Γ.2.15, παρουσιάζονται τα φάσματα άνθρακα 1s των υλικών CNDs-f-OH/Lys, MWCNTs-f-OH/Lys και Gr-f-OH/Lys.

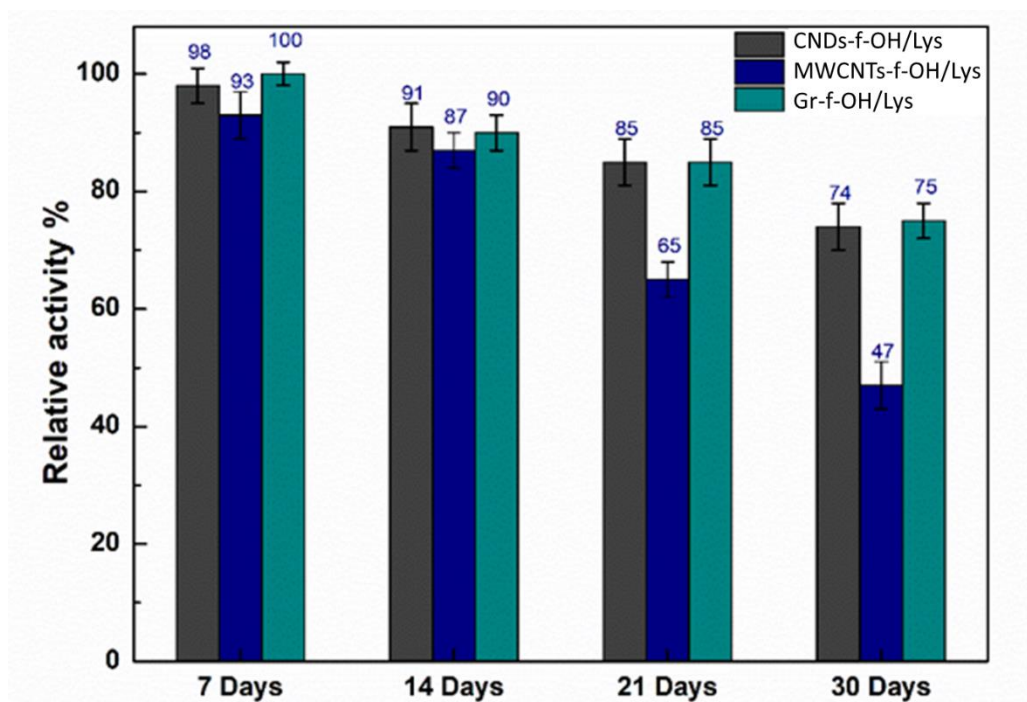


Σχήμα Γ.2.15: Φάσματα άνθρακα 1s από την τεχνική φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X για τις υβριδικές υπερδομές CNDs-f-OH/Lys, MWCNTs-f-OH/Lys, και Gr-f-OH/Lys.

Μεταξύ των συνιστωσών, που προκύπτουν με την ανάλυση των κορυφών στα φάσματα των υβριδικών υλικών, εμφανίζεται και εκείνη των αμιδικών δεσμών στα ~288 eV, η οποία αποδίδεται στην ομοιοπολική δέσμευση των μορίων λυσοζύμης στην επιφάνεια των τροποποιημένων νανοϋλικών.<sup>211</sup> Οι μεταβολές στα ποσοστά των ομάδων οξυγόνου επηρεάζονται επίσης, από την παρουσία του περίπλοκου μορίου λυσοζύμης.

Σταθερότητα και επαναχρησιμοποίηση του νανοβιοκαταλύτη  
 Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη της σταθερότητας της ακινητοποιημένης λυσοζύμης στα τρία υλικά CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH, κατά την αποθήκευσή της σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου 66 mM pH 6.2 στους 4 °C. Η δραστηριότητα της ακινητοποιημένης λυσοζύμης προσδιορίστηκε μέσω της αντίδρασης λύσης βακτηριακών κυττάρων *Micrococcus lysodeikticus*, όπως αυτή περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Στο Σχήμα Γ.2.16, παρουσιάζεται η σχετική δραστηριότητα του ενζύμου, ως 100% ορίστηκε η δραστηριότητα του νανοβιοκαταλύτη για χρόνο μηδέν. Όπως φαίνεται από το γράφημα, οι νανοβιοκαταλύτες CNDs-f-

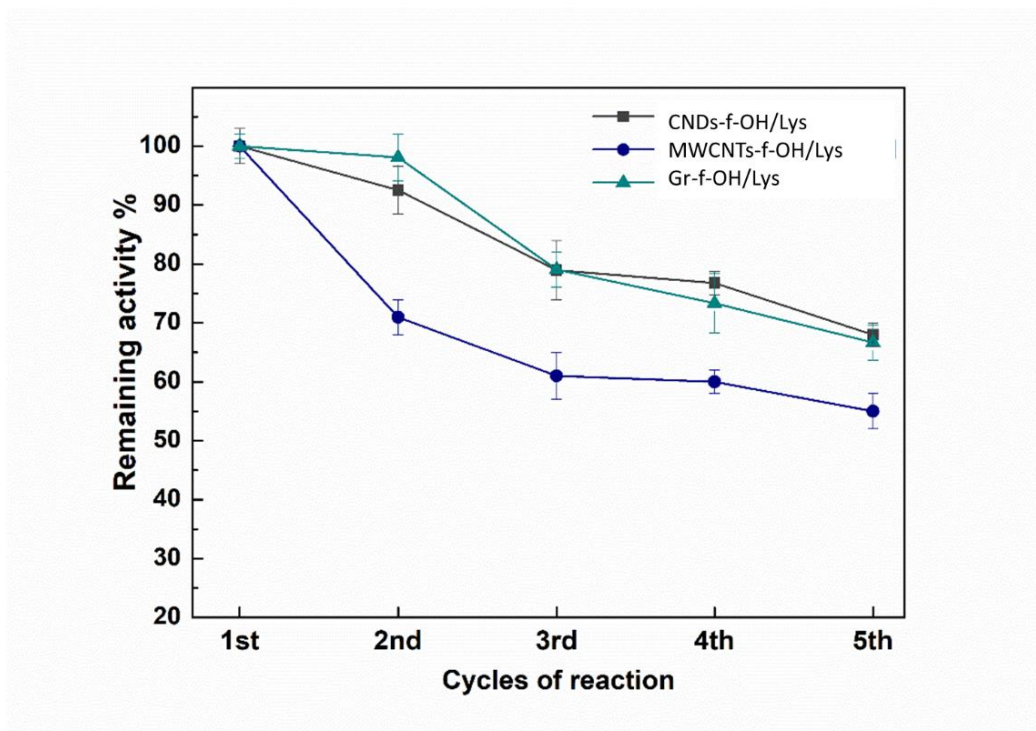
OH/Lys και Gr-f-OH/Lys μετά από 30 ημέρες αποθήκευσης διατήρησαν πάνω από το 70% της δραστικότητάς τους, ενώ ο νανοβιοκαταλύτης MWCNTs-f-OH/Lys διατήρησε μόνο το 47% της δραστικότητάς του μετά από 30 ημέρες αποθήκευσης στους 4°C. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για την λυσοζύμη ακινητοποιημένη σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, όπου διατήρησε υψηλή δραστικότητα μετά από 50 μέρες αποθήκευσης στους 4°C.<sup>212</sup> Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η ομοιοπολική ακινητοποίηση στα υπό μελέτη νανοϋλικά επέδρασε με διαφορετικό τρόπο στην σταθερότητα της λυσοζύμης και φαίνεται να σχετίζεται με την γεωμετρία των υλικών, καθώς καλύτερη σταθερότητα εμφάνισαν τα υλικά με δισδιάστατη γεωμετρία, ενώ οι νανοσωλήνες με την μονοδιάστατη γεωμετρία εμφάνισαν χαμηλότερη σταθερότητα.



Σχήμα Γ.2.16: Σταθερότητα της ακινητοποιημένης λυσοζύμης (Lys) στα τρία υλικά CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH, κατά την αποθήκευσή της σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου 66 mM pH 6.2 στους 4 °C. Ως 100% ορίζεται η δραστικότητα του νανοβιοκαταλύτη για χρόνο μηδέν ημέρες.

Παράλληλα, η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης ενός βιοκαταλύτη είναι μείζονος σημασίας καθώς εξασφαλίζει εξοικονόμηση χρόνου και χρημάτων. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επαναχρησιμοποίηση των νανοβιοκαταλύτων CNDs-f-OH/Lys, MWCNTs-f-OH/Lys και Gr-f-OH/Lys σε πολλαπλούς κύκλους αντίδρασης λύσης βακτηριακών κυττάρων *Micrococcus lysodeikticus*, όπως αυτή περιγράφηκε στην

προηγούμενη παράγραφο. Κάθε κύκλος αντίδρασης πραγματοποιήθηκε σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου 66mM σε pH 6.2 στους 25°C. Μετά από κάθε κύκλο, ο νανοβιοκαταλύτης διαχωρίστηκε από το μείγμα της αντίδρασης με φυγοκέντρηση και πλύθηκε με ρυθμιστικό διάλυμα για να απομακρυνθούν υπολείμματα βακτηρίων και θραυσμάτων τους, και στην συνέχεια επαναχρησιμοποιήθηκε σε φρέσκο μείγμα αντίδρασης. Το Σχήμα Γ.2.17 απεικονίζει την εναπομένουσα δραστικότητα της κινητοποιημένης λυσοζύμης μετά από κάθε κύκλο αντίδρασης. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα σε όλες τις περιπτώσεις μετά από πέντε συνεχόμενους κύκλους χρήσης οι νανοβιοκαταλύτες διατήρησαν πάνω από το 60% της δραστικότητάς τους. Καλύτερη επαναχρησιμοποίηση εμφάνισαν οι νανοβιοκαταλύτες CNDs-f-OH/Lys και Gr-f-OH/Lys σε σύγκριση με τον MWCNTs-f-OH/Lys, καθώς μετά από πέντε κύκλους επαναχρησιμοποίησης, διατήρησαν περίπου το 70% της δραστικότητάς τους έναντι του 60% στην περίπτωση του MWCNTs-f-OH/Lys. Σε προηγούμενη μελέτη η λυσοζύμη ακινητοποιημένη σε μεσοπορώδες υλικό άνθρακα εμφάνισε υψηλή αντιμικροβιακή δράση (~80%) μετά από πέντε κύκλους συνεχόμενης χρήσης.<sup>213</sup> Η διαφορετική γεωμετρία των υλικών φαίνεται να διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα του ενζύμου, περιορίζοντας την αποδέσμευση του ενζύμου ή την απενεργοποίηση του κατά τη διαδικασία της αντίδρασης και των πλύσεων κατά την επαναχρησιμοποίηση. Τα αποτελέσματα αυτά σχετίζονται με τα αποτελέσματα της μελέτης σταθερότητας των νανοβιοκαταλυτών σε συνθήκες αποθήκευσής. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η λυσοζύμη ακινητοποιημένη στα νανοϋλικά με δισδιάστατη γεωμετρία εμφάνισε καλύτερη σταθερότητα και καλύτερη επαναχρησιμοποίηση και επομένως λειτουργική σταθερότητα, σε σύγκριση με την λυσοζύμη ακινητοποιημένη στους μονοδιάστατους νανοσωλήνες άνθρακα, όπου εμφάνισε χαμηλότερη σταθερότητα και επαναχρησιμοποίηση. Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η δισδιάστατη γεωμετρία των υλικών ευνοεί την σταθερότητα της λυσοζύμης.



Σχήμα Γ.2.17: Επαναχρησιμοποίηση της ακινητοποιημένης λυσοζύμης (Lys) στα τρία υλικά CNDs-f-OH, MWCNTs-f-OH και Gr-f-OH, σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου 66 mM pH 6.2 στους 25 °C.

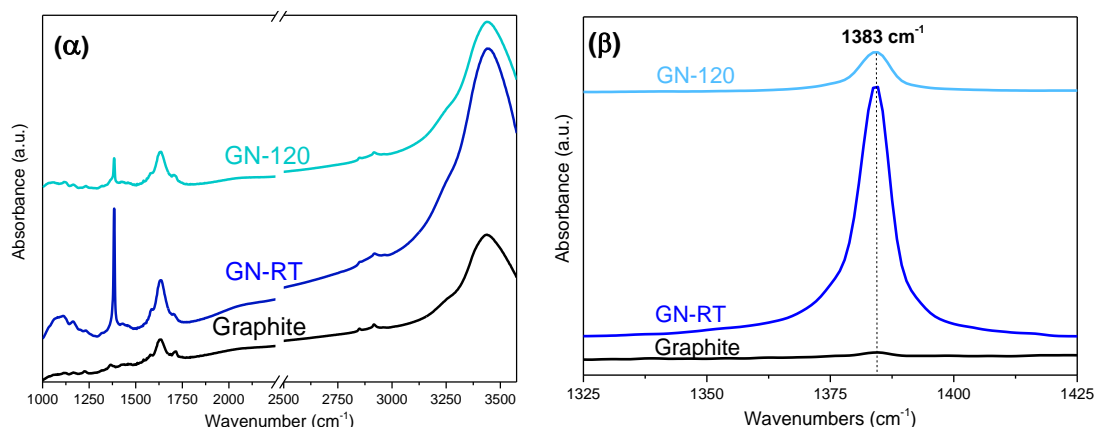


### Γ.3. Χαρακτηρισμός υβριδικού εντεθειμένου νιτρικού γραφενίου

Ο σχεδιασμός των υβριδικών δομών γραφενίου, GN-RT και GN-120, που μελετήθηκαν στην παρούσα ενότητα, βασίστηκε στη συνθετική μέθοδο ένθεσης των φυλλόμορφων υλικών. Το αμιζόν νιτρικό οξύ, που βρίσκεται αρχικά στην υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης και ενθετικό συστατικό στην ενθετική μέθοδο σε απλό γραφίτη. Τα νιτρικά ανιόντα με απλή ανάδευση κατέλαβαν τον ενδοστρωματικό χώρο του αρχικού υλικού, απομακρύνοντας τα γραφενικά φύλλα μεταξύ τους. Το εντεθειμένο γραφένιο, GN-RT, αφού σταθεροποιήθηκε θερμικά με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας των νιτρικών ανιόντων, οδήγησε στην δομή του αποφυλλοποιημένου, μικροκρυσταλλικού GN-120, το οποίο μελετήθηκε ως προς τις δομικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες.

#### Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η μελέτη της χημικής δομής του GN-120 πραγματοποιήθηκε, αρχικά, μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR. Στο Σχήμα Γ.3.1α, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας της πρόδρομης δομής γραφίτη, του GN-RT και του GN-120.



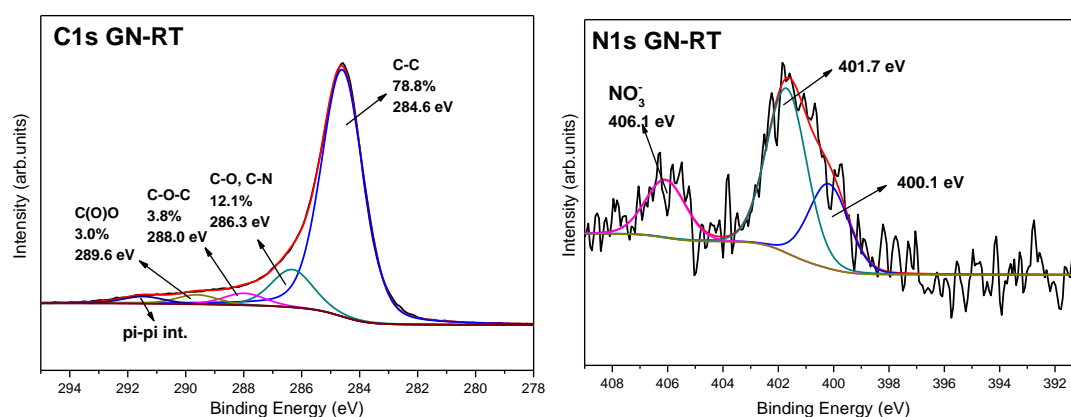
Σχήμα Γ.3.1: (α) Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας του αρχικού γραφίτη και των παραγόμενων υλικών GN-RT και GN-120. (β) Φάσματα Raman των υλικών GN-RT, GN-120 και του αρχικού γραφίτη.

Η παρουσία νιτρικών ανιόντων τόσο στο GN-RT όσο και στο GN-120 καταδεικνύεται από την εμφάνιση μίας οξείας κορυφής στα 1383 cm<sup>-1</sup>, που δεν υπάρχει στο φάσμα του αρχικού γραφίτη (Σχήμα Γ.3.1β). Επί μέρους, στο φάσμα του υλικού GN-RT η ένταση της κορυφής από τις δονήσεις έκτασης των δεσμών N-O είναι ιδιαίτερα υψηλή. Μετά την θέρμανση του υλικού, στο φάσμα του GN-120, η ένταση της ίδιας κορυφής μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της απομάκρυνσης των περισσότερων από τα ιόντα NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.<sup>214,215</sup> Τα ανιόντα που παραμένουν στην σταθεροποιημένη δομή του GN-120

λειτουργούν ως ενισχυτικές χημικές ενώσεις μεταφοράς φορτίου από ή προς τα γραφενικά φύλλα.<sup>216,217</sup> Ακόμα, τα τρία υλικά εμφανίζουν, με διαφορετικές εντάσεις, μία ευρεία ζώνη απορρόφησης στα  $3440\text{ cm}^{-1}$ , περιοχή όπου κυρίως απορροφούν οι δεσμοί O-H και πραγματοποιούν δονήσεις έκτασης. Η παρουσία των ομάδων -OH και στα τρία υλικά αποδίδεται σε πιθανές ατέλειες της αρχικής δομής του γραφίτη ή/και σε μόρια νερού (προσοροφημένη υγρασία). Τέλος, κοινό χαρακτηριστικό των τριών φασμάτων αποτελεί και η κορυφή απορρόφησης στα  $1632\text{ cm}^{-1}$  από τις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C των γραφενικών δομών.

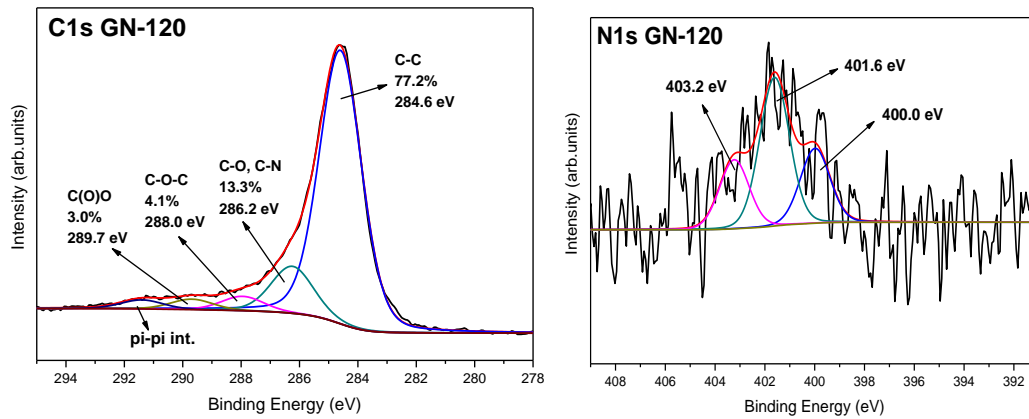
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η δράση των νιτρικών ανιόντων ως ενίσχυση μεταφοράς φορτίου στο υλικό GN-120 μελετήθηκε περαιτέρω μέσω της φασματοσκοπίας XP. Τα φάσματα C1s και N1s των υλικών GN-RT και GN-120 παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.3.2 και Σχήμα Γ.3.3, αντίστοιχα.



Σχήμα Γ.3.2: Φάσματα C1s και N1s από την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X για το υλικό GN-RT.

Το φάσμα C1s του GN-RT εμφανίζει την κύρια συνιστώσα των δεσμών C-C σε συντριπτικό ποσοστό ενώ από τις μικρότερες συνιστώσες, που εμφανίζονται σε μεγαλύτερες ενέργειες, προκύπτουν ομάδες οξυγόνου στην επιφάνεια του υλικού εξαιτίας ατελειών του πρόδρομου γραφίτη. Από το φάσμα XPS για το N1s του GN-RT, η κορυφή που εμφανίζεται στα 406.1 eV αποδίδεται στους δεσμούς από τα νιτρικά ανιόντα  $\text{NO}_3^-$  ενίσχυσης, που παρεμβάλλονται μεταξύ των φύλλων γραφενίου.<sup>218</sup> Ακόμα, οι συνιστώσες σε ενέργειες ίσες με 401.6 eV και 400.0 eV δεσμούς τεταρτοταγούς και πυρρολικού αζώτου, αντίστοιχα.<sup>219</sup>

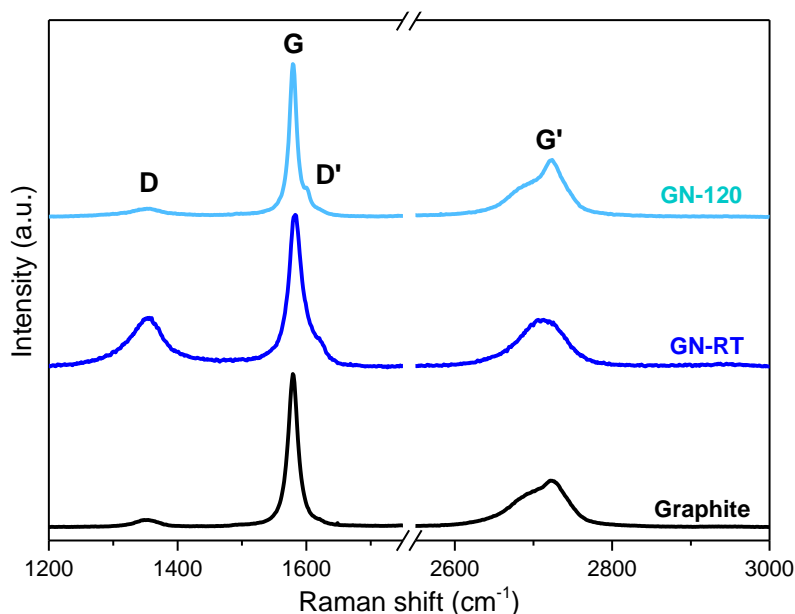


Σχήμα Γ.3.3: Φάσματα C1s και N1s από την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X για το υλικό GN-120.

Το φάσμα C1s του υλικού GN-120 εμφανίζει τις ίδιες συνιστώσες με το φάσμα του υλικού πριν την θερμική κατεργασία, συνεπώς η ήπια θέρμανση δεν προκαλεί περαιτέρω ατέλειες (οξείδωση) στη δομή. Από την άλλη πλευρά, στο φάσμα N1s του GN-120 παρουσιάζεται εξάλειψη της συνιστώσας στα 406.1 eV, που αποδιδόταν στα νιτρικά ιόντα, επιβεβαιώνοντας την απομάκρυνση τους από την δομή μέσω θέρμανσης. Όμως, μία νέα συνιστώσα εμφανίζεται στο τελικό υλικό στα 403.2 eV, που οφείλεται στην δημιουργία ενισχυτικών μορίων με τη μορφή οξυγονωμένων ομάδων αζώτου (N-O) στην γραφενική δομή.<sup>218</sup>

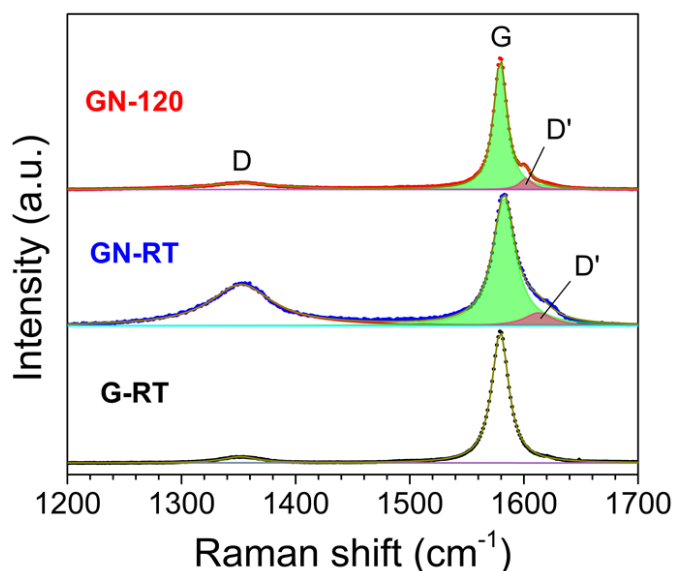
#### Φασματοσκοπία Raman

Το Σχήμα Γ.3.4 παρουσιάζει τα φάσματα Raman για τα G-RT, GN-RT, και GN-120. Στα φάσματα περιγράφονται οι χαρακτηριστικές ζώνες D, G, και G' των πρόδρομων και εντεθειμένων φυλλόμορφων γραφιτικών δομών.<sup>220,221</sup>



Σχήμα Γ.3.4: Φάσματα Raman του αρχικού γραφίτη και των παραγόμενων υλικών GN-RT και GN-120.

Οι G κορυφές των GN-RT και GN-120 εμφανίζουν ώμους στην περιοχή 1600-1625  $\text{cm}^{-1}$ . Η ανάλυση των G κορυφών σε επιμέρους συνιστώσες αποκαλύπτει τις D' κορυφές, οι οποίες παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.3.5. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των κορυφών D, G, και D' μέσω προσαρμογής Lorentz για όλα τα δείγματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 5.



Σχήμα Γ.3.5: Ανάλυση των κορυφών G και D' για τον γραφίτη (G-RT), το GN-RT και το GN-120 μέσω προσαρμογής Lorentz.

Γενικά, η G κορυφή στα φάσματα Raman αντιστοιχεί στην δόνηση συμμετρίας E<sub>2g</sub> φωνονίων στο σημείο Γ (το κέντρο της ζώνης Brillouin του γραφενίου και του γραφίτη).<sup>222,223</sup> Χάριν συντομίας, τα E<sub>2g</sub> φωνόνια αναφέρονται ως G φωνόνια. Στα ενισχυμένα υλικά γραφενίου, οι μετατοπίσεις στα επίπεδα Fermi τυπικά δίνουν χώρο στα ακόλουθα φαινόμενα: α) ακαμψίας της G κορυφής εξαιτίας της μη-αδιαβατικής απομάκρυνσης της λεγόμενης ‘ανωμαλίας Kohn’ (Kohn anomaly) στο σημείο Γ <sup>224,225</sup> και β) όξυνση της G κορυφής (σημαντική μείωση στο full width half maximum, FWHM) διότι το χάσμα ηλεκτρονίου-οπής γίνεται μεγαλύτερο από την ενέργεια φωνονίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να σταματάει η απόσβεση Landau των G-φωνονίων σε συντονισμένες κάθετες μεταβάσεις ηλεκτρονίου-οπής έτσι ώστε να ικανοποιείται την απαγορευτική αρχή του Pauli.<sup>225,226</sup>

Στην περίπτωση μας, η G κορυφή στο φάσμα του υλικού GN-RT παρουσιάζει μια μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερη ενέργεια (upshift) της τάξεως των 4 cm<sup>-1</sup>, σε σύγκριση με την G κορυφή του αρχικού γραφίτη (G-RT) (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Παράμετροι της προσαρμογής Lorentz για τις κορυφές D, G, και D’ των υλικών G-RT, GN-RT και GN-120 ( $\omega$  = θέση της κορυφής, FWHM = πλήρες εύρος στο μέσο του μέγιστου της κορυφής, και I = ένταση της κορυφής).

Δείγμα	Κορυφή Raman						
	D		G			D'	
	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u.)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u.)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u.)
G-RT	1352	4.658	1579	17.77	100.3	-	-
GN-RT	1352	31.30	1583	23.64	98.06	1613	9.998
GN-120	1352	4.793	1579	14.07	99.57	1602	8.647

Η μετατόπιση της G κορυφής σε υψηλότερη ενέργεια αντιστοιχεί σε αύξηση της ακαμψίας του G φωνονίου.<sup>224-226</sup> Η ακαμψία του G φωνονίου σχετίζεται με τις μετατοπίσεις στο επίπεδο Fermi τόσο σε φυσικά ενισχυμένα όσο και σε χημικά ενισχυμένα γραφενικά υλικά.<sup>224-227</sup> Αυτό συμβαίνει διότι, οι μετατοπίσεις στο επίπεδο Fermi προάγουν τις μη-αδιαβατικές αναδιατάξεις στις επιφάνειες Fermi κοντά στα

γωνιακά σημεία υψηλής συμμετρίας K και K' της διαταραγμένης ζώνης Brillouin του γραφενίου.<sup>224</sup> Κατά συνέπεια, αυτό οδηγεί στην επαναομαλοποίηση της συχνότητας/ενέργειας των G φωνονίων μέσω της επαναομαλοποίηση της ενέργειας εκκίνησης (onset energy) για τις κάθετες μεταβάσεις ηλεκτρονίου-οπής κοντά στα σημεία K και K'.<sup>226</sup>

Ο Chen και οι συνεργάτες του<sup>228</sup> απέδειξαν ότι η ενέργεια G φωνονίων αυξάνεται γραμμικά με μια απόλυτη τιμή του επιπέδου Fermi, και αυτή η γραμμική εξάρτηση δίνεται από τον τύπο

$$|\Delta\mu| \text{ (meV)} \cong \frac{23.8 \text{ meV}}{\text{cm}^{-1}} \Delta\omega_G \text{ (cm}^{-1}\text{)},$$

όπου  $\Delta\omega_G$  είναι η αύξηση της ενέργειας της G κορυφής εξαιτίας της ενίσχυσης.<sup>229</sup> Αντίστοιχα,  $|\Delta\mu|$  για το GN-RT είναι  $\sim 95$  meV.

Επιπρόσθετα, η G κορυφή του υλικού GN-RT φανερώνει μια αύξηση (περίπου  $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ ) στην τιμή του FWHM, συγκριτικά με αυτή του γραφίτη (Πίνακας 5).<sup>224</sup> Παρόλα αυτά, η διεύρυνση της G κορυφής βρίσκεται σε αντίθεση με αρκετές δημοσιευμένες πειραματικές μελέτες, οι οποίες αναφέρουν οξεία G κορυφή στις περιπτώσεις ηλεκτρικά ενισχυμένου γραφενίου και γραφίτη.<sup>220,224-226,230</sup> Η απροσδόκητη διεύρυνση της G κορυφής έχει πρόσφατα παρατηρηθεί σε χημικά ενισχυμένο γραφένιο, και έχει αποδοθεί σε μία διατάραξη της γωνίας δεσμού (bond-angle disorder), που προκαλείται από την παρουσία ετεροατόμων τα οποία διαταράσσουν το  $sp^2$  επίπεδο ανθρακικό δίκτυο του γραφενίου.<sup>227</sup> Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του GN-RT, διατάραξη της γωνίας δεσμού (bond-angle disorder) είναι πιθανό να οφείλεται στο στερικό φαινόμενο (για παράδειγμα, απωθητικές δυνάμεις μεταξύ αλληλοκαλυπτόμενων ηλεκτρονιακών νεφών), η οποία δημιουργείται από τα ιόντα  $\text{NO}_3^-$ , τα οποία στοιβάζονται στον ενδοστρωματικό χώρο των γραφενικών φύλλων. Αυτά τα φαινόμενα δημιουργούν εντοπισμένες  $sp^3$ -like κυματοειδείς (buckled) περιοχές στα φύλλα γραφενίου, και αυτό αποδεικνύεται από την ανάπτυξη των D και D' κορυφών στο φάσμα Raman του υλικού GN-RT (Σχήμα Γ.3.4 και Γ.3.5).

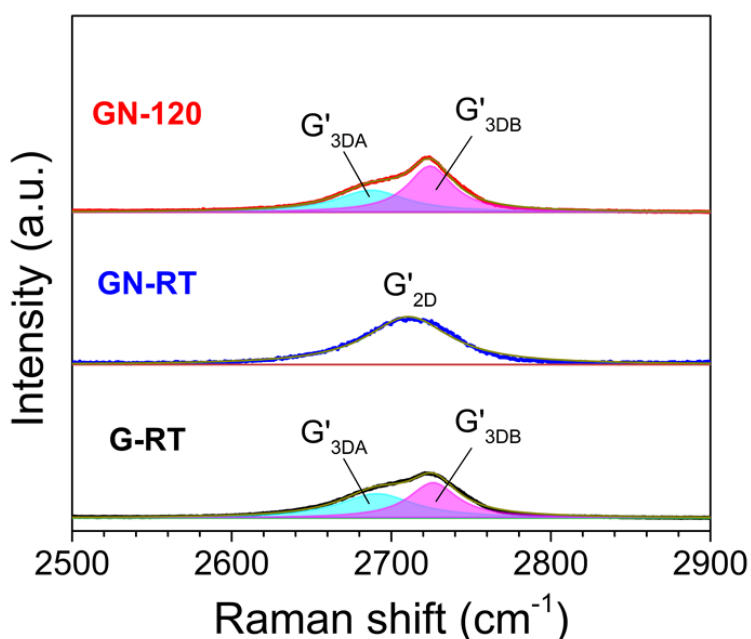
Η D κορυφή προέρχεται από την δεύτερης τάξης, διπλού συντονισμού (DR) διεργασία Stokes, και περιλαμβάνει την σκέδαση μίας ατέλειας μεταξύ δύο κοιλοτήτων και ενός εγκάρσιου στο επίπεδο οπτικού φωνονίου (in-plane transverse optical phonon, iTOP phonon) μεταξύ των K και K' σημείων.<sup>231,232</sup> Στα γραφενικά υλικά, ο βαθμός των

ατελειών που διαταράζουν την  $sp^2$  δομή του άνθρακα προσδιορίζεται από την αναλογία της έντασης της D κορυφής προς την ένταση της G κορυφής ( $I_D/I_G$ ).<sup>233</sup> Από τον Πίνακα 5, ο λόγος  $I_D/I_G$  για τον γραφίτη είναι  $\sim 0.05$ , τιμή τυπική για τον αρχικό γραφίτη, ενώ η αναλογία  $I_D/I_G$  για το GN-RT είναι περίπου ίση με 0.3.<sup>234,235</sup> Η σημαντική αύξηση στην τιμή του  $I_D/I_G$  ποσοτικά φανερώνει το μέγεθος των εντοπισμένων κυματώσεων (buckling) στα φύλλα γραφενίου, οι οποίες προκαλούνται από τα ιόντα  $NO_3^-$ .

Ακόμα, σε αντίθεση με την D κορυφή, η D' κορυφή προέρχεται από την δεύτερης τάξης, διπλού συντονισμού (DR) διεργασία Stokes, που περιλαμβάνει την σκέδαση μίας ατέλειας μεταξύ δύο κοιλοτήτων και ενός διαμήκους στο επίπεδο οπτικού φωνόνιου (in-plane longitudinal phonon, iLO phonon) κοντά στα σημεία K και K'.<sup>232</sup> Έτσι, η αναλογία της έντασης της κορυφής D προς την ένταση της κορυφής D' ( $I_D/I_{D'}$ ) μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη φύση των ατελειών που εντοπίζονται στα γραφενικά υλικά. Ο Eckmann και οι συνεργάτες του ανέφεραν στην εργασία τους ότι η αναλογία  $I_D/I_{D'} \cong 3.5$  αντιστοιχεί σε ατέλειες των άκρων (boundary-like defects) (ασθενείς ατέλειες), για τιμές  $I_D/I_{D'} \cong 7$  οι ατέλειες έχουν την μορφή κενής θέσης (vacancy like) (ατέλειες ενδιάμεσου σθένους), και τέλος όταν η τιμή  $I_D/I_{D'}$  είναι περίπου ίση με 13 οι ατέλειες είναι σχετιζόμενες με υβριδισμό  $sp^3$  (ισχυρές ατέλειες). Στην περίπτωση μας, ο λόγος  $I_D/I_{D'}$  για το GN-RT είναι  $\sim 3.1$ , υποδεικνύοντας την παρουσία ατελειών παρόμοιων με ατέλειες στα άκρα των φύλλων. Αυτές οι ατέλειες, είναι πιθανό να αντιστοιχούν στα σύνορα που δημιουργούνται μεταξύ των λυγισμένων-τύπου  $sp^3$  (buckled  $sp^3$ -like) περιοχών και των επίπεδων-τύπου  $sp^2$  (planar  $sp^2$ ) δομών των φύλλων γραφενίου στο GN-RT.

Η δομή της ζώνης G' με την διπλή κορυφή στο φάσμα του υλικού G-RT (Σχήμα Γ.3.6) είναι χαρακτηριστική της τρισδιάστατης (3D) διατεταγμένης δομής της ABA- ή ABC-στοιβαγμένων γραφενικών φύλλων, που αντιστοιχεί στις δομές Bernal ή ρομβοεδρικού γραφίτη.<sup>222, 236</sup> Το διατεταγμένο στοιβάγμα των φύλλων γραφενίου οδηγεί σε δέσμευση ηλεκτρονίου-φωνονίου (electron-phonon coupling, EPC) μεταξύ των  $\pi$  ηλεκτρονίων και των iTO φωνονίων.<sup>237</sup> Συνεπώς, οι ηλεκτρονιακές και φωνονικές ζώνες χωρίζονται σε πολλαπλές συνιστώσες Stokes με ξεχωριστές συμμετρίες.<sup>222,232,237</sup> Δημιουργείται έτσι, ένας απεριόριστος αριθμός διεργασιών δεύτερης τάξης DR Stokes που συμπεριλαμβάνει την σκέδαση των iTO φωνονίων μεταξύ κοιλοτήτων στα σημεία K και K'.<sup>222,238</sup>

Κάθε μια από τις διεργασίες διπλού συντονισμού, έχει σημαντική συνεισφορά στις κορυφές  $G'$  των 3D διατεταγμένων γραφιτικών δομών.<sup>222,237</sup> Έτσι, έχει προταθεί από τον Cançado και τους συνεργάτες του ότι η μορφή της ζώνης  $G'$  με δύο κορυφές είναι στην πραγματικότητα μια συνεισφορά ενός απεριόριστου αριθμού κορυφών, οι οποίες μπορούν να προσαρμοστούν σε δύο Lorentzian κορυφές (Lorentzian peaks  $G'_{3DA}$  and  $G'_{3DB}$ ), όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.3.6.<sup>237,239</sup>



Σχήμα Γ.3.6: Ανάλυση της  $G'$  κορυφής για τον γραφίτη (G-RT), το GN-RT και το GN-120 μέσω προσαρμογής Lorentz.

Η  $G'_{3DA}$  κορυφή αντιστοιχεί στα χαμηλής-ενέργειας  $iTO$  φωνόνια, λειτουργώντας ως μεσολαβητής στις εσωτερικές DR διεργασίες, ενώ η έντονη  $G'_{3DB}$  κορυφή αντιστοιχεί στα υψηλής-ενέργειας  $iTO$  φωνόνια μεσολαβώντας στις εξωτερικές DR διεργασίες.<sup>232,237</sup>

Στον Πίνακα 6, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κορυφών  $G'$  μέσω προσαρμογής με λορεντζιανές κορυφές όλων των υλικών.



Πίνακας 6. Πίνακας 5. Παράμετροι της προσαρμογής Lorentz για την κορυφή G' των υλικών G-RT, GN-RT και GN-120 ( $\omega$  = θέση της κορυφής και I = ένταση της κορυφής).

Δείγμα	Κορυφές Raman						
	G' <sub>3DA</sub>		G' <sub>2D</sub>			G' <sub>3DB</sub>	
	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u.)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u.)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u.)
G-RT	2691	16.58	-	-	-	2726	24.11
GN-RT	-	-	2711	63.41	32.57	-	-
GN-120	2687	14.99	-	-	-	2724	31.51

Ο λόγος της έντασης της κορυφής G'<sub>3DB</sub> προς την ένταση της κορυφής G'<sub>3DA</sub> για τον γραφίτη ισούται με ~1.5, το οποίο είναι λίγο λιγότερο από τις τιμές οι οποίες αναφέρονται για διατεταγμένο γραφίτη ( $I_{G'_{3DB}}/I_{G'_{3DA}} \cong 2$ ).<sup>239</sup> Η διαφορά πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ποσοστού μερικώς διαταραγμένης γραφιτικής δομής, η οποία είναι παρόμοια με αυτή του τουρμποστρατικού (turbostratic) γραφίτη.<sup>239,240</sup>

Οι κορυφές G' των υλικών γραφίτη και GN-RT φανερώνουν μετάβαση από μία κορυφή με δύο συνιστώσες σε μία μονή κορυφή, η οποία αποτελεί μία άμεση ένδειξη για τον σχηματισμό του GIC με ένθεση νιτρικών ιόντων.<sup>213</sup> Η παρουσία των NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ιόντων στα γραφενικά φύλλα του GN-RT διαταράσσει εμφανώς την δυνατή EPC, που υπάρχει αρχικά στον γραφίτη οδηγώντας σε μια ηλεκτρονιακή απόζευξη (decoupling) των φύλλων γραφενίου, όπως στην περίπτωση του υποστηλωμένου με άλας γραφίτη.<sup>213,241</sup> Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, οι π και π\* κορυφές να υποβαθμίζονται, και έτσι περιορίζεται ο αριθμός των διεργασιών δεύτερης τάξης DR σε μόνο μια. Η μονή κορυφή G'<sub>2D</sub> είναι χαρακτηριστική των 2D δομών μονού φύλλου γραφενίου (SLG).<sup>222</sup>

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο turbostratic γραφίτης παρουσιάζει επίσης μια μονή κορυφή G'<sub>2D</sub>, αλλά με FWHM το οποίο είναι περίπου διπλάσιο σε σχέση με το SLG (~45-60 και ~24-30 cm<sup>-1</sup> για τον turbostratic γραφίτη και το SLG, αντίστοιχα).<sup>232,233</sup> Στην περίπτωση μας, το FWHM της G'<sub>2D</sub> μπάντας του GN-RT είναι ~63 cm<sup>-1</sup> (Πίνακας 6), δείχνοντας ότι η δομή είναι παρόμοια με αυτή του turbostratic γραφίτη. Λαμβάνοντας αυτό υπόψιν, μαζί με την κυμάτωση τύπου sp<sup>3</sup> (sp<sup>3</sup> like buckling) των γραφενικών φύλλων, επιβεβαιώνεται ότι η δομή του GN-RT ακολουθεί το μοντέλο Daumas-Hérold των GICs. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, τα γραφενικά

φύλλα του GN-RT είναι εύκαμπτα και παραμορφώνονται (deform) γύρω από τα  $\text{NO}_3^-$  ιόντα. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το μοντέλο Rüdorff, το οποίο θεωρεί σαν άκαμπτα επίπεδα τα φύλλα γραφενίου, τα οποία δεν είναι ευάλωτα σε δομική παραμόρφωση λόγω ένθεσης.<sup>220</sup>

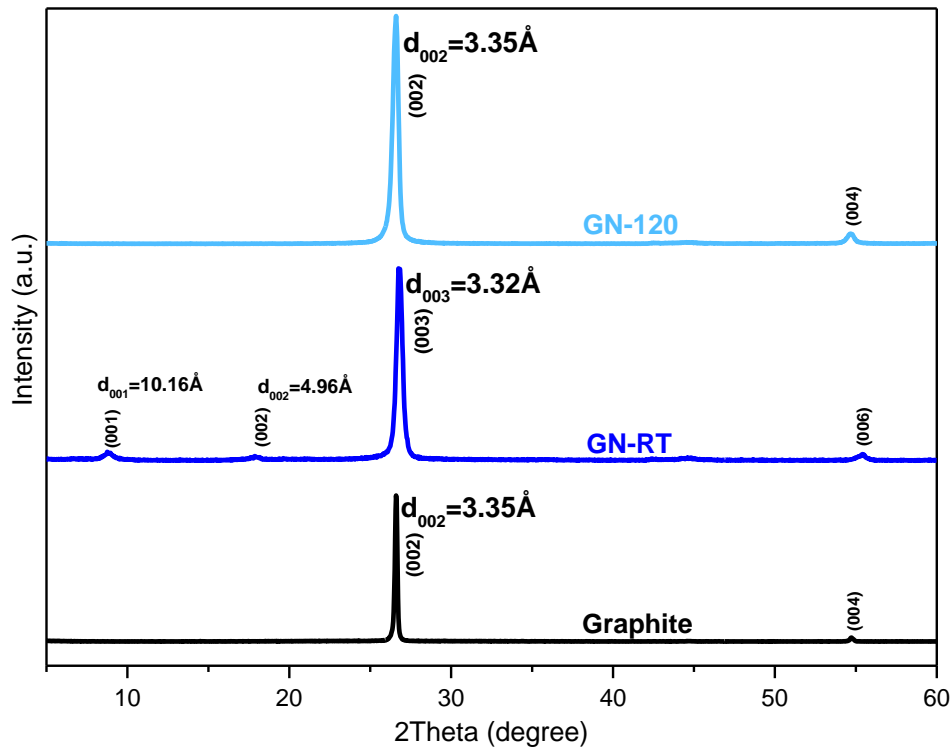
Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επαναφορά της μονής κορυφής G' στο φάσμα του υλικού GN-120, γεγονός που φανερώνει την αποκατάσταση της διάταξης των γραφενικών φύλλων και κατά συνέπεια την ισχυρή EPC μεταξύ τους μετά από θερμική αποσύνθεση των νιτρικών CTCs, τα οποία ήταν παρόντα στο εσωτερικό των γραφενικών φύλλων του GN-RT. Επιπλέον, η αναλογία της  $I_{G'_{3DB}}/I_{G'_{3DA}}$  για το GN-120 είναι ~2.1 (Πίνακας 6), το οποίο όχι μόνο επιβεβαιώνει την υψηλά διατεταγμένη φυλλόμορφη δομή, αλλά επίσης αποκαλύπτει την πλήρη έλλειψη διαταραγμένης δομής σε σύγκριση με τον γραφίτη.

Επίσης, ο Πίνακας 5 φανερώνει σημαντικά χαμηλότερες τιμές για τις αναλογίες  $I_D/I_G$  και  $I_D/I_{D'}$  του GN-120 (~0.05 και ~0.6, αντίστοιχα) συγκριτικά με το GN-RT. Φαίνεται, λοιπόν, ότι η υψηλά διαταραγμένη δομή του εντεθειμένου με νιτρικά ιόντα γραφενίου, η οποία ακολουθεί το μοντέλο Daumas-Hérolf, μπορεί να επιστρέψει πλήρως στην γραφενική δομή μετά από θερμική κατεργασία σε ήπιες θερμοκρασίες (~100°C). Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό είναι πως η G κορυφή του GN-120 φανερώνει μια μετατόπιση σε χαμηλότερη ενέργεια, σε σχέση με αυτή του GN-RT, ενώ είναι πολύ κοντά με την ενέργεια τη κορυφής G του γραφίτη (Πίνακας 5). Αυτό αποδίδεται στην προτεινόμενης διαδικασίας ανασύζευξης ηλεκτρονίου-οπής, η οποία προκαλείται από την θερμική αποσύνδεση των νιτρικών ιόντων.

Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα Γ.3.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα υλικά GN-RT, GN-120 και για τον πρόδρομο γραφίτη.

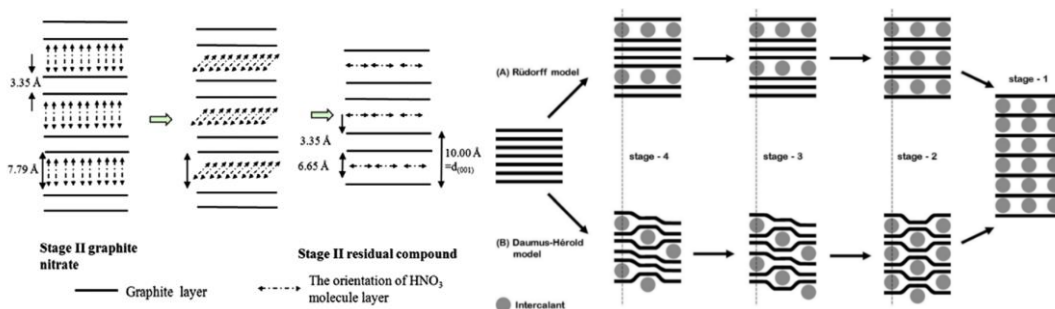
Στο διάγραμμα του γραφίτη εμφανίζεται μία έντονη κορυφή σε γωνία  $2\theta=26.6^\circ$ , χαρακτηριστική για τις κρυσταλλικές γραφενικές δομές, που αντιστοιχεί στη (002) ανάκλαση. Με βάση το νόμο του Bragg, η (002) ανάκλαση αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση  $d_{002}=3.35 \text{ \AA}$  και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών γραφενικών φύλλων.<sup>138</sup>



Σχήμα Γ.3.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του γραφίτη, του GN-RT και GN-120.

Η ένθεση των νιτρικών μορίων στη δομή του γραφίτη επιβεβαιώνεται από το ακτινογράφημα του υλικού GN-RT. Στο διάγραμμα εμφανίζονται νέες, ασθενείς κορυφές στις  $8.75^\circ$ , λόγω της ανάκλασης των επιπέδων (001), και από τις ανακλάσεις των επιπέδων (003) και (006) στις  $26.84^\circ$  και  $55.4^\circ$ , αντίστοιχα. Από την κορυφή ανάκλασης (001) προκύπτει μέσω του νόμου Bragg η απόσταση  $d_{001}=10.16 \text{ \AA}$ . Η απόσταση Bragg  $d_{001}$  αντιστοιχεί σε απόσταση διαχωρισμού  $L$  μεταξύ δύο φύλλων γραφενίου από τα νιτρικά ιόντα ίση με  $L= d_{001}-3.35 \text{ \AA}= 6.84 \text{ \AA}$  (όπου  $3.35 \text{ \AA}$  το πάχος μεταξύ δύο συνεχόμενων φύλλων γραφενίου). Συνεπώς, τα μόρια του νιτρικού παρεμβάλλονται ανάμεσα σε κάθε δύο φύλλα γραφενίου και από το Σχήμα Γ.3.8 προκύπτει ότι πρόκειται για δομή σταδίου II εντεθειμένου GN-RT (GNICs stage II). Σε αυτή τη δομή, η ένθεση των νιτρικών μορίων δημιουργεί ασθενείς δυνάμεις μεταξύ γειτονικών στρωμάτων γραφενίου, μειώνοντας έως ένα σημείο το ολισθηρό περιβάλλον με αποτέλεσμα στο διάγραμμα XRD να διακρίνονται και οι ανακλάσεις από τα επίπεδα (001) και (002). Σε συμφωνία με τις παραπάνω εξηγήσεις για την μείωση της ολισθηρότητας, βρίσκεται το μοντέλο Daumus-Herold (Σχήμα Γ.3.8), από το οποίο η δομή του εντεθειμένου GN-RT στο στάδιο II παρουσιάζεται συμμετρικά «τσαλακωμένη». Η επιμελής στρέβλωση των γραφενικών φύλλων από την παρουσία

νιτρικών ιόντων είναι ικανή να μειώσει την ολισθηρότητα μεταξύ των φύλλων και ταυτόχρονα να αυξήσει το turbostratic φαινόμενο. Από το τελευταίο, προκύπτει και η κυρίαρχη ένταση της κορυφής από την ανάκλαση των επιπέδων (003).<sup>138</sup>



Σχήμα Γ.3.8: Σχηματική αναπαράσταση των δομικών φάσεων του νιτρικού γραφενίου σε στάδια σύμφωνα με τον Fuzellier (αριστερά) και τα μοντέλα Rudorff και Daumus-Herold (δεξιά).<sup>134,138,242</sup>

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του υλικού GN-120 αποδεικνύει την απομάκρυνση των εντεθειμένων νιτρικών ιόντων μετά την θέρμανση, καθώς δεν εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές ανάκλασης των επιπέδων (001), (003) και (006). Αντ' αυτού, στο ακτινογράφημα επικρατεί η κορυφή ανάκλασης των επιπέδων (002) σε γωνία  $2\theta=26.6^\circ$ , όπως και στο διάγραμμα XRD του αρχικού γραφίτη, που υποδηλώνει ότι μετά τη θερμική επεξεργασία ο χώρος μεταξύ των στρωμάτων δύο γειτονικών στρωμάτων γραφενίου είναι ο ίδιος με αυτόν στον αρχικό γραφίτη. Όμως, το υλικό GN-120 δεν θα μπορούσε να χαρακτηριστεί όμοιο του αρχικού γραφίτη, καθώς η κύρια ανάκλαση στις  $26.6^\circ$  αποτυπώνεται με σαφώς πιο ευρεία κορυφή εξαιτίας των αλλαγών που προκλήθηκαν στην κρυσταλλική δομή των γραφενικών φύλλων στο GN-RT από το turbostratic φαινόμενο και παραμένουν μετά την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων.

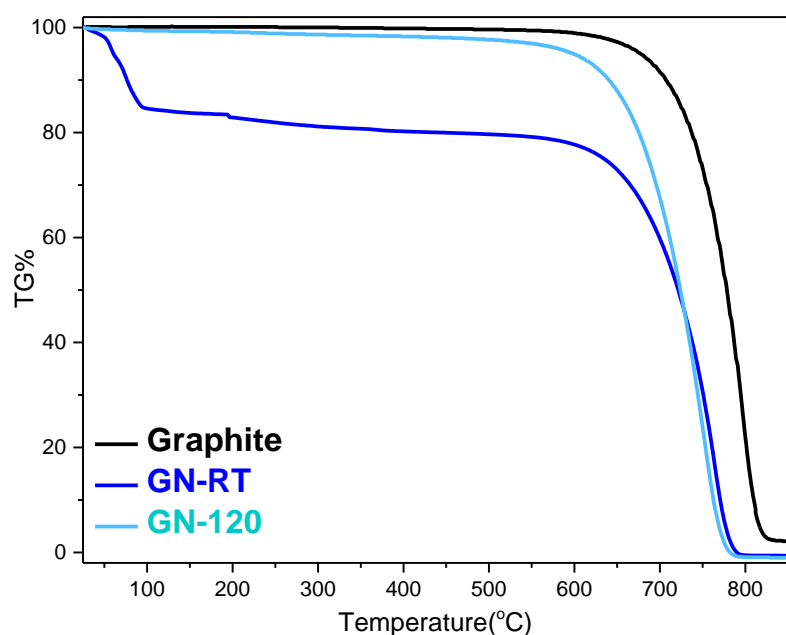
Η εξίσωση Scherrer, που εφαρμόζεται στην κύρια ανάκλαση, φανερώνει ότι το πάχος των κρυστάλλων,  $t$ , στο υλικό GN-120 είναι 17.84 nm την ίδια στιγμή που το κρυσταλλικό πάχος για το GN-RT και τον αρχικό γραφίτη είναι 17.50 και 42.94 nm, αντίστοιχα. Επιπλέον, ο μέσος αριθμός γραφενικών φύλλων,  $N$ , που αποτελούν τους κρυστάλλους κάθε υλικού υπολογίζεται μέσω της σχέσης  $N=t/d$ . Για τον αρχικό γραφίτη ο μέσος αριθμός γραφενικών φύλλων ισούται με  $N_{\text{Graphite}} \approx 128$  φύλλα και για το GN-120 υπολογίζεται ότι  $N_{\text{GN-120}} \approx 53$  φύλλα.<sup>243</sup> Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η αποφυλλοποίηση των γραφενικών φύλλων από τα νιτρικά ιόντα παραμένει σε σημαντικό βαθμό ακόμα και μετά την θερμική σταθεροποίηση του υλικού.

Πίνακας 7. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της ανάλυσης των διαγραμμάτων XRD για τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών.

Δείγμα	$d_{\text{spacing}}$ (Å)	Πάχος μικροκρυστάλλου, $t$ (nm)	Μέσος αριθμός φύλλων, $N$
Graphite	$d_{002}=3.35$	42.94	128
GN-RT	$d_{001}=10.16$	17.50	
GN-120	$d_{002}=3.35$	17.84	53

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

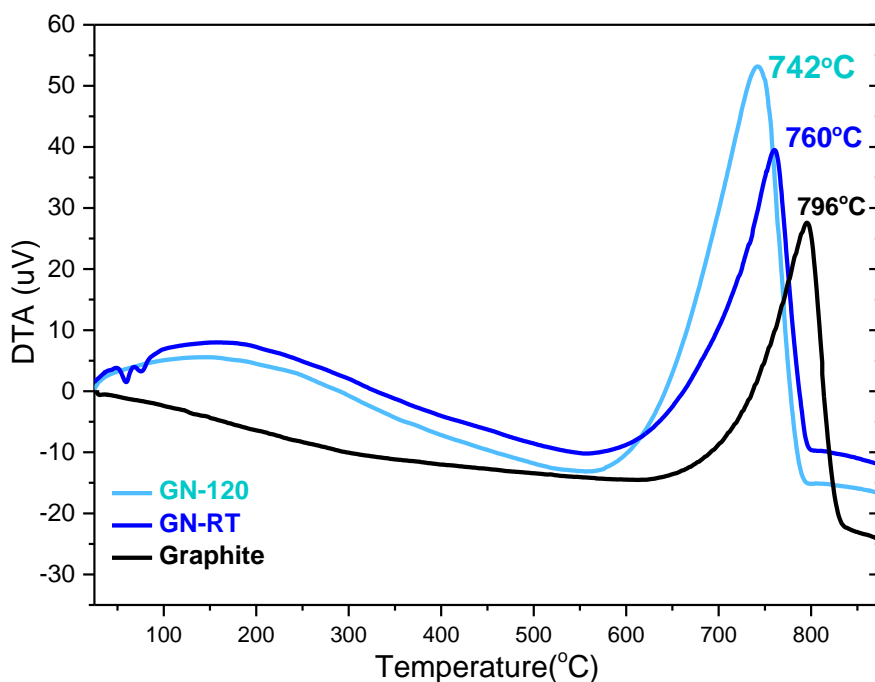
Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών GN-RT και GN-120 μελετήθηκαν μέσω θερμοβαρυστρικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμική ανάλυσης (DTA) σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στο Σχήμα Γ.3.9 και Σχήμα Γ.3.10 παρουσιάζονται, αντίστοιχα, τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις καθώς παρατίθενται και τα διαγράμματα του πρόδρομου γραφίτη.



Σχήμα Γ.3.9: Διαγράμματα ανάλυσης TG% των υλικών γραφίτη, GN-RT και GN-120 σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα.

Το διάγραμμα TGA του υλικού GN-RT εμφανίζει σημαντική απώλεια βάρους 15% κ.β. καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από την θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους ~100° C. Αυτή η απώλεια μπορεί να αποδοθεί τόσο στην απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού (υγρασία ατμόσφαιρας) όσο και στην θερμική αποσύνθεση των ενισχυτικών

νιτρικών ανιόντων. Από αυτή την θερμοκρασία μέχρι τους  $\sim 600^\circ\text{C}$  καταγράφεται σταδιακά περαιτέρω απώλεια βάρους 5% κ.β.. Δεδομένου ότι τέτοιο φαινόμενο δεν παρατηρείται στο διάγραμμα του αρχικού γραφίτη, η απώλεια αυτή μπορεί να αποδοθεί στην σταδιακή απομάκρυνση των αέρων ιόντων, που βρίσκονται εγκλωβισμένα ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα. Ακολούθως, εμφανίζεται η ολική αποσύνθεση του γραφενικού πλέγματος, που οδηγεί στην πλήρη απώλεια του βάρους του δείγματος. Για το θερμικά σταθεροποιημένο υλικό GN-120, η απώλεια βάρους παρατηρείται σε δύο δυσανάλογα μεταξύ τους στάδια. Αρχικά, η απώλεια βάρους από την αποσύνθεση των ενισχυτικών νιτρικών ανιόντων καταγράφεται σταδιακά από την θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους  $\sim 600^\circ\text{C}$  και αντιστοιχεί σε ποσοστό  $\sim 5\%$  κ.β.. Στη συνέχεια, η αποσύνθεση του γραφενικού πλέγματος λόγω καύσης οδηγεί σε κατακρήμνιση του βάρους του δείγματος σε μηδενικό ποσοστό.



Σχήμα Γ.3.10: Διαγράμματα DTA των υλικών γραφίτη, GN-RT και GN-120 σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα.

Από την διαφορική θερμική ανάλυση των υλικών, προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες διάσπασης της γραφενικής δομής λόγω καύσης. Η εξώθερμη αντίδραση καύσης του εντεθειμένου GN-RT λαμβάνει χώρα σε εύρος θερμοκρασιών με μέγιστη τους  $760^\circ\text{C}$ . Το γεγονός ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης του GN-RT είναι χαμηλότερη από αυτή του πρόδρομου γραφίτη, που εντοπίζεται στους  $796^\circ\text{C}$ , εξηγείται από την δημιουργία λεπτών πακέτων από φύλλων γραφενίου (αποφυλλοποίηση), που χωρίζονται από τα

νιτρικά ανιόντα, με αποτέλεσμα η θερμική αντοχή της κρυσταλλικής δομής να αποδυναμώνεται. Το φαινόμενο εντείνεται στην περίπτωση του GN-120 (Τδιάσπασης=742° C), καθώς οι μικροκρυσταλλικές γραφιτικές δομές που δημιουργούνται είναι πολύ μικρότερες σε μέγεθος και άρα πιο ασθενείς στην θερμική κατεργασία.

Μετρήσεις αγωγιμότητας

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν μέσω μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης ( $\rho$ ) των λεπτών υμενίων, που προέκυψαν από διασπορές των υλικών σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF).<sup>244</sup>

Η πειραματική μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου ( $R_s$ , σε  $\Omega \text{ sq}^{-1}$ ) για κάθε υλικό χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού. Πιο αναλυτικά, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $\rho$ , σε  $\Omega \text{ m}$ ) του υλικού συνδέεται με την πειραματική τιμή  $R_s$  μέσω της εξίσωσης:

$$\rho = R_s * t,$$

όπου  $t$  συμβολίζει το πάχος του υμενίου σε μονάδες μήκους και υπολογίζεται από το λόγο

$$\text{πάχος υμενίου } t \text{ (}\mu\text{m)} = \frac{\text{όγκος υλικού } V \text{ (cm}^3\text{)}}{\text{επιφάνεια υμενίου } S \text{ (cm}^2\text{)}}.$$

Στη παραπάνω εξίσωση, όγκος,  $V$ , του υλικού υπολογίζεται μέσω της σχέσης

$$V \text{ (cm}^3\text{)} = \frac{m \text{ (g)}}{d \text{ (}\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\text{)}},$$

όπου  $m$  η μάζα του δείγματος που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του υμενίου σε  $\text{g}$  και  $d$  η πυκνότητα του γραφίτη που ισούται με  $2.2 \text{ g/cm}^3$ .

Τέλος, εκτός από την ειδική ηλεκτρική αντίσταση,  $\rho$ , για την έκφραση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών αρκετές φορές χρησιμοποιείται και το μέγεθος της ηλεκτρικής αγωγιμότητα,  $\sigma$ . Η σχέση των δύο μεγεθών είναι αντιστρόφως ανάλογη και εκφράζεται ως:

$$\sigma \text{ (Sm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\rho \text{ (}\Omega\text{m)}}$$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντίστασης και οι υπολογισμοί, που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, για την εύρεση των ζητούμενων μεγεθών ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υλικών GN-RT και GN-120

παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και Πίνακα 9, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα για τον αρχικό γραφίτη και τον γραφίτη μετά από θερμική κατεργασία στους 120° C.

Πίνακας 8. Πειραματικές μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου,  $R_s$ , και υπολογισμός της μάζας,  $m$ , του όγκου,  $V$ , και του πάχους,  $t$ , του υμενίου κάθε υλικού.

	$R_s$ ( $\Omega$ sq <sup>-1</sup> )	$m$ ( $\mu$ g)	$V$ ( $10^{-6}$ cm <sup>3</sup> )	$t$ ( $\mu$ m)
<i>Gr-RT</i>	3600	260	118	5.9
<i>Gr-120</i>	45.3	280	127	6.4
<i>GN-RT</i>	2.72	255	116	5.8
<i>GN-120</i>	1.8	240	109	5.45

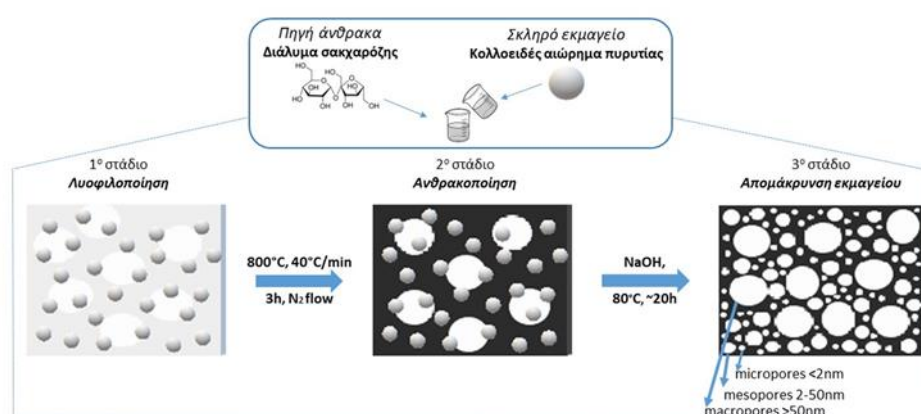
Πίνακας 9. Αποτελέσματα ηλεκτρικής αντίστασης,  $\rho$ , και ηλεκτρικής αγωγιμότητας,  $\sigma$ , του κάθε υλικού.

Δείγμα	Ηλεκτρική αντίσταση, $\rho$ ( $10^{-6}$ $\Omega$ m)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα, $\sigma$ (S m <sup>-1</sup> )
Graphite	21240	47
Graphite-120	290	3448
GN-RT	15.76	63434
GN-120	9.87	101261

Η μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης και κατά συνέπεια, η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητα που παρατηρείται στο δείγμα του GN-120 είναι γεωμετρική. Οι μικροκρυσταλλικές γραφενικές δομές είναι εντεθειμένες από ανιόντα που λειτουργούν ως ενισχυτές μεταφοράς φορτίου ενώ ταυτόχρονα, δεν προκαλούν χημικές αλλοιώσεις στο αρωματικό πλέγμα και η ποιότητα των φύλλων γραφενίου παραμένει υψηλή. Ως εκ τούτου, η εντυπωσιακή ιδιότητα που επιδεικνύει το δείγμα GN-120 αποδίδεται τόσο στην ικανότητα διευθέτησης των φύλλων κατά τη δημιουργία υμενίου λόγω εκτεταμένης αποφυλλοποίησης, της υψηλής ποιότητας και καλής διασποράς όσο και στην ενίσχυση της δομής από ιόντα που συμβάλλουν στην πυκνότητα και την κινητικότητα του φορτίου.<sup>245</sup>



Γ.4. Χαρακτηρισμός ιεραρχημένων πορωδών υλικών άνθρακα (HPCs)  
 Τα πορώδη υλικά άνθρακα με τρισδιάστατο ιεραρχημένο δίκτυο πόρων αναπτύχθηκαν βασισμένα στις μεθόδους σκληρού, πυριτικού εκμαγείου και διαμόρφωσης πάγου (freeze casting). Η τροποποιημένη μέθοδος σύνθεσης περιέλαβε τρία μεγέθη κολλοειδών νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου (9, 15, και 22 nm), που μελετήθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες και συνδυασμούς με σακχαρόζη προκειμένου να σχηματιστούν διαφορετικές μορφολογίες πορωδών δικτύων. Ξεχωριστά το καθένα από τα τρία εκμαγεία χρησιμοποιήθηκε, αρχικά, σε τρεις αναλογίες σακχαρόζης:εκμαγείου (1:1, 1:2, και 1:3). Στη συνέχεια, η αναλογία 1:1 εφαρμόστηκε και για την ανάπτυξη HPCs, τα οποία θεμελιώθηκαν από πλειάδες εκμαγείων (9&15, 9&22, 15&22 και 9&15&22).



Σχήμα Γ.4.1: Σχηματική αναπαράσταση της τροποποιημένης πειραματική πορείας για τη σύνθεση των HPCs.

Η δομή και τα χαρακτηριστικά των ιεραρχημένων πορωδών υλικών άνθρακα μελετώνται σε αυτή την ενότητα μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού. Αρχικά, η απομάκρυνση του σκληρού εκμαγείου από την ανθρακική δομή και η θερμική αντοχή των HPCs διαπιστώνονται από την θερμική ανάλυση (DTA/TGA) των τελικών υλικών. Έπειτα, πληροφορίες για την μορφολογία και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους των HPCs προκύπτουν από την ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και των ισόθερων προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub>.

Στις υποενότητες που ακολουθούν, περιγράφονται διαδοχικά τα αποτελέσματα για τα πορώδη υλικά που κατασκευάστηκαν με χρήση ενός μεγέθους νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, και για τα τρία διαφορετικά μεγέθη σκληρού εκμαγείου (9, 15, και 22 nm) σε τρεις διαφορετικές κατά βάρος αναλογίες με την σακχαρόζη (1:1, 1:2, και 1:3). Έπειτα, ακολουθούν τα αποτελέσματα των HPCs που κατασκευάστηκαν

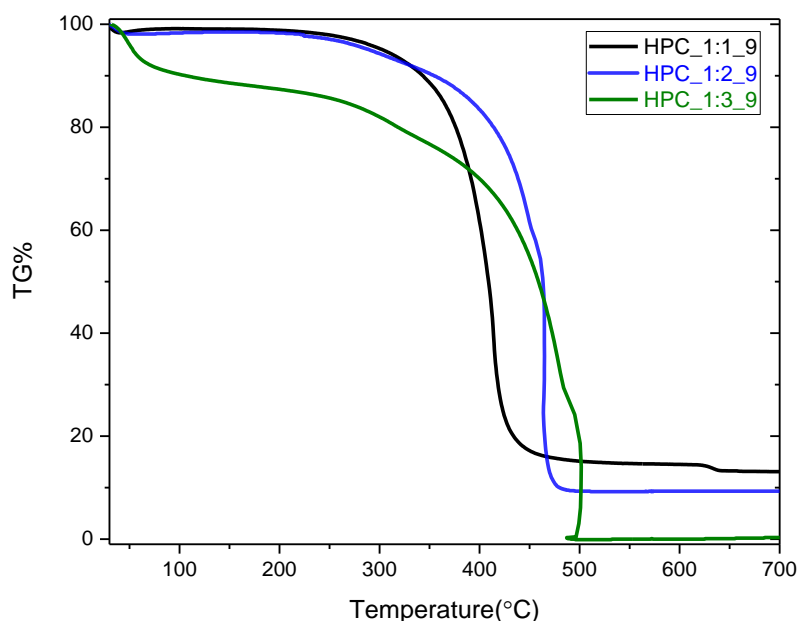
χρησιμοποιώντας συνδυασμό δύο μεγεθών νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub> (9 & 15 nm, 9 & 22 nm, και 15 & 22 nm) και τέλος, η ιεραρχημένη πορώδης δομή που κατασκευάστηκε και με τα τρία διαθέσιμα μεγέθη νανοσωματιδίων σε ρόλο σκληρού εκμαγείου.

1. Ένα μέγεθος πυριτικού εκμαγείου

α) Κolloειδή νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> 9 nm

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Στο Σχήμα Γ.4.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) για τις τρεις πορώδεις δομές που παρασκευάστηκαν με σκληρό εκμαγείο τα πυριτικά κolloειδή νανοσωματίδια διαμέτρου 9 nm. Τα θερμογραφήματα, που καταγράφηκαν κατά την θέρμανση των δειγμάτων υπό ροή ατμοσφαιρικού αέρα, δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις δομές τους.

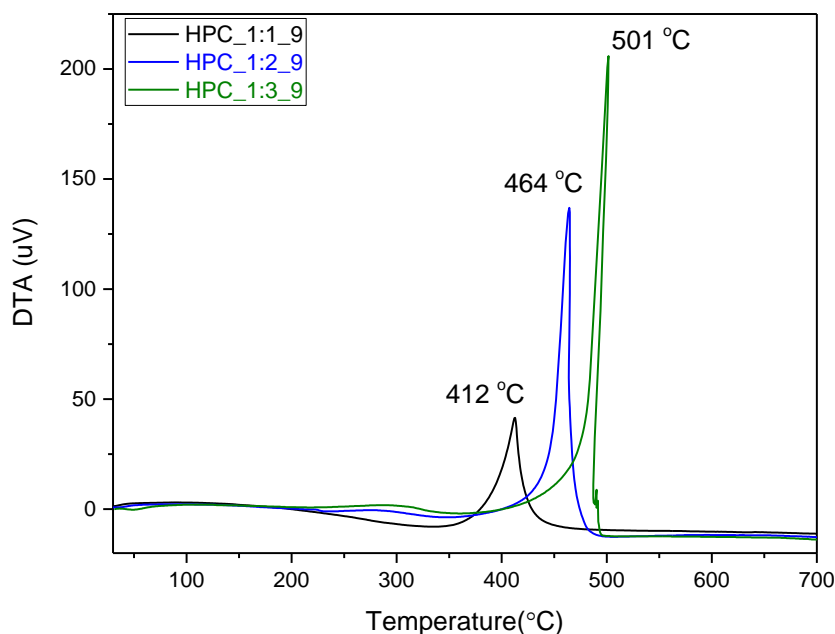


Σχήμα Γ.4.1: Διαγράμματα ανάλυσης TG% των υλικών HPC\_1:1\_9, HPC\_1:2\_9 και HPC\_1:3\_9 σε συνθήκες αέρα.

Αρχικά, τα δείγματα HPC\_1:1\_9 και HPC\_1:2\_9 παρουσιάζουν απώλεια βάρους λόγω της προσροφημένης υγρασίας από το περιβάλλον (από την θερμοκρασία δωματίου έως τους ~120° C) 1% και 2% κ.β.. Αντίθετα, το δείγμα HPC\_1:3\_9 παρουσιάζει αξιοσημείωτα πιο υδρόφιλη συμπεριφορά, καθώς το αντίστοιχο ποσοστό απώλειας βάρους είναι 10% κ.β., και επιπλέον, η καύση του οδηγεί σε περαιτέρω απώλεια 90% κ.β. μέχρι τους 500° C από την πλήρη αποσύνθεση της ανθρακικής δομής. Στον αντίποδα, τα δύο δείγματα με τις μεγαλύτερες αναλογίες δεν εμφανίζουν εξ ολοκλήρου απώλεια βάρους. Το HPC\_1:1\_9 έχει υπολειπόμενο βάρος 13% κ.β. (86% κ.β. άνθρακας) και το HPC\_1:2\_9 έχει 9% (89% κ.β. άνθρακας) από την παρουσία των

αντίστοιχων ποσοστών του πυριτικού εκμαγείου που δεν απομακρύνθηκε από το πορώδες δίκτυο των τελικών υλικών.

Το φαινόμενο καύσης των πορωδών ανθρακικών δομών των HPC\_1:1\_9, HPC\_1:2\_9, και HPC\_1:3\_9 παρατηρείται καλύτερα από τις καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) στο Σχήμα Γ.4.2.

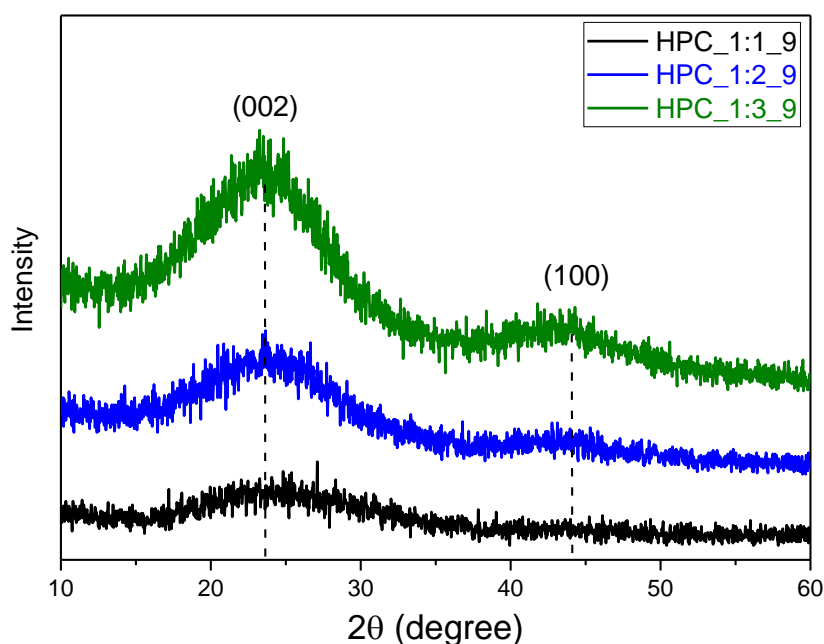


Σχήμα Γ.4.2: Διαγράμματα ανάλυσης DT των υλικών HPC\_1:1\_9, HPC\_1:2\_9 και HPC\_1:3\_9 σε συνθήκες αέρα.

Οι εξώθερμες αντιδράσεις καύσης πραγματοποιούνται σε σειρά αντιστρόφως ανάλογη της αναλογίας σακχαρόζης-εκμαγείου. Πιο αναλυτικά, για το HPC\_1:1\_9 η καύση εντοπίζεται στους 412 $^{\circ}\text{C}$ , για το HPC\_1:2\_9 στους 464 $^{\circ}\text{C}$ , και για το HPC\_1:3\_9 στους 501 $^{\circ}\text{C}$ . Φαίνεται πως η μείωση της αναλογίας αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών, καθώς επηρεάζει σημαντικά την θερμική τους αντοχή.

#### Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε μεγάλες γωνίες ( $2\theta=10-60^{\circ}$ ) των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, που κατασκευάστηκαν με σκληρό εκμαγείο τα κολλοειδή πυριτικά νανοσωματίδια μεγέθους 9 nm, παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.3.

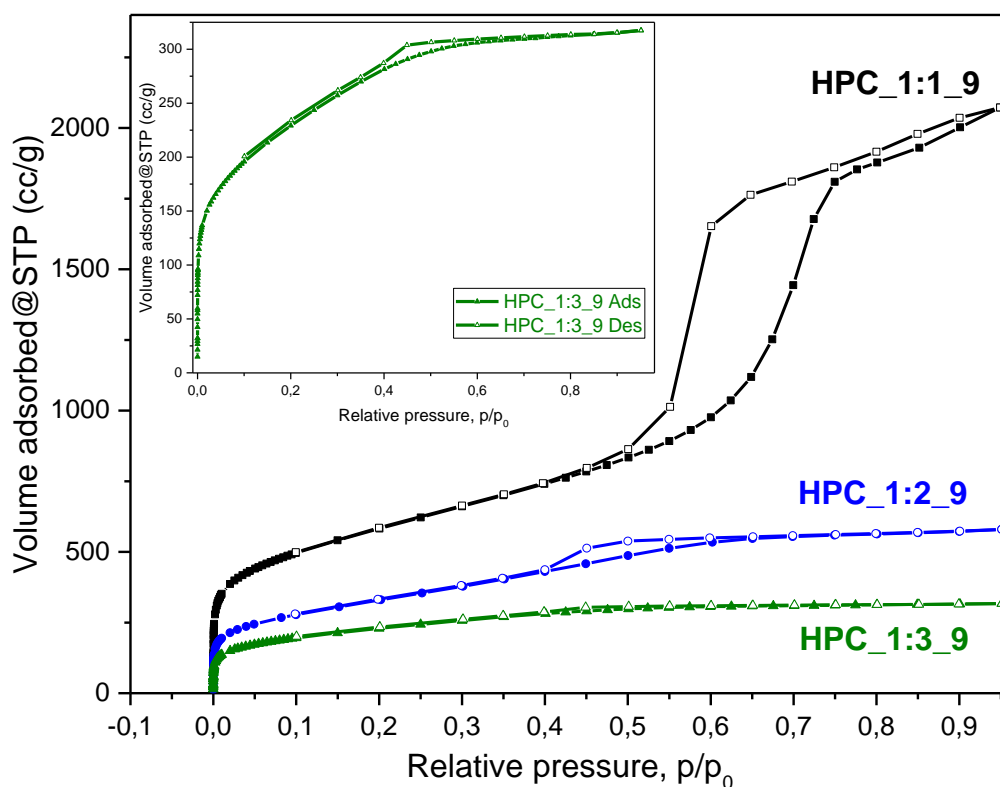


Σχήμα Γ.4.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υλικών HPC\_1:1\_9, HPC\_1:2\_9 και HPC\_1:3\_9.

Στα ακτινογραφήματα των τριών δομών παρατηρούνται δύο κορυφές, η πρώτη κορυφή περίπου στις  $24^\circ$  είναι αρκετά ευρεία αλλά μεγαλύτερης έντασης από τη δεύτερη ιδιαίτερα ασθενή κορυφή περίπου στις  $44^\circ$ . Οι κορυφές αποδίδονται σε ανακλάσεις των επιπέδων (002) και (100), αντίστοιχα, του γραφίτη. Εν γένει, το εύρος και η ένταση της κορυφής ανάκλασης των επιπέδων (002) μπορούν να αποτυπώσουν πληροφορίες για την γραφιτικότητα της δομής, καθώς όσο πιο οξεία και μετατοπισμένη στις  $2\theta=26^\circ$  τόσο πιο κρυσταλλική είναι η δομή. Εν προκειμένω, παρατηρείται ότι το HPC\_1:1\_9 έχει πιο άμορφη δομή από τα δύο άλλα και αντίστοιχα το HPC\_1:3\_9 είναι έχει το μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας από τρία υλικά.

#### Ποροσιμετρία $N_2$

Στο Σχήμα Γ.4.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου (σε θερμοκρασία υγρού  $N_2$   $T=77$  K) των υλικών HPC\_1:1\_9, HPC\_1:2\_9 και HPC\_1:3\_9. Οι μεγάλες διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των ισόθερμων αποτυπώνουν τις διαφορές που δημιουργούνται στα νανοδιάστατα δομικά χαρακτηριστικά των τριών πορωδών υλικών από την μεταβολή της αναλογίας σακχαρόζης-εκμαγείου.



Σχήμα Γ.4.5: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_9, HPC\_1:2\_9 και HPC\_1:3\_9. Στην ένθετη εικόνα παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι ισόθερμες καμπύλες του HPC\_1:3\_9.

Πιο συγκεκριμένα, οι ισόθερμες για το υλικό HPC\_1:1\_9 (Σχ. Γ.4.5, μαύρο χρώμα) ανήκουν στις ισόθερμες τύπου IV, που γενικά χαρακτηρίζουν τα μεσοπορώδη υλικά, ενώ εμφανίζουν βρόχο υστέρησης τύπου H2 ( $p/p_0=0.4-0.9$ ). Ακόμα, ο υψηλός προσροφημένος όγκος και ο σχηματισμός ώμου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0-0.02$  υποδηλώνει τον σχηματισμό μονοστρώματος αζώτου στην επιφάνεια των μικροπόρων.

Η μείωση της αναλογίας σακχαρόζη : εκμαγείο επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο μεσοπορώδες δίκτυο που αποτυπώνονται στις ισόθερμες των HPC\_1:2\_9 (Σχ. Γ.4.5, μπλε χρώμα) και HPC\_1:3\_9(Σχ. Γ.4.5, πράσινο χρώμα και ένθετο σχήμα). Παρόλο που οι ισόθερμες καμπύλες παραμένουν τύπου IV, το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης μειώνεται δραματικά και οι βρόχοι υστέρησης είναι τύπου H2, μετατοπίζονται σε μικρότερο εύρος σχετικών πιέσεων. Για το HPC\_1:2\_9, ο βρόχος υστέρησης εντοπίζεται σε  $p/p_0=0.4-0.7$  ενώ ακόμα μικρότερο είναι για το HPC\_1:3\_9 που εντοπίζεται στην περιοχή σχετικών πιέσεων  $p/p_0=0.4-0.6$ . Σε χαμηλές σχετικές

( $p/p_0=0-0.02$ ), και για τα δύο υλικά παρατηρείται ξανά το φαινόμενο της μονοατομικής προσρόφησης αζώτου εξαιτίας των μικροπόρων.

Επιπλέον, από την καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης  $N_2$  του σχήματος Γ.4.5 προκύπτουν, μέσω της ευθείας BET, οι τιμές για την ειδική επιφάνεια ( $S_{BET}$ ) αλλά και οι όγκοι των πόρων ( $V_{micro}$ ,  $V_{meso}$ ,  $V_{total}$ ). Έτσι, για το HPC\_1:1\_9 η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε ίση με  $S_{BET}=2082 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος πόρων  $V_{total}=3.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$  και τέλος ο όγκος του μεσοπορώδους  $V_{meso}=2.73 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, για το υλικό HPC\_1:2\_9 υπολογίζονται η τιμή της ειδικής επιφάνειας  $S_{BET}=1186 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος πόρων  $V_{total}=0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους  $V_{meso}=0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Επίσης, για το υλικό HPC\_1:3\_9 η τιμή της ειδικής επιφάνειας υπολογίστηκε ίση με  $S_{BET}=827 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος πόρων  $V_{total}=0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος μεσοπόρων  $V_{meso}=0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων τριών υλικών, που συνοψίζονται στον Πίνακα 9, φανερώνει ότι η αύξηση του ποσοστού του πυριτικού εκμαγείου έναντι της ανθρακικής πρόδρομης ένωσης μειώνει δραματικά (σε ποσοστό μεγαλύτερο από 70%) τα χαρακτηριστικά που συνδέονται κυρίως με το μεσοπορώδες δίκτυο ( $V_{total}$  και  $V_{meso}$ ).

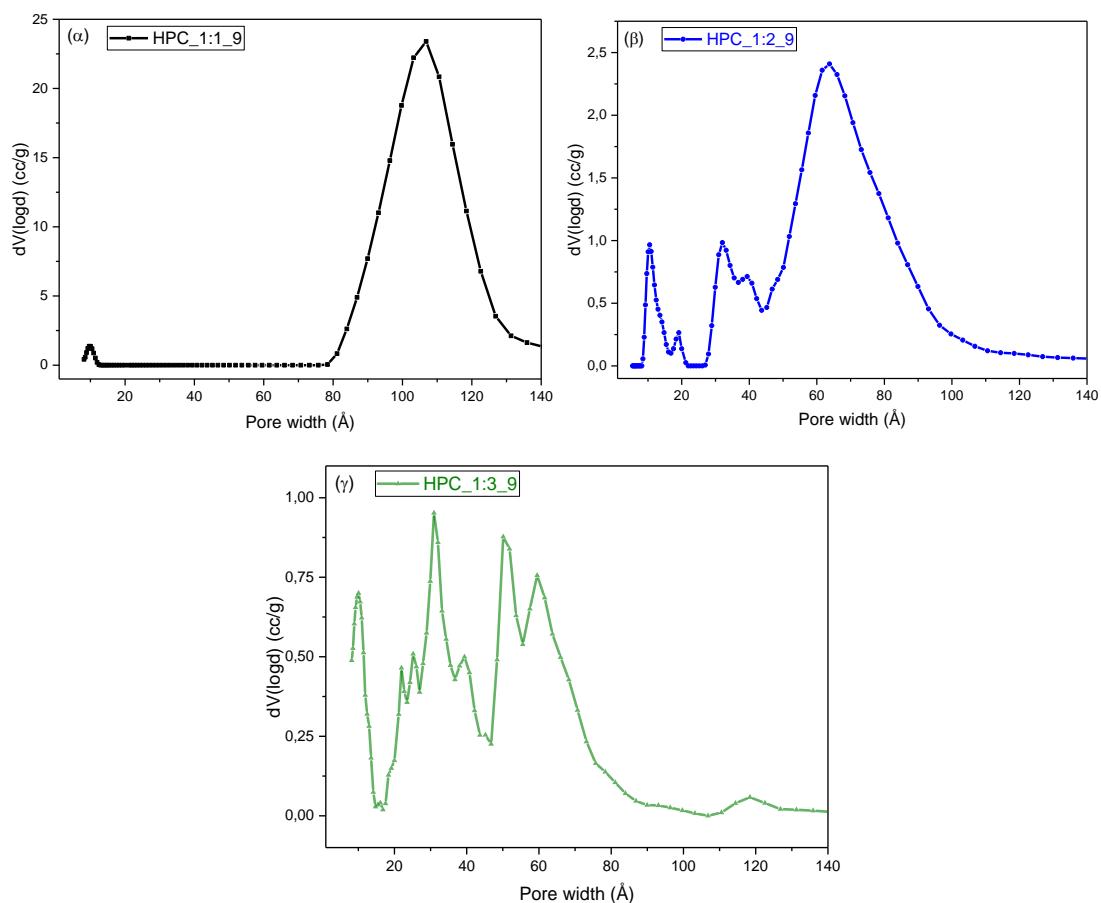
Πίνακας 9. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_9, HPC\_1:2\_9 και HPC\_1:3\_9.

Όνομα υλικού	$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	TPV (cc/g)	$V_{micro} (\text{cc/g})$	$V_{meso} (\text{cc/g})$
HPC_1:1_9	2082	3.21	0.48	2.73
HPC_1:2_9	1186	0.90	0.21	0.69
HPC_1:3_9	827	0.49	0.19	0.30

#### Κατανομή μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution, PSD)

Κλείνοντας την ανάλυση των αποτελεσμάτων της ποροσιμετρίας αζώτου, η καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης κάθε υλικού χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων με το μοντέλο Quenched Solid Density Functional Theory

(QSDFT). Τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων για κάθε υλικό παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.6.



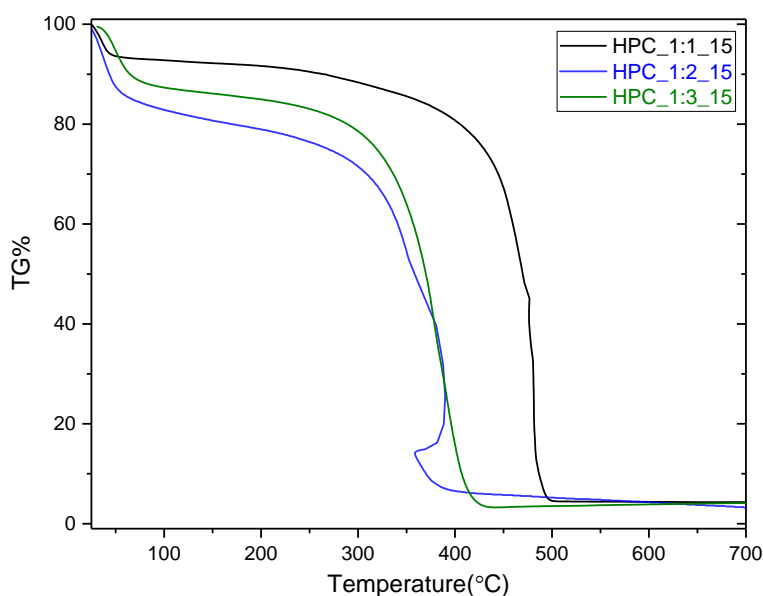
Σχήμα Γ.4.6: Κατανομή μεγέθους πόρων QSDFT για τα υλικά (α) HPC\_1:1\_9, (β) HPC\_1:2\_9 και (γ) HPC\_1:3\_9.

Παρατηρείται ότι στο υλικό HPC\_1:1\_9 (Σχ. Γ.4.6, α) η επικρατούσα μεσοπορώδης δομή έχει στενή κατανομή και το μέγεθος των πόρων είναι ίσο με 10.63 nm ενώ οι μικροπόροι έχουν μέγεθος 1.01 nm. Από την άλλη πλευρά, η κατανομή μεγέθους πόρων του υλικού HPC\_1:2\_9 είναι ανομοιομορφη με δύο μεγέθη μικρών μεσοπόρων (3.21 και 6.36 nm) και ένα μέγεθος μικροπόρων ίσο με 1.06 nm να διακρίνονται σε αυτή. Παρόμοια είναι τα χαρακτηριστικά και της καμπύλης κατανομής μεγέθους του HPC\_1:3\_9 με τους μικρούς μεσοπόρους να είναι στα 3.07 και 5.66 nm και οι μικροπόροι 1.01 nm.

β) Κολλοειδή νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> 15 nm

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Στο Σχήμα Γ.4.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης (TGA) των τελικών υλικών που προέκυψαν από τις τρεις διαφορετικές κατά βάρος αναλογίες σακχαρόζης και πυριτικού εκμαγείου διαμέτρου 15 nm.

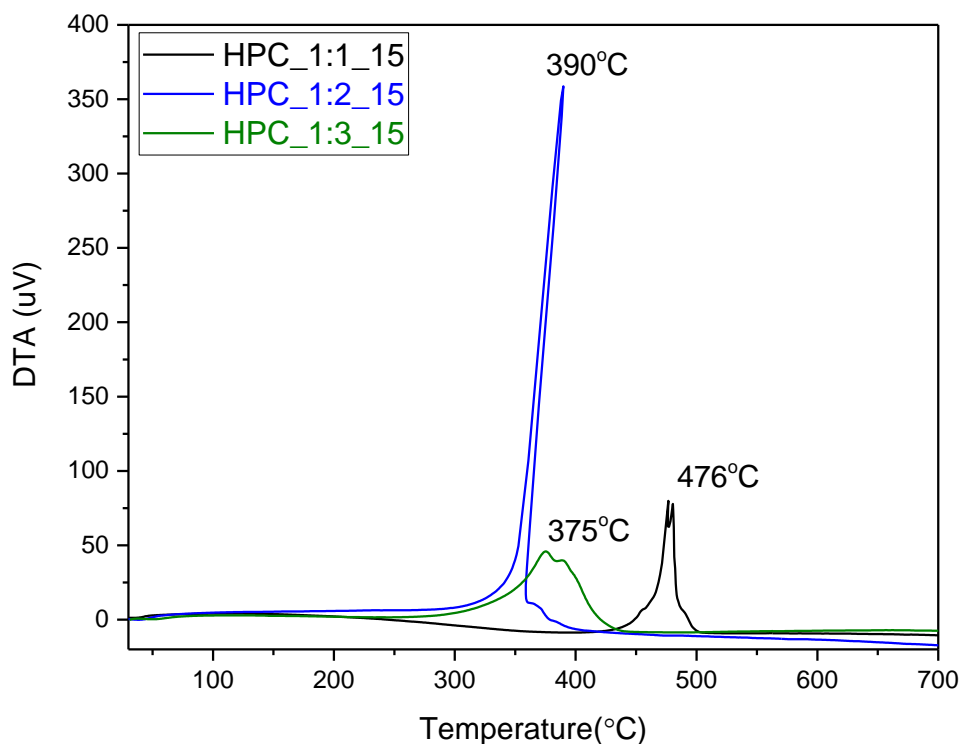


Σχήμα Γ.4.7: Διαγράμματα ανάλυσης TG% των υλικών HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15 σε συνθήκες αέρα.

Το ίδιο μοτίβο που παρουσιάζεται και στα τρία διαγράμματα φανερώνει ομοιότητες στις απώλειες βάρους από τα υλικά HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15. Από την θερμοκρασία δωματίου έως τους ~100° C, στα θερμογραφήματα των υλικών καταγράφεται η απώλεια βάρους λόγω προσροφημένης υγρασίας ή διαλύτη (νερό). Αυτή η απώλεια αντιστοιχεί σε ποσοστό 8% κ.β. για το HPC\_1:1\_15, 18% κ.β. για το HPC\_1:2\_15 και 13% για το υλικό HPC\_1:3\_15. Η κυρίαρχη απώλεια βάρους από τα υλικά παρατηρείται σε μεγάλες θερμοκρασίες, όπου πραγματοποιείται η αποσύνθεση της ανθρακικής δομής, ενώ και στα τρία υλικά υπάρχει υπολειπόμενο ποσοστό ~4% πάνω από τους 500° C που αποδίδεται στην παρουσία πυριτικού εκμαγείου στα τελικά δείγματα.

Η θερμική ανάλυση συμπεριλαμβάνει και την διαφορική θερμική ανάλυση των υλικών (DTA) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.8.



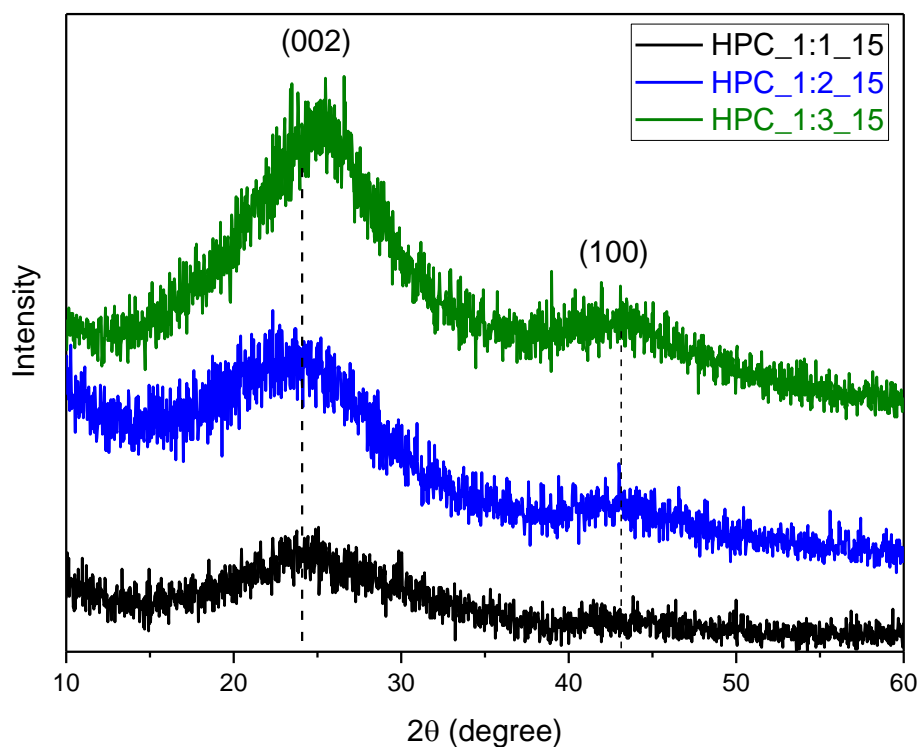


Σχήμα Γ.4.8: Διαγράμματα DTA των υλικών HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15 σε συνθήκες αέρα.

Για κάθε ένα από τα υλικά, στο διάγραμμα DTA εμφανίζεται μόνο η εξώθερμη αντίδραση καύσης του ανθρακικού πορώδους πλέγματος. Στο υλικό HPC\_1:1\_15 η εξώθερμη αντίδραση καύσης πραγματοποιείται στους 476° C, για το HPC\_1:2\_15 η καύση παρατηρείται ως μία οξεία κορυφή στους 390° C και τέλος το HPC\_1:3\_15 αποσυντίθεται στους 375° C.

#### Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X εφαρμόστηκε στα υλικά για την διερεύνηση των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών των δομών. Στο Σχήμα Γ.4.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν για τα τρία υλικά πορώδους άνθρακα σε μεγάλες γωνίες  $2\theta=10-60^\circ$ .

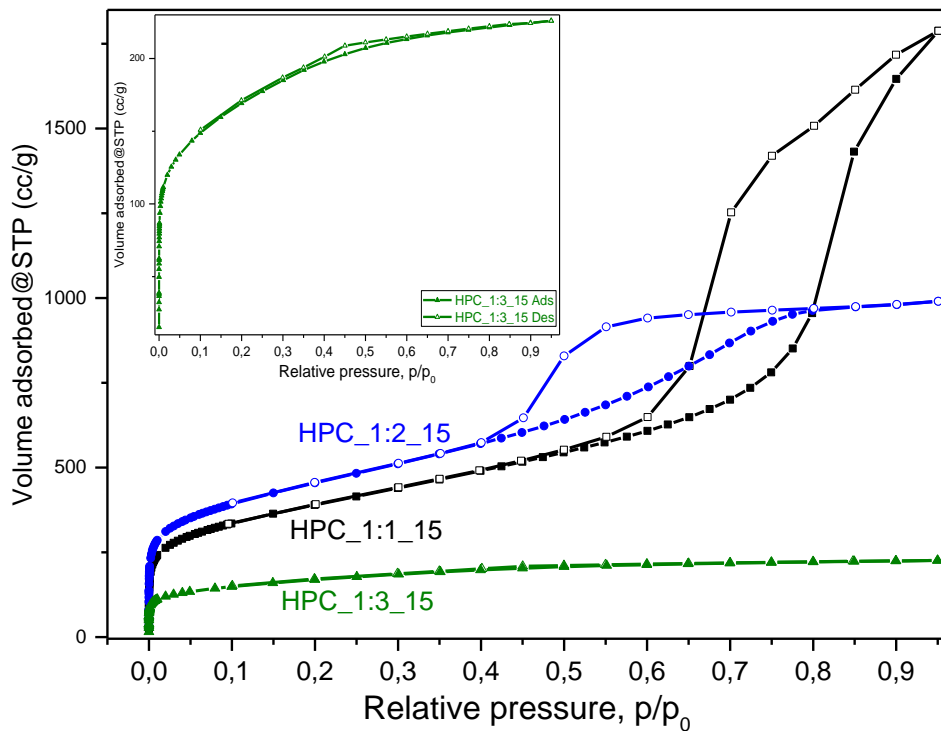


Σχήμα Γ.4.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υλικών HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15.

Τα ακτινογραφήματα των HPC\_1:1\_15 και HPC\_1:2\_15 εμφανίζουν παρόμοιες, πολύ ασθενείς κορυφές, οι οποίες αποδίδονται σε ανακλάσεις των επιπέδων (002) και (100) ( $2\theta=24^\circ$  και  $43^\circ$ , αντίστοιχα) του γραφίτη. Στο υλικό HPC\_1:3\_15, η κύρια ανάκλαση των επιπέδων (002) γίνεται πιο οξεία και μετατοπίζεται σε γωνία  $2\theta=25,5^\circ$ . Συνεπώς, στα τρία υλικά κυριαρχεί η άμορφη δομή άνθρακα έναντι της κρυσταλλικής δομής του γραφίτη σε διαφορετικές όμως αναλογίες, καθώς το HPC\_1:3\_15 αποδεικνύεται ότι έχει το μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικής δομής από τα τρία υλικά.

#### Ποροσιμετρία $N_2$

Τα νανοδιάστατα πορώδη χαρακτηριστικά των υλικών HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15 μελετήθηκαν μέσω της ποροσιμετρίας αζώτου, Στο Σχήμα Γ.4.10 παρουσιάζονται οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου (σε θερμοκρασία υγρού  $N_2$   $T=77$  K) των τριών υλικών.



Σχήμα Γ.4.10: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15. Στην ένθετη εικόνα παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι ισόθερμες καμπύλες του HPC\_1:3\_15.

Οι ισόθερμες καμπύλες των υλικών ανήκουν στις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης τύπου IV, όμως τα επί μέρους χαρακτηριστικά τους διαφέρουν παρασάγγας. Αρχικά, το υλικό HPC\_1:1\_15 χαρακτηρίζεται από μεγάλο βρόχο υστέρησης που φανερώνει το περίπλοκο μεσοπορώδες δίκτυο (τύπου H2) που επικρατεί στο υλικό. Το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα σε σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0.5-0.95$  ενώ αξιοσημείωτα είναι τα φαινόμενα τόσο του υψηλού όγκου προσροφημένου αζώτου σε χαμηλές σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0-0.02$  όσο και της ανοδικής τάσης της ισόθερμου προσρόφησης σε υψηλές σχετικές πιέσεις ( $p/p_0$  τείνει στο 1). Τα φαινόμενα αποδίδονται στην μονοατομική επίστρωση με άζωτο των μικροπόρων και στην παρουσία μακροπόρων, αντίστοιχα, στο τρισδιάστατο δίκτυο του υλικού. Από την ανάλυση της ισόθερμου καμπύλης προσρόφησης, ποσοτικοποιούνται τα χαρακτηριστικά του υλικού. Πιο αναλυτικά, η συνολική ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε ίση με  $S_{BET}=1395 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος πόρων  $V_{total}=2.77 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους προέκυψε ίσος με  $V_{meso}=2.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Έπειτα, οι ισόθερμες καμπύλες του υλικού HPC\_1:2\_15 είναι, επίσης, καμπύλες τύπου IV. Ο βρόχος υστέρησης μεταξύ των ισόθερμων καμπυλών εντοπίζεται σε σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0.4-0.8$  ενώ η μονοατομική κάλυψη των μικροπόρων, που παρατηρείται σε μικρό εύρος πολύ χαμηλών σχετικών πιέσεων ( $p/p_0=0-0.02$ ), είναι ιδιαίτερα υψηλή. Από τα δεδομένα της ισόθερμης καμπύλης προσρόφησης και της ευθείας BET, η ειδική επιφάνεια του υλικού HPC\_1:2\_15 υπολογίστηκε ίση με  $S_{BET}=1625 \text{ m}^2/\text{g}$  ενώ όσον αφορά στους όγκους των πόρων ο συνολικός όγκος  $V_{total}$  βρέθηκε  $1.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους ίσος με  $V_{meso}$  υπολογίστηκε  $1.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Τέλος, το υλικό HPC\_1:3\_15 (Σχήμα Γ.4.10, ένθετο διάγραμμα) εμφανίζει συνολικά πολύ χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα από τα άλλα δύο υλικά που κατασκευάστηκαν με το ίδιο πυριτικό εκμαγείο και ο βρόχος υστέρησης εμφανίζεται μεταξύ σχετικών πιέσεων 0.3 και 0.6. Όμως, παρατηρείται πως και αυτό το υλικό διαθέτει μικροπόρους από την εμφάνιση της προσρόφησης μονοατομικού στρώματος αζώτου σε πολύ χαμηλές σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0-0.02$ . Η ειδική επιφάνεια του υλικού HPC\_1:3\_15 βρέθηκε ίση με  $S_{BET}=606 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος των πόρων ίσος με  $V_{total}=0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους προέκυψε ίσος με  $V_{meso}=0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

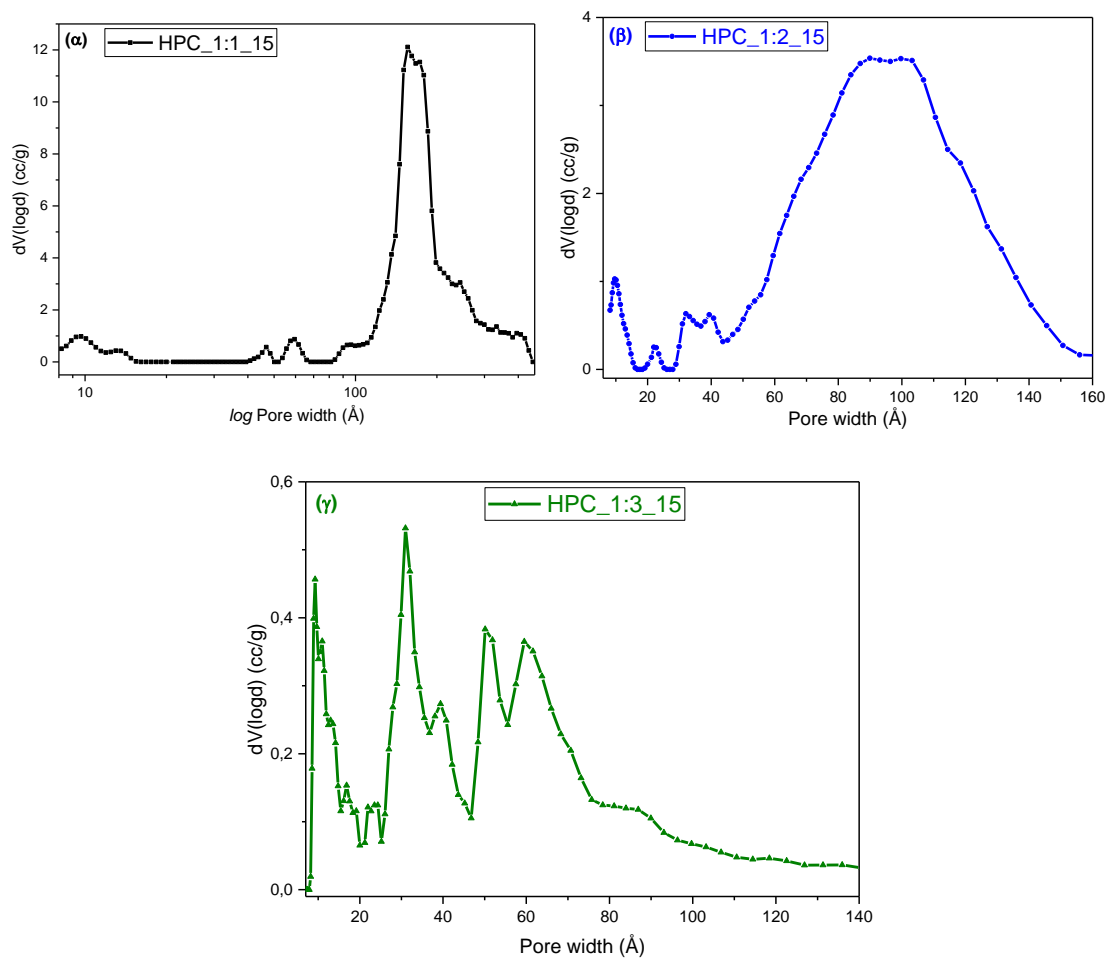
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών ισόθερμης προσρόφησης όλων των υλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 10. Από την σύγκρισή τους προκύπτει πως οι δύο μεγαλύτερες αναλογίες (1:1 και 1:2) έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία μεγαλύτερου όγκου μεσοπόρων σε αντίθεση με την αναλογία 1:3 από την οποία προκύπτει σημαντικά μικρότερη επιφάνεια αλλά σχεδόν ίδιοι όγκοι μικρο- και μεσοπόρων.

Πίνακας 10. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15.

Όνομα υλικού	$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	TPV (cc/g)	$V_{micro} (\text{cc/g})$	$V_{meso} (\text{cc/g})$
HPC_1:1_15	1395	2.77	0.37	2.40
HPC_1:2_15	1625	1.53	0.16	1.37
HPC_1:3_15	606	0.35	0.15	0.20

#### Κατανομή μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution, PSD)

Η εφαρμογή του μοντέλο QSDFT στις καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης των υλικών HPC\_1:1\_15, HPC\_1:2\_15 και HPC\_1:3\_15 δίνει την κατανομή μεγέθους των πόρων τους. Στα διαγράμματα του Σχήματος Γ.4.11 αποτυπώνεται πλήρως η εικόνα που έχει σχηματιστεί από την ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφισης αζώτου.



Σχήμα Γ.4.11: Κατανομή μεγέθους πόρων QSDFT για τα υλικά (α) HPC\_1:1\_15, (β) HPC\_1:2\_15 και (γ) HPC\_1:3\_15.

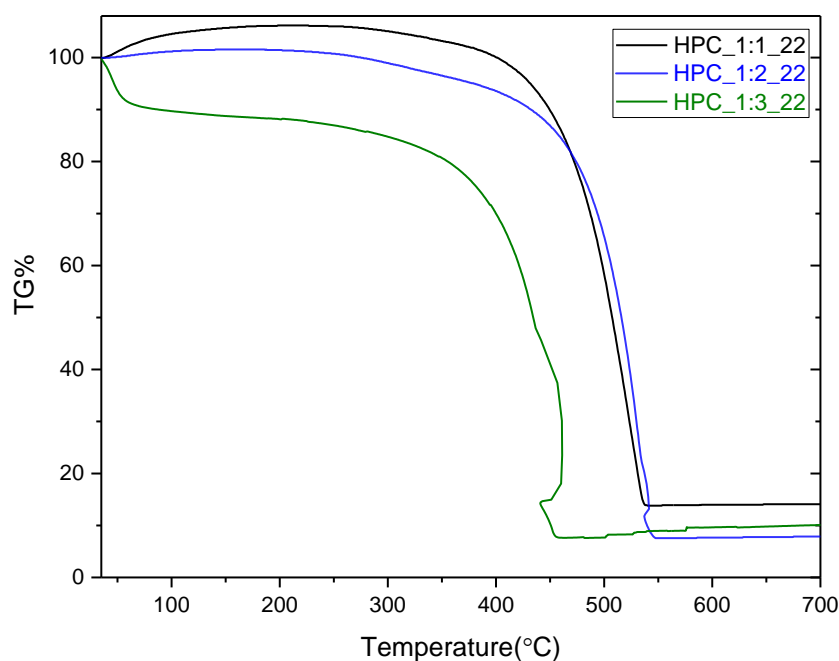
Αναλυτικότερα, η κατανομή μεγέθους πόρων για το υλικό HPC\_1:1\_15 εμφανίζει μία κορυφή με μεγάλο εύρος στο μέγεθος των πόρων από 8 έως 45 nm που συνάδει με την μορφή του βρόχου υστέρησης των ισόθερμων εξαιτίας της περίπλοκης μεσοπορώδους δομής. Το μέγιστο της κατανομής εντοπίζεται στα 16 nm. Ακόμα, στο διάγραμμα κατανομής εμφανίζονται και οι μικρότερες κορυφές στα 5,9, 4,7 και 1 nm που

φανερώνουν το μέγεθος των μικρών μεσοπόρων και μικροπόρων. Η κατανομή μεγέθους πόρων του υλικού HPC\_1:2\_15 φανερώνει την ύπαρξη διαφόρων μεγεθών μεσοπόρων με τον σχηματισμό ευρείας κορυφής από 5 έως 15 nm, καθώς και μικρή παρουσία μικροπόρων 1 nm. Από την άλλη πλευρά, το υλικό HPC\_1:3\_15 διαθέτει μικροπόρους (0.96 nm) και μικρούς μεσοπόρους έως 7 nm. Έτσι, φανερώνεται πως το μεσοπορώδες δίκτυο αποδομείται και η ανομοιομορφία των πόρων ενισχύεται καθώς η αναλογία σακχαρόζης-εκμαγείου μειώνεται.

γ) Κολλοειδή νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> 22 nm

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Η θερμική ανάλυση των τελικών πορωδών υλικών HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22 πραγματοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά και η σύσταση των υλικών. Στο Σχήμα Γ.4.12, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA).

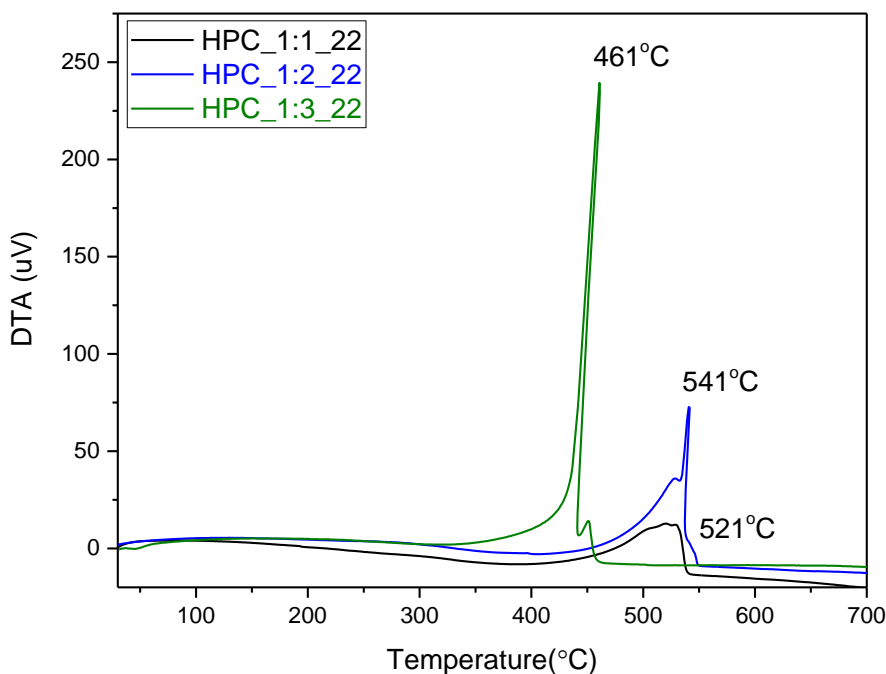


Σχήμα Γ.4.12: Διαγράμματα ανάλυσης TG% των υλικών HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22 σε συνθήκες αέρα.

Τα δύο υλικά HPC\_1:1\_22 και HPC\_1:2\_22 παρουσιάζουν παρόμοια βαρυμετρική απόκριση στην αύξηση της θερμοκρασίας. Αρχικά, τα δύο υλικά εμφανίζουν μικρή αύξηση του βάρους τους, 5% κ.β. το HPC\_1:1\_22 και 2% κ.β. το HPC\_1:2\_22, μέχρι την θερμοκρασία των 200° C, εξαιτίας αντίδρασης οξειδωσης που πραγματοποιείται στην επιφάνεια τους σε αυτές τις θερμοκρασίες. Αντίθετα, το θερμογράφημα του

HPC\_1:3\_22 παρουσιάζει μείωση 11% κ.β. μέχρι τους 120° C από την απομάκρυνση προσροφημένης υγρασίας και διαλύτη (νερό) μαρτυρώντας τον υδρόφιλο χαρακτήρα του υλικού. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, τα υλικά υφίστανται αποσύνθεση της ανθρακικής δομής λόγω καύσης ενώ η υπολειπόμενη μάζα (14% κ.β. για το HPC\_1:1\_22, 8% κ.β. για το HPC\_1:2\_22, και 10% για το HPC\_1:3\_22) που εμφανίζεται και στα τρία υλικά οφείλεται στην παρουσία πυριτικού εκμαγείου ακόμα και μετά από εκτενείς εκπλύσεις με πυκνό καυστικό νάτριο.

Επιπλέον, η θερμική μελέτη των πορωδών υλικών συμπεριλαμβάνει και την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) της οποίας τα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.13.

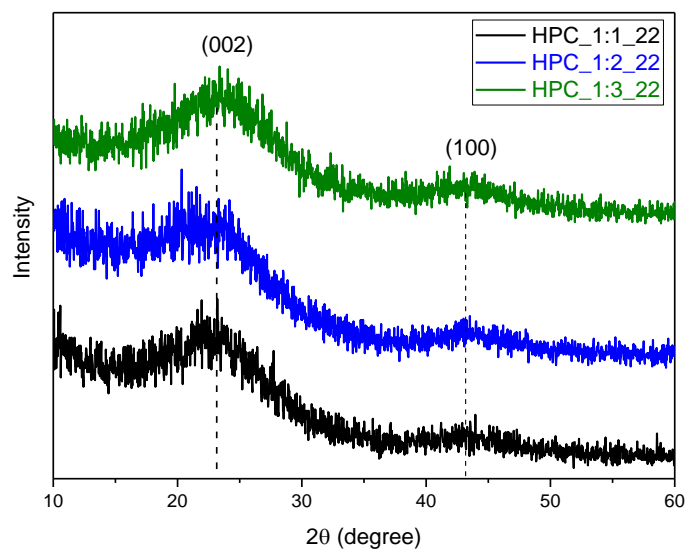


Σχήμα Γ.4.13: Διαγράμματα DTA των υλικών HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22 σε συνθήκες αέρα.

Στα γραφήματα DTA των τριών υλικών εμφανίζονται οι εξώθερμες αντιδράσεις καύσης της ανθρακικής δομής. Για το HPC\_1:1\_22 η αποσύνθεση κορυφώνεται στους 521° C, η ίδια εξώθερμη αντίδραση για το HPC\_1:2\_22 λαμβάνει χώρα στους 541° C και τέλος, η καύση της ανθρακικής δομής του HPC\_1:3\_22 εμφανίζεται ως μία έντονα εξώθερμη αντίδραση στους 461° C.

Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Στο Σχήμα Γ.4.14 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μεγάλες γωνίες ( $2\theta=10-60^\circ$ ) των ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων, που κατασκευάστηκαν με σκληρό εκμαγείο τα κολλοειδή πυριτικά νανοσωματίδια μεγέθους 22 nm.



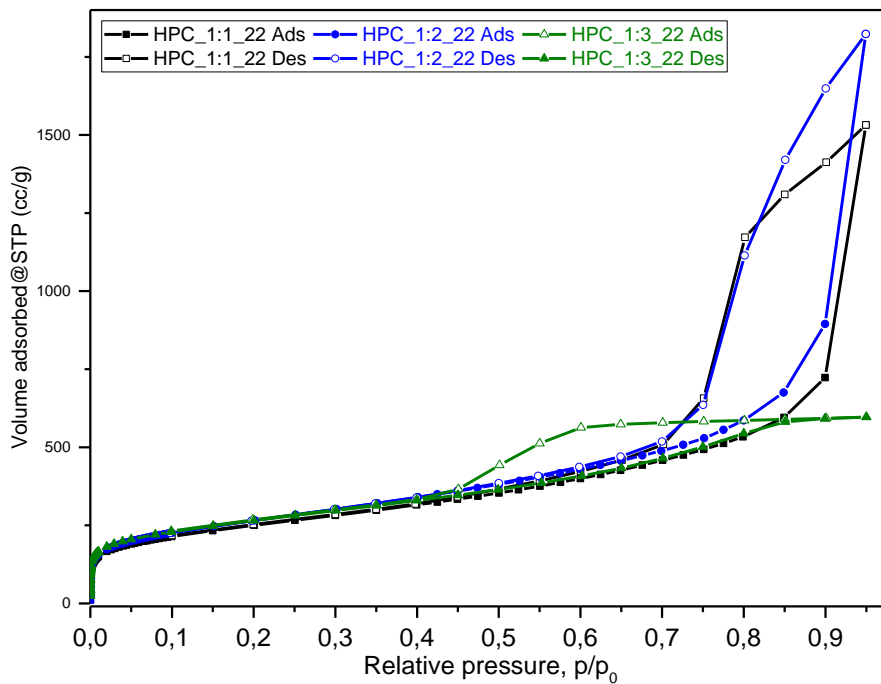
Σχήμα Γ.4.14: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υλικών HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22.

Τα υλικά HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22 εμφανίζουν κορυφές σε γωνίες  $2\theta=23^\circ$  και  $2\theta=43^\circ$  από την ανάκλαση των ακτίνων-Χ στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (002) και (100) του ανθρακικού πορώδους δικτύου. Η ένταση και το εύρος των κορυφών μαρτυρούν το χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας της δομής. Επίσης, αξιοσημείωτη είναι η ομοιότητα που επικρατεί μεταξύ των ακτινογραφημάτων των τριών υλικών που παράχθηκαν με βάση το μεγαλύτερο πυριτικό εκμαγείο παρά τις αλλαγές στην αναλογία σακχαρόζης:εκμαγείου.

Ποροσιμετρία  $N_2$

Οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου των υλικών HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22, που καταγράφηκαν στην θερμοκρασία των  $T=77\text{ K}$ , παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα Γ.4.15.





Σχήμα Γ.4.15: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22.

Οι ισόθερμες καμπύλες των τριών υλικών ανήκουν στις καμπύλες τύπου IV, καθώς εμφανίζουν βρόχο υστέρησης τύπου H2, εξαιτίας του φαινομένου τριχοειδούς συμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα και στα τρία υλικά με διαφορετικά όμως χαρακτηριστικά σε κάθε περίπτωση.

Από την ισόθερμη προσρόφηση αζώτου στο υλικό HPC\_1:1\_22, σε πολύ μικρές σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0-0.02$  πραγματοποιείται μονοατομική κάλυψη στην επιφάνεια των μικροπόρων της δομής. Ο βρόχος υστέρησης εμφανίζεται μεταξύ σχετικών πιέσεων 0.45 και 0.95, ενώ η σχεδόν κάθετη αύξηση της καμπύλης ισόθερμης προσρόφησης όσο η τιμή της σχετικής πίεσης τείνει στο 1 φανερώνει την παρουσία μακροπορώδους δικτύου στο υλικό. Από τα δεδομένα της καμπύλης ισόθερμης προσρόφησης, η ειδική επιφάνεια του υλικού HPC\_1:1\_22 υπολογίστηκε μέσω της ευθείας BET ίση με  $S_{BET}=897 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ακόμα, ο συνολικός όγκος πόρων του υλικού HPC\_1:1\_22 υπολογίστηκε ίσος με  $V_{total}=2.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους είναι ίσος με  $V_{meso}=2.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Παρόμοια συμπεριφορά με το υλικό HPC\_1:1\_22 στην ισόθερμη προσρόφηση και εκρόφηση αζώτου παρουσιάζει και το υλικό HPC\_1:2\_22. Πιο συγκεκριμένα, μονοατομική πλήρωση των μικροπόρων λαμβάνει χώρα σε σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0-$

0.02, η τριχοειδής συμπύκνωση εξαιτίας της πολυστρωματικής κάλυψης των μεσοπόρων πραγματοποιείται μεταξύ των σχετικών πιέσεων 0.45 και 0.95, ενώ παρατηρείται μεγάλη αύξηση του προσροφημένου όγκου στις υψηλότερες πιέσεις από την προσρόφηση αζώτου στους μακροπόρους. Η ειδική επιφάνεια του υλικού HPC\_1:2\_22 υπολογίστηκε ίση με  $S_{BET}=951 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος πόρων ίσος με  $V_{total}=2.82 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους είναι ίσος με  $V_{meso}=2.61 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

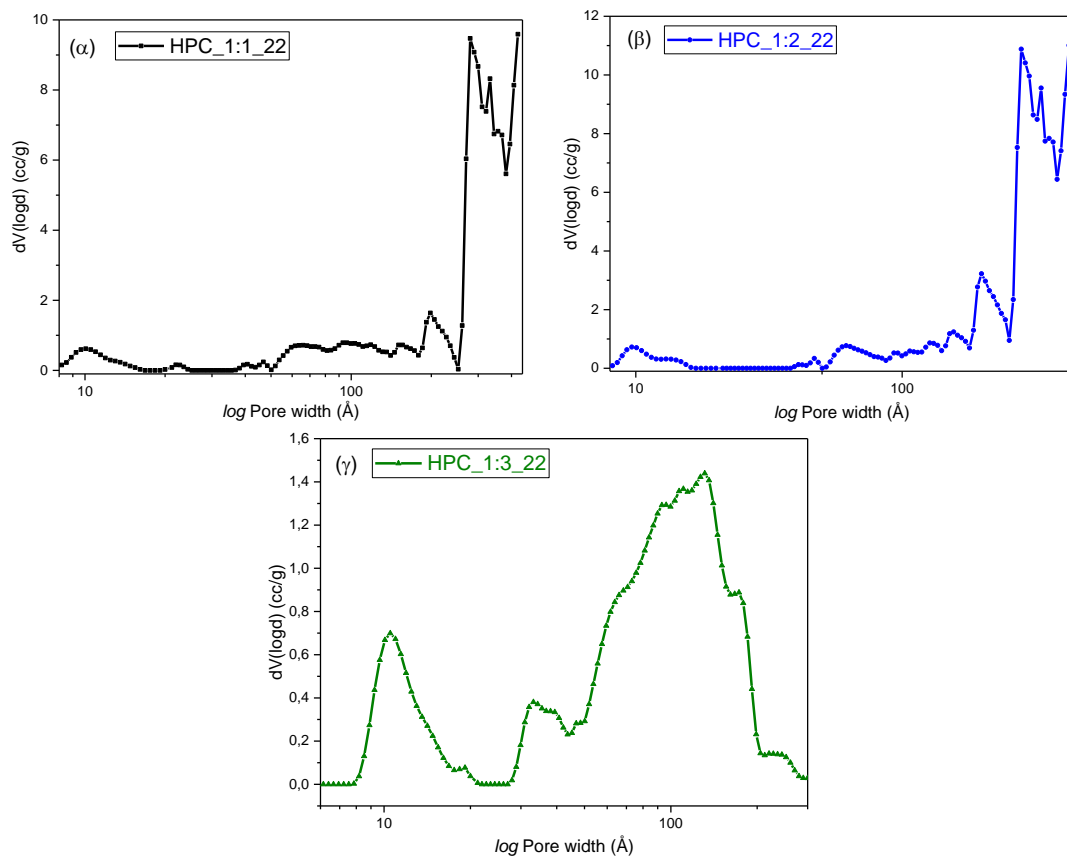
Το υλικό HPC\_1:3\_22, επίσης, παρουσιάζει προσρόφηση αζώτου σε σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0-0.02$  από το μικροπορώδες δίκτυο του υλικού, όμως διαφέρει αρκετά από τα προηγούμενα δύο υλικά στην αλληλεπίδραση των μεσοπόρων με το προσροφόμενο-εκροφόμενο άζωτο. Ο βρόχος υστέρησης, που σχηματίζεται σε σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0.4-0.9$ , έχει διαφορετική μορφή που παραπέμπει σε διαφορετικό σχήμα μεσοπόρων. Ακόμα, δεν υπάρχει ένδειξη παρουσίας μακροπόρων από προσρόφηση σε υψηλές σχετικές πιέσεις. Από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν με βάση την καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης προέκυψαν ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού HPC\_1:3\_22 υπολογίστηκε ίση με  $S_{BET}=945 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος πόρων ίσος με  $V_{total}=0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους είναι ίσος με  $V_{meso}=0.81 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Πίνακας 11. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22.

Όνομα υλικού	$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	TPV (cc/g)	$V_{micro} (\text{cc}/\text{g})$	$V_{meso} (\text{cc}/\text{g})$
HPC_1:1_22	897	2.37	0.28	2.09
HPC_1:2_22	951	2.82	0.21	2.61
HPC_1:3_22	945	0.93	0.12	0.81

#### Κατανομή μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution, PSD)

Η κατανομή μεγέθους πόρων των υλικών HPC\_1:1\_22, HPC\_1:2\_22 και HPC\_1:3\_22 μελετήθηκε με την εφαρμογή του μοντέλου QSDFT στην καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης του καθενός. Τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.16.



Σχήμα Γ.4.16: Κατανομή μεγέθους πόρων QSDFT για τα υλικά (α) HPC\_1:1\_22, (β) HPC\_1:2\_22 και (γ) HPC\_1:3\_22.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα, το πυριτικό εκμαγείο μεγέθους 22 nm αποδίδει σχεδόν ίδιο μέγεθος πόρων στους ιεραρχημένους πορώδης άνθρακες των αναλογιών 1:1 και 1:2. Η κατανομή του μεσοπορώδους για αυτές τις αναλογίες συμπεριλαμβάνει, επίσης, σχεδόν όλο το εύρος της μέσο-κλίμακας σε μικρό ποσοστό ενώ ταυτόχρονα μικρή κατανομή εμφανίζεται και στο μέγεθος των μικροπόρων. Αντιθέτως, στο υλικό HPC\_1:3\_22 η κατανομή των μεσοπόρων είναι πιο στενή και κυμαίνεται σε πολύ μικρότερα μεγέθη, και ταυτόχρονα, εντοπίζεται και η παρουσία των μικροπόρων.

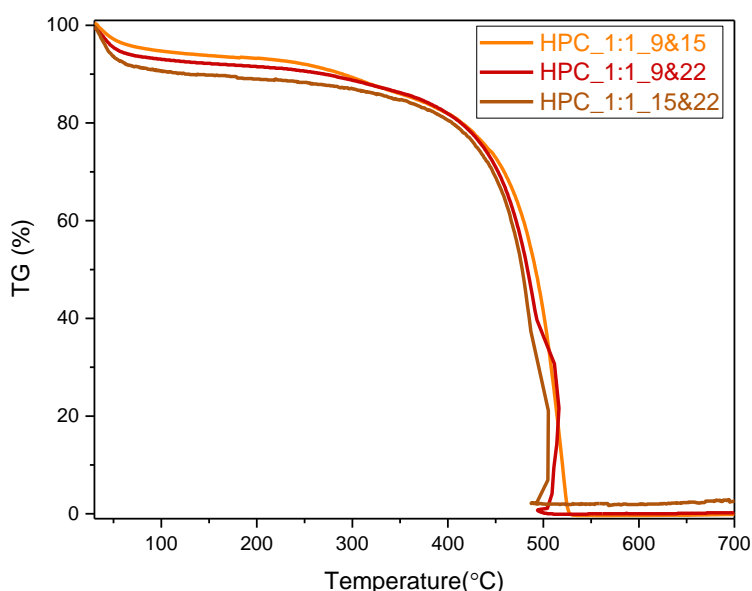
## 2. Δύο πυριτικά εκμαγεία

### Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Η θερμική μελέτη των υλικών HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22, που παρασκευάστηκαν από δύο μεγέθη πυριτικών εκμαγείων και σε ισόποση κατά βάρος αναλογία σακχαρόζης:εκμαγείων, πραγματοποιήθηκε υπό ροή ατμοσφαιρικού αέρα και τα αποτελέσματα της θερμοβαρυσμτρικής ανάλυσης και της διαφορικής

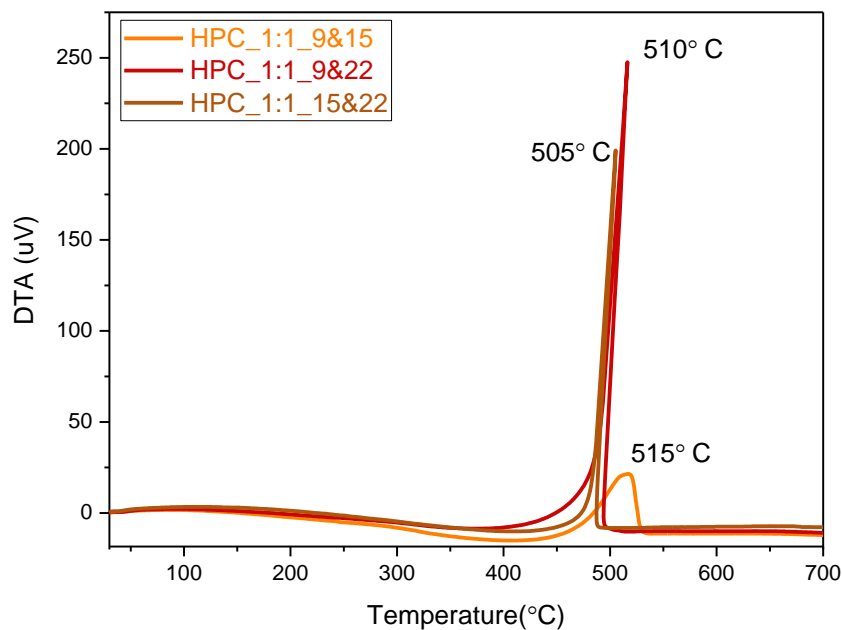
θερμικής ανάλυσης παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.17 και στο Σχήμα Γ.4.18, αντίστοιχα.

Τα διαγράμματα θερμοβαρυντικής ανάλυσης του σχήματος Γ.4.17, από την θερμοκρασία των 30° C έως τους ~100° C, τα τρία υλικά HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22 παρουσιάζουν απώλεια βάρους 7%, 8% και 10% κ.β., αντίστοιχα, εξαιτίας της απομάκρυνσης προσροφημένης υγρασίας και διαλύτη (νερό). Σε υψηλή θερμοκρασία, παρατηρείται κατακόρυφη μείωση του βάρους των υλικών που αποδίδεται στην πλήρη αποσύνθεση του ανθρακικού σκελετού κάθε δομής. Για το υλικό HPC\_1:1\_9&15 η απώλεια βάρους από την καύση της ανθρακικής δομής υπολογίζεται ίση με 93% κ.β., για το υλικό HPC\_1:1\_9&22 92% κ.β. και για το υλικό HPC\_1:1\_15&22 είναι 87% κ.β..



Σχήμα Γ.4.17: Διαγράμματα ανάλυσης TG% των υλικών HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22 σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα.

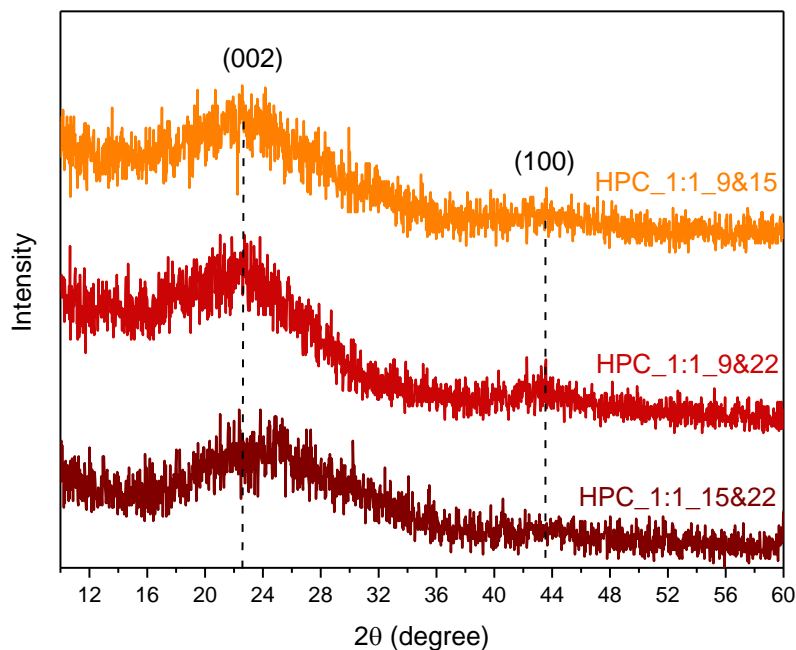
Από τα θερμογραφήματα DTA για τα υλικά HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22 προσδιορίζονται οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η αποσύνθεσή τους. Το υλικό HPC\_1:1\_9&15 εμφανίζει μία ευρεία εξώθερμη κορυφή, μικρής έντασης στους 515° C. Επίσης, στα υλικά HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22 η καύση της ανθρακικής πορώδους δομής αποτυπώνεται στα διαγράμματα τους με έντονες εξώθερμες αντιδράσεις στους 510° C και 505° C, αντίστοιχα.



Σχήμα Γ.4.18: Διαγράμματα ανάλυσης DT των υλικών HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22 σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα.

*Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)*

Τα διαγράμματα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων-Χ των υλικών HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22 παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.19.

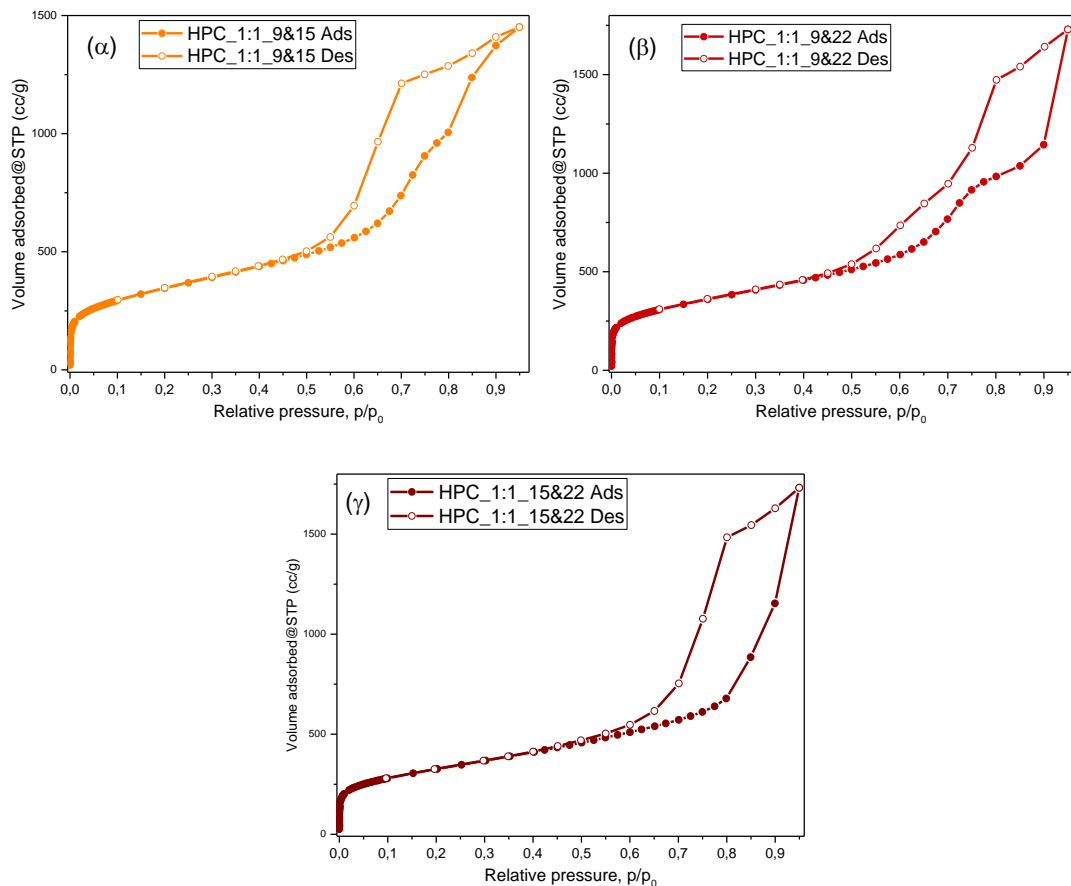


Σχήμα Γ.4.19: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υλικών HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22.

Τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών συνάδουν με δομές άμορφου άνθρακα, καθώς οι κορυφές που εμφανίζονται σε γωνίες  $2\theta=23^\circ$  και  $43^\circ$  από ανακλάσεις των επιπέδων (002) και (100) είναι ιδιαίτερα ασθενείς και ευρείες. Ωστόσο, συγκρίνοντας τα τρία ακτινογραφήματα μεταξύ τους διαπιστώνεται πως για το υλικό HPC\_1:1\_15&22 η ανάκλαση των επιπέδων (002) μετατοπίζεται προς μεγαλύτερη γωνία ( $2\theta=25^\circ$ ). Συμπεραίνεται, έτσι, πως η δομή του τελευταίου υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας από τα άλλα δύο.

#### *Ποροσιμετρία N<sub>2</sub>*

Οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου ( $T=77\text{ K}$ ) των υλικών HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22, που κατασκευάστηκαν με δύο μεγέθη πυριτικού εκμαγείου, παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.20. Οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης των τριών υλικών εμφανίζουν υψηλό προσροφημένο όγκο αζώτου σε μικρές σχετικές πιέσεις  $p/p_0=0-0.2$ , όπου λαμβάνει χώρα η μονοατομική προσρόφηση του αερίου στους μικροπόρους των ιεραρχημένων δομών. Και στα τρία υλικά, παρατηρείται ο σχηματισμός βρόχου υστέρησης τύπου H<sub>2</sub>, στις ίδιες τιμές σχετικών πιέσεων ( $p/p_0 = 0.45-0.95$ ), εξαιτίας του φαινομένου τριχοειδούς συμπίκνωσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης N<sub>2</sub> των υλικών HPC\_1:1\_9&15 (Σχήμα Γ.4.20, α) και HPC\_1:1\_9&22 (Σχήμα Γ.4.20, β), διότι σε σχετική πίεση  $p/p_0=0.77$  σχηματίζεται ένα σκαλοπάτι, που αποδίδεται στην πολυστρωματική κάλυψη διαφορετικών μεσοπόρων. Επιπλέον, κοινό χαρακτηριστικό και των τριών υλικών είναι οι αυξανόμενοι προσροφόμενοι όγκοι στις υψηλότερες τιμές σχετικών πιέσεων που προδίδουν την παρουσία μακροπόρων.



Σχήμα Γ.4.20: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22.

Από την ανάλυση των καμπυλών ισόθερμης προσρόφησης  $N_2$  των υλικών, υπολογίζονται οι τιμές ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων που συνοψίζονται στον Πίνακα 12. Για το υλικό HPC\_1:1\_9&15, η  $S_{BET}=1236 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος των πόρων ίσος με  $V_{total}=2.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους προέκυψε ίσος με  $V_{meso}=1.96 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Μεγάλες ομοιότητες εμφανίζει με το τελευταίο υλικό και το HPC\_1:1\_9&22 καθώς τα ίδια μεγέθη προέκυψαν ως εξής: ειδική επιφάνεια  $S_{BET}=1293 \text{ m}^2/\text{g}$ , συνολικός όγκος πόρων  $V_{total}=2.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ , όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$  και όγκος μεσοπόρων με  $V_{meso}=2.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Τέλος, η ειδική επιφάνεια του υλικού HPC\_1:1\_15&22 υπολογίστηκε ίση με  $S_{BET}=1165 \text{ m}^2/\text{g}$ , ενώ όσων αφορά στους όγκους των πόρων ο συνολικός όγκος  $V_{total}$  βρέθηκε  $2.68 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}=0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$  και ο όγκος του μεσοπορώδους ίσος με  $V_{meso}$  υπολογίστηκε  $2.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

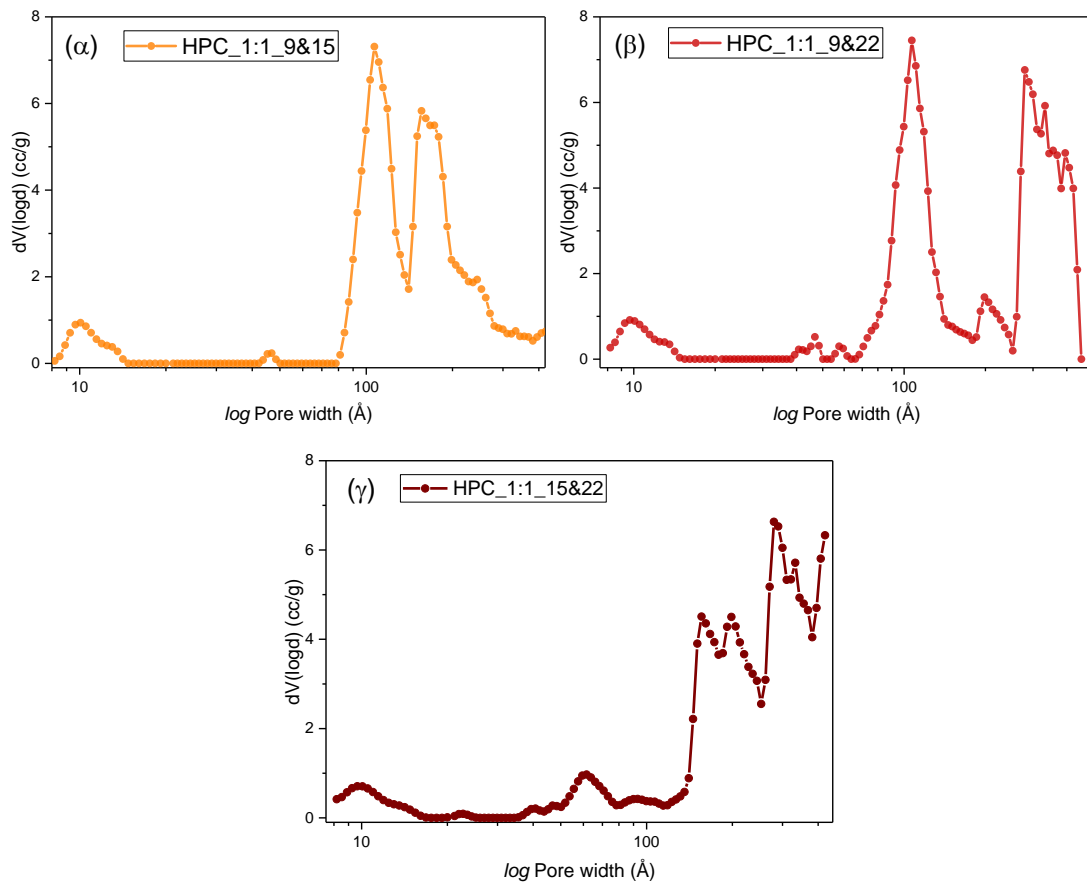
Πίνακας 12. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου για τα υλικά HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22.

Όνομα υλικού	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	TPV (cc/g)	$V_{micro}$ (cc/g)	$V_{meso}$ (cc/g)
HPC_1:1_9&15	1236	2.24	0.28	1.96
HPC_1:1_9&22	1293	2.67	0.29	2.38
HPC_1:1_15&22	1165	2.68	0.18	2.50

*Κατανομή μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution, PSD)*

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων στα υλικά HPC\_1:1\_9&15, HPC\_1:1\_9&22 και HPC\_1:1\_15&22 εφαρμόστηκε το μοντέλο QSDFT στις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου. Τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων που παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.21 διακρίνεται τόσο η περίπλοκη μεσοπορώδης δομή όσο και η παρουσία μικροπορώδους. Αναλυτικότερα, στο υλικό HPC\_1:1\_9&15 (Σχήμα Γ.4.21, α) διακρίνονται δύο μεγέθη μεσοπόρων με στενή κατανομή, μεγέθους 11 και 17 nm και μικροπόροι της τάξεως του 1 nm. Παρόμοια είναι η κατανομή και το υλικό HPC\_1:1\_9&22 (Σχήμα Γ.4.21, β), με τα μεγέθη του ιεραρχημένου μεσοπορώδους σε αυτή την περίπτωση να είναι 11 και 28 nm. Η αύξηση του μεγέθους και των δύο εκμαγείων στην περίπτωση του υλικού HPC\_1:1\_15&22 (Σχήμα Γ.4.21, γ) οδηγεί στον σχηματισμό μίας πιο ευρείας κατανομής μεσοπορώδους, στην οποία όμως, δεν παύουν να κυριαρχούν τα μεγέθη πόρων που αντιστοιχούν στα πυριτικά εκμαγεία.



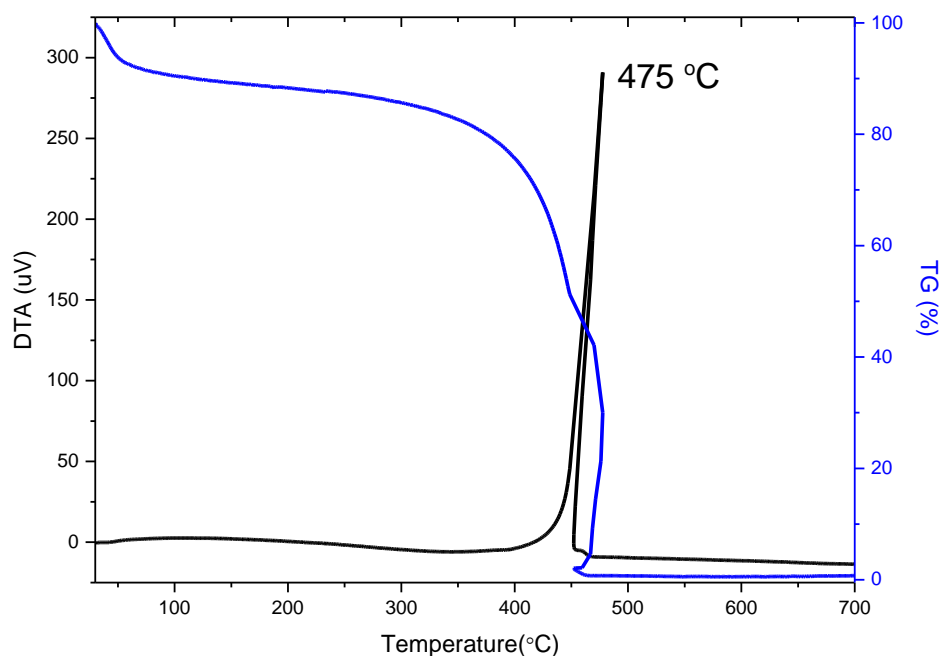


Σχήμα Γ.4.21: Κατανομή μεγέθους πόρων QSDFT για τα υλικά (α) HPC\_1:1\_9&15, (β) HPC\_1:1\_9&22 και (γ) HPC\_1:1\_15&22.

### 3. Τρία πυριτικά εκμαγεία (HPC\_1:1\_9&15&22)

Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Στο Σχήμα Γ.4.22 παρουσιάζονται τα διαγράμματα από την θερμική μελέτη του υλικού HPC\_1:1\_9&15&22 που λαμβάνει χώρα σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα.



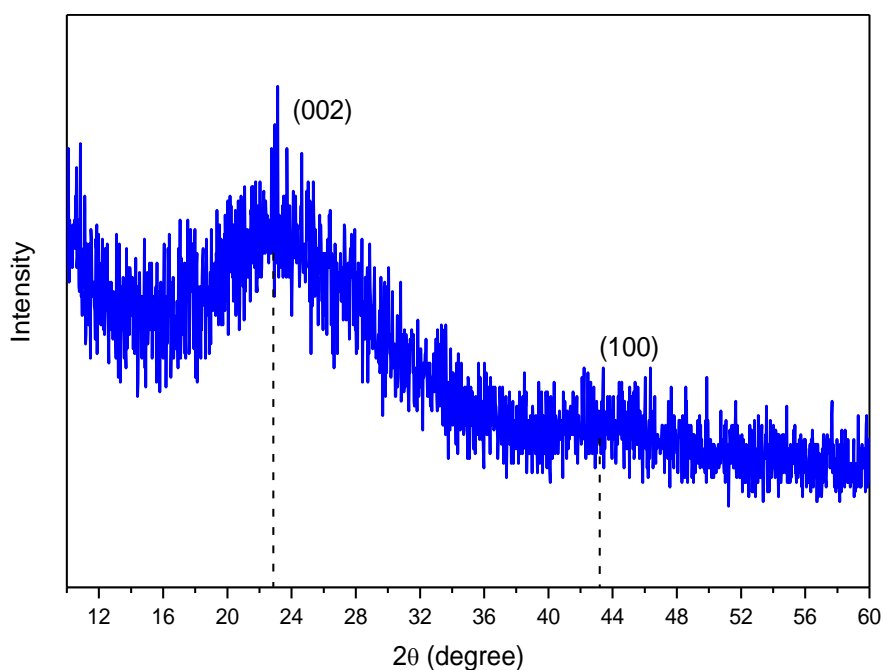
Σχήμα Γ.4.22: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DT και TG%) για το υλικό HPC\_1:1\_9&15&22.

Το διάγραμμα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) (Σχήμα Γ.4.22, μπλε χρώμα) του υλικού εμφανίζει δύο στάδια απώλειας βάρους από το υλικό. Η πρώτη απώλεια, που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $T=25-100^{\circ}\text{C}$ ), οφείλεται στην απομάκρυνση περιβαλλοντικής υγρασίας και διαλύτη (νερό) από τους πόρους του και αντιστοιχεί σε ποσοστό 10% κ.β.. Η δεύτερη απώλεια βάρους, που καταγράφεται από την ανάλυση TG, λαμβάνει χώρα σε εύρος υψηλών θερμοκρασιών και αντιστοιχεί στην απώλεια του 89% κ.β. από την δομή του ιεραρχημένα πορώδους υλικού. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίας παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, το ανθρακικό πορώδες δίκτυο καταστρέφεται μέσω καύσης.

Το διάγραμμα DTA (Σχήμα Γ.4.22, μαύρο χρώμα) του υλικού καταδεικνύει πως η θερμοκρασία, που λαμβάνει χώρα η πλήρης αποσύνθεση του υλικού HPC\_1:1\_9&15&22, είναι οι  $T=475^{\circ}\text{C}$  όπου εμφανίζεται η έντονη κορυφή λόγω της εξώθερμη αντίδραση της καύσης.

#### Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του υλικού HPC\_1:1\_9&15&22 παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ.4.23.



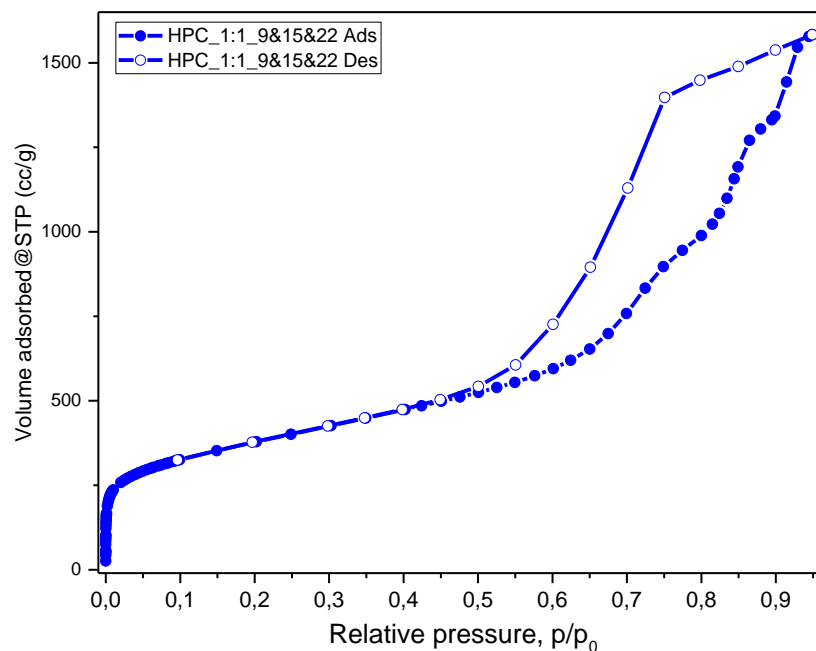
Σχήμα Γ.4.23: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του υλικού HPC\_1:1\_9&15&22.

Οι θέσεις ( $2\theta=23^\circ$  και  $43^\circ$ ), το εύρος και η ένταση των κορυφών στο ακτινογράφημα από τις ανακλάσεις των επιπέδων (002) και (100) του άνθρακα προδίδουν την άμορφη δομή του ιεραρχημένα πορώδους υλικού, όπως έχει παρατηρηθεί και για τα προηγούμενα υλικά της συγκεκριμένης μελέτης.

#### Ποροσιμετρία $N_2$

Οι καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου του υλικού HPC\_1:1\_9&15&22, που καταγράφηκαν στην θερμοκρασία των  $T=77$  K, παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4.24.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης του υλικού ανήκουν στις ισόθερμες τύπου IV. Ο βρόχος υστέρησης σχηματίζεται μεταξύ των τιμών σχετικών πιέσεων ( $p/p_0$ ) 0.45 και 0.95, ενώ ακόμα από την καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης διακρίνεται σε μικρές σχετικές πιέσεις ( $p/p_0=0-0.2$ ) υψηλός όγκος αζώτου από την μονοατομική προσρόφηση του αερίου στους μικροπόρους των ιεραρχημένων δομών.



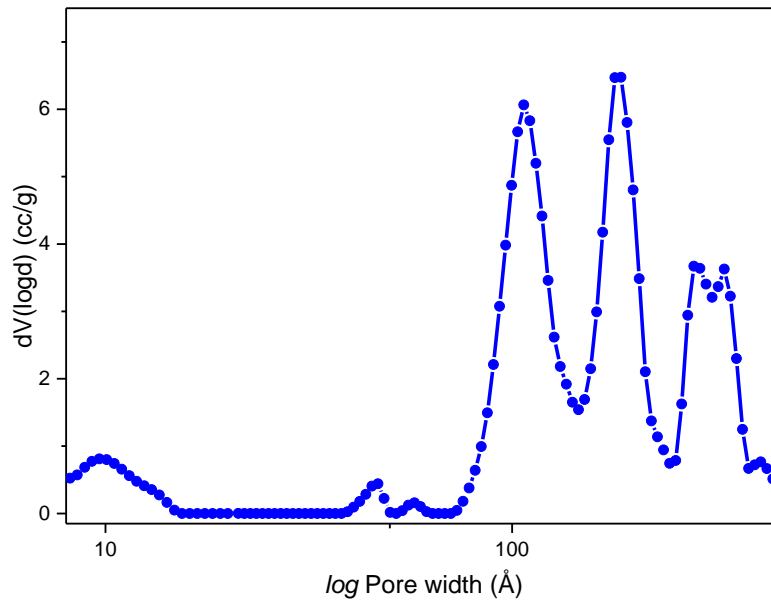
Σχήμα Γ.4.24: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου από το υλικό HPC\_1:1\_9&15&22.

Η χρήση των τριών πυριτικών εκμαγείων διαφορετικών διαμέτρων για την κατασκευή της πορώδους δομής επιδρά χαρακτηριστικά στην ιεράρχηση των μεσοπόρων, όπως προκύπτει από την μορφή της καμπύλης ισόθερμης προσρόφησης. Αναλυτικότερα, κατά την διάρκεια του φαινομένου της τριχοειδούς συμπύκνωσης ( $p/p_0=0.45-0.95$ ) παρατηρείται δύο φορές αλλαγή στην κλίση της προσρόφησης (για  $p/p_0=0.75-0.86$ ), που έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμός δύο σκαλοπατιών στην καμπύλη. Το φαινόμενο αυτό αποτυπώνει παραστατικά την ιεραρχημένη δομή των πόρων στην μεσο-κλίμακα.

Τέλος, από τους υπολογισμούς για τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού HPC\_1:1\_9&15&22 προκύπτει ότι η ειδική επιφάνεια  $S_{BET}$  ισούται με  $1350 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο συνολικός όγκος των πόρων ίσος με  $V_{total}=2.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ο όγκος μικροπόρων  $V_{micro}$  είναι ίσος με  $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$  ενώ ο όγκος του μεσοπορώδους  $V_{meso}=2.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### Κατανομή μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution, PSD)

Για την μελέτη της κατανομής μεγέθους των πόρων του υλικού HPC\_1:1\_9&15&22 εφαρμόστηκε το μοντέλο QSDFT στην ισόθερμη προσρόφησης αζώτου. Το διάγραμμα της κατανομής μεγέθους παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ.4.25.



Σχήμα Γ.4.25: Κατανομή μεγέθους πόρων QSDFT για το υλικό HPC\_1:1\_9&15&22.

Στο διάγραμμα κατανομής, διακρίνεται η ιεράρχηση στο μέγεθος των μεσοπόρων. Οι ιεραρχημένοι μεσοπόροι έχουν μέγεθος 11, 18 και 30 nm και βρίσκονται σε μεγάλη συμφωνία με τα μεγέθη των πυριτικών εκμαγείων (9, 15 και 22 nm). Επιπλέον, παρατηρείται μικρή κατανομή μεγέθους μικροπόρων ~1 nm.

## Ε. Συμπεράσματα και προοπτικές

Συνοψίζοντας, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν νέες μέθοδοι σύνθεσης και επιφανειακής τροποποίησης νανοϋλικών και υβριδικών υπερδομών από διαφορετικές ομάδες νανοϋλικών. Τα υλικά, που αναπτύχθηκαν, εξετάστηκαν με εύρος τεχνικών χαρακτηρισμού για τον προσδιορισμό των δομικών και φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Υβριδικές νανοδομές με βάση υδρόφιλα νανοσωματίδια του σιδήρου για βιοϊατρικές εφαρμογές

Στην πρώτη θεματική ενότητα, οργανόφιλα νανοσωματίδια αποτελούμενα από υπερπαραμαγνητικούς πυρήνες οξειδίου του σιδήρου και επικαλυμμένα επιφανειακά με ολεϋλαμίνη (o-SPIONs) παράχθηκαν μέσω θερμολυτικής μεθόδου. Σε αυτή τη μέθοδο, η ολεϋλαμίνη διαδραμάτισε τριπλό ρόλο ως διαλύτης, επιφανειοδραστική ένωση και αναγωγικός παράγοντας με αποτέλεσμα η συνθετική πορεία να είναι ιδιαίτερα απλή, εύχρηστη και μειωμένου κόστους. Επιπλέον, η μέθοδος οδήγησε στο σχηματισμό πολύ μικρών σφαιρικών σωματιδίων (διάμετρος < 4 nm) με εξαιρετικά μικρή κατανομή μεγέθους, όπως διαπιστώθηκε από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X και τις εικόνες TEM.

Τα o-SPIONs μετατράπηκαν σε υδρόφιλα μέσω μίας καινοτόμου και ανατρεπτικής μεθόδου επιφανειακής τροποποίησης. Τα h-SPIONs παράχθηκαν όταν τα επιφανειακά μόρια της ολεϋλαμίνης των o-SPIONs «ψαλιδίστηκαν» στο διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα και στη θέση της οργανικής αλυσίδας, που απομακρύνθηκε, σχηματίστηκαν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (καρβόξυ- και υδρόξυλ- ομάδες), όπως διαπιστώθηκε μέσω της φυσικοχημικής ανάλυσης του υλικού (FT-IR και XPS). Η εφαρμογή της επιφανειακής τροποποίησης άφησε ανεπηρέαστη την ανόργανη δομή του πυρήνα των νανοσωματιδίων, καθώς από το ακτινογράφημα XRD, τα φάσματα <sup>57</sup>Fe Mössbauer και την εικόνα TEM αποδεικνύεται ότι το σχήμα και το μέγεθος των h-SPIONs είναι όμοια με αυτά των αρχικών νανοσωματιδίων. Ακόμα, μέσω της επιφανειακής τροποποίησης των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου επιτεύχθηκε αύξηση της χημικής δραστηριότητας, της διασποράς τους σε κοινούς διαλύτες και κυρίως στο νερό, όπου παρουσιάζουν και καλή σταθερότητα (διασπορά 1,8 mg/ml σταθερή για περισσότερο από 3 μέρες). Αξιοσημείωτη, επίσης, είναι και η παρατήρηση μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer όσο και της εικόνας TEM ότι τα h-SPIONs παρουσίασαν μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των πυρήνων, καθώς φαίνεται ότι οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου φορτίζονται με αποτέλεσμα να δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων. Επιπλέον, μελετήθηκε η βιολογική δράση των h-SPIONs σε μία σειρά από κυτταρικές καλλιέργειες. Διαπιστώθηκε πως η δράση τους διαφέρει

σημαντικά ανάλογα με τον τύπο κυττάρου που εφαρμόζονται. Πιο συγκεκριμένα, τα h-SPIONs επιδρούν δραστικότερα εναντίον καρκινικών κυττάρων σε σύγκριση με τα φυσιολογικά κύτταρα.

Στη συνέχεια, τα h-SPIONs χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή υβριδικών νανοδομών με επιφανειακή δέσμευση μικρού ποσοστού βορονικού οξέος (3APBA). Η δημιουργία των υβριδικών h-SPIONs/3APBA επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπίας FT-IR και XPS. Η δράση των υβριδικών νανοσωματιδίων ως προς την ικανότητα δέσμευσης γλυκόζης μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας. Διαπιστώθηκε ότι το ακινητοποιημένο 3APBA έχει την ικανότητα δέσμευσης μικρής ποσότητας γλυκόζης από διάλυμα.

Το εξαιρετικά μικρό μέγεθος σε συνδυασμό με τη στενή κατανομή, η υδροφιλικότητα, ο υπερπαραμαγνητικός χαρακτήρας, η χημική δραστικότητα, η επιλεκτική βιολογική δράση εναντίον καρκινικών κυττάρων και η ικανότητα σχηματισμού υβριδικών δομών με μόρια βιολογικού ενδιαφέροντος (φάρμακα, ένζυμα, κ.ά.) των h-SPIONs τα καθιστούν υποσχόμενους νανοφορείς για την ανάπτυξη καινοτόμων εφαρμογών στον τομέα της νανοϊατρικής και ειδικότερα στην βελτιστοποίηση των θεραπευτικών εφαρμογών κατά του καρκίνου. Τέλος, αξίζει να τονιστεί η καθολικότητα της μεθόδου επιφανειακής τροποποίησης, που εισάγεται στην παρούσα διατριβή εφαρμοσμένη σε νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου, και θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε κολλοειδή δομή που φέρει επιφανειακά μόρια ολεϋλαμίνης.

Υβριδικοί νανοβιοκαταλύτες με βάση ενεργοποιημένες νανοδομές άνθρακα  
Η ανάπτυξη των νανοβιοκαταλυτών πραγματοποιήθηκε μέσω σύνθεσης υβριδικών υπερδομών νανοϋλικών άνθρακα/λυσοζύμης. Αρχικά, οι νανοδίσκοι, οι νανοσωλήνες και το γραφένιο, που επιλέχθηκαν ως υποστρώματα για την ακινητοποίηση της λυσοζύμης λόγω των διαφορετικών μορφολογικών χαρακτηριστικών τους, τροποποιήθηκαν επιφανειακά μέσω της αντίδρασης 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης με τις ίδιες συνθήκες. Η τροποποίηση οδήγησε στην ομοιοπολική πρόσδεση οργανικού υλιδίου με τερματικές υδροξυλομάδες (-OH) στην επιφάνεια των νανοϋλικών και ταυτοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας και θερμικής ανάλυσης. Το μεγαλύτερο ποσοστό τροποποίησης παρατηρείται στους νανοδίσκους, έπειτα στους νανοσωλήνες και το μικρότερο ποσοστό στο γραφένιο. Φυσικά η μορφολογία και η παρουσία ατελειών, που εμφανίζουν οι αρχικές νανοδομές στο αρωματικό πλέγμα, έχουν καθοριστικό ρόλο στο βαθμό της τροποποίησης.



Στη συνέχεια, ακινητοποιήθηκε επιτυχώς με ομοιοπολικό τρόπο η λυσοζύμη στα τρία νανοϋλικά άνθρακα τροποποιημένα με ομάδες -OH. Ως ενεργοποιητής των ομάδων -OH χρησιμοποιήθηκε το καρβονυλδιμιδαζόλιο (CDI). Αναφορικά με την απόδοση % της ακινητοποίησης του ενζύμου δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στα τρία υλικά, και το ποσοστό κυμαινόταν περίπου στο 40%. Αντίθετα, σχετικά με την καταλυτική δραστικότητα του ενζύμου παρατηρήθηκε ότι η λυσοζύμη εμφάνισε υψηλότερη δραστικότητα όταν ακινητοποιήθηκε σε μονοδιάστατης γεωμετρίας υλικά. Ενδιαφέροντα ήταν και τα αποτελέσματα σχετικά με την σταθερότητα και την επαναχρησιμοποίηση των νανοβιοκαταλυτών που αναπτύχθηκαν. Σε αυτή την περίπτωση, υψηλότερη σταθερότητα και ικανότητα επαναχρησιμοποίησης εμφάνισε η λυσοζύμη όταν ακινητοποιήθηκε σε δισδιάστατης γεωμετρίας υλικά. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι η γεωμετρία και η μορφολογία των νανοϋλικών παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην δραστικότητα όσο και στην σταθερότητα της λυσοζύμης.

Σύμφωνα με αυτά τα ευρήματα, τα τροποποιημένα νανοϋλικά άνθρακα δύνανται να λειτουργήσουν ως υποστρώματα ακινητοποίησης ενζύμων για βελτιστοποίηση της δράσης τους και με ελεγχόμενο τρόπο βάση της μορφολογίας το νανοϋλικού. Οι υπερδομές νανοϋλικών άνθρακα/ενζύμων θα μπορούσαν να καλύψουν μεγάλο εύρος εφαρμογών με βιοϊατρικό ενδιαφέρον, καθώς οι συνδυασμοί που μπορούν να σχηματιστούν είναι ανεξάντλητοι.

Υβριδική εντεθειμένη δομή γραφενίου με νιτρικά ιόντα υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Μία νέα υβριδική δομή ενισχυμένου γραφενίου μελετήθηκε στη τρίτη υποενότητα της Διδακτορικής Διατριβής. Η επιτυχής ανάπτυξη αυτού του υλικού βασίστηκε στη μέθοδο ένθεσης νιτρικών ανιόντων μέσω νιτρικού οξέος σε απλό γραφίτη. Από τις τεχνικές χαρακτηρισμού διαπιστώθηκε ότι το τελικό, θερμικά σταθεροποιημένο υλικό GN-120 αποτελείται από μικροκρυσταλλικά πακέτα γραφενικών φύλλων υψηλής αρωματικότητας, στα οποία διατηρείται μικρό ποσοστό νιτρικών ομάδων. Ως εκ τούτου, γίνεται αντιληπτό ότι η παρεμβολή των νιτρικών ιόντων έχει την ικανότητα να αποφυλλοποιήσει σε μεγάλο βαθμό τα φύλλα του γραφίτη χωρίς να αναπτυχθούν αλληλεπιδράσεις οποιασδήποτε μορφής ή άλλες αλλοιώσεις στο αρωματικό δίκτυο και η αποφυλλοποιημένη δομή παραμένει και μετά την απομάκρυνση της περίσσειας νιτρικών ιόντων. Το τελικό υλικό κατέδειξε εξαιρετική ηλεκτρική συμπεριφορά ως αγωγός με αύξηση τριών τάξεων μεγέθους της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σύγκριση

με τον απλό γραφίτη. Επιπροσθέτως, η απλότητα της συνθετικής μεθόδου κάνει αυτό το υλικό ακόμα πιο ανταγωνιστικό σε σχέση με τα υπόλοιπα ενισχυμένα γραφενικά υλικά που συνήθως απαιτούν περίπλοκες και χρονοβόρες πειραματικές διαδικασίες. Το τελικό υλικό παρουσιάζει σημαντικές προοπτικές για χρήση σε εφαρμογές όπως πυκνωτές, φωτοβολταϊκά και άλλες τεχνολογικές μικροσυσκευές, όπου η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και το χαμηλό κόστος είναι προαπαιτούμενα.

Πορώδη υλικά άνθρακα με ιεραρχημένο πορώδες δίκτυο  
Η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός πορωδών υλικών άνθρακα με τρισδιάστατο, ιεραρχημένο δίκτυο πόρων (HPCs) απασχόλησε τη διατριβή στη τελευταία θεματική ενότητα. Η τροποποίηση γνωστής συνθετικής πορείας εφαρμόστηκε επιτυχώς και τα πορώδη νανοδομημένα υλικά αναπτύχθηκαν από σακχαρόζη σε διαφορετικές αναλογίες και συνδυασμούς εκμαγείων.

Στην περίπτωση των HPCs, που παράχθηκαν από ένα μόνο μέγεθος σκληρού εκμαγείου, παρατηρήθηκε ότι η αναλογία 1:1 είναι αυτή που απέδωσε στο βέλτιστο το μέγεθος του εκμαγείου στους πόρους του υλικού και επιπλέον, δημιούργησε τις μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες και όγκους μεσοπορώδους όταν το εκμαγείο είχε μέγεθος 9 ή 15 nm. Το πυριτικό εκμαγείο με μέγεθος 22 nm είχε παρόμοια αποτελέσματα όταν χρησιμοποιήθηκε σε αναλογία 1:1 και 1:2 ενώ στην αναλογία 1:3 μειώθηκε σημαντικά η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων. Η αναλογία 1:3 για τα εκμαγεία με μέγεθος 9 και 15 nm απέδωσε μικροπορώδη υλικά. Παρατηρήθηκε, λοιπόν, μερική ή πλήρης κατάρρευση του μεσοπορώδους δικτύου των HPCs για την αναλογία 1:3.

Με τη χρήση περισσότερων από ένα μεγέθη πυριτικών εκμαγείων στην αναλογία 1:1, τα αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου και την κατανομή πόρων καταδεικνύουν την ανάπτυξη ιεράρχησης στο μεσοπορώδες δίκτυο των HPCs και μέγεθος πόρων αντίστοιχο του μεγέθους των εκμαγείων. Το φαινόμενο επιβεβαιώθηκε και από το υλικό HPC που παράχθηκε με χρήση τριπλού εκμαγείου. Ακόμα, οι τιμές των πορωδών χαρακτηριστικών τους κυμάνθηκαν στα ίδια υψηλά επίπεδα. Επομένως, η μέθοδος κρίνεται ιδανική για την ανάπτυξη ιεραρχημένα πορωδών υλικών με διαφορετικά και ελεγχόμενα μεγέθη πόρων, υψηλή ειδική επιφάνεια και μεγάλους όγκους πόρων.

Τα ιεραρχημένα πορώδη υλικά άνθρακα που παράχθηκαν σε αυτή την ενότητα εμφανίζουν χαρακτηριστικά τα οποία χρησιμεύουν σε εφαρμογές διαχωρισμού ουσιών, κατάλυσης, προσρόφησης και αποθήκευσης, κ.ά. Τέλος, από τα αποτελέσματα αυτής της ενότητας, η μέθοδος προτείνεται να εφαρμοστεί και με χρήση μικρότερων πυριτικών κολλοειδών εκμαγείων, ειδικότερα στην αναλογίες 1:1 και σε συνδυασμό με άλλα μεγέθη εκμαγείων, με σκοπό τη δημιουργία ακόμα μικρότερων μεσοπόρων ή/και μικροπορώδους δικτύου.

## Βιβλιογραφία

- 1 Feynman, R. P. *Resonance* **16**, 890, (2011).
- 2 A, A. 76 (2011).
- 3 Hulla, J. E., Sahu, S. C. & Hayes, A. W. *Human & Experimental Toxicology* **34**, 1318, (2015).
- 4 Simos, Y. V. *et al. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* **16**, 62, (2021).
- 5 Pabbati, R., Kondakindi, V. R. & Shaik, F. in *Nanotechnology for Advances in Medical Microbiology* (eds Naga Raju Maddela, Sagnik Chakraborty, & Ram Prasad) 51 (Springer Singapore, 2021).
- 6 Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M. & Rizzolio, F. *Molecules (Basel, Switzerland)* **25**, 112, (2019).
- 7 Abrica-González, P., Zamora-Justo, J. A., Chavez-Sandoval, B. E., Vázquez-Martínez, G. R. & Balderas-López, J. A. *International Journal of Thermophysics* **39**, 93, (2018).
- 8 Teleanu, D. M., Chircov, C., Grumezescu, A. M. & Teleanu, R. I. *Nanomaterials (Basel)* **9**, 96, (2019).
- 9 Poh, T. Y. *et al. Particle and Fibre Toxicology* **15**, 46, (2018).
- 10 Zielonka, A. & Klimek-Ochab, M. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **8**, 043001, (2017).
- 11 Li, X., Zhu, J. & Wei, B. *Chemical Society Reviews* **45**, 3145, (2016).
- 12 Saveleva, M. S. *et al. Frontiers in Chemistry* **7**, (2019).
- 13 Kickelbick, G.
- 14 Kumar, N. & Sinha Ray, S. in *Processing of Polymer-based Nanocomposites: Introduction* (ed Suprakas Sinha Ray) 15 (Springer International Publishing, 2018).
- 15 Zhou, S. *et al. Nanoscale* **9**, 16375, (2017).
- 16 Görlich, S. *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, 31088, (2020).
- 17 Wang, R. *et al. ACS Applied Materials and Interfaces* **9**, 32745, (2017).
- 18 Muralikrishna, S. *et al. New Journal of Chemistry* **41**, 12854, (2017).
- 19 Pang, H., Li, B., Zhao, Q., Lai, W. Y. & Huang, W. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 4840, (2016).
- 20 Wang, L. *et al. Chemical Communications* **51**, 15039, (2015).
- 21 Zur Borg, L., Domanski, A. L., Berger, R. & Zentel, R. *Macromolecular Chemistry and Physics* **214**, 975, (2013).
- 22 Liu, J., Zhuang, J., Shi, W. & Wang, X. *Chemistry of Materials* **33**, 7100, (2021).
- 23 Liu, J. *et al. Journal of the American Chemical Society* **142**, 17557, (2020).
- 24 Yu, Y. *et al. Applied Catalysis B: Environmental* **268**, (2020).
- 25 Chen, S. *et al. Advanced Materials* **32**, (2020).
- 26 Qi, J., Chen, M., Zhang, W. & Cao, R. *ChemCatChem* **11**, 5969, (2019).
- 27 Song, L. *et al. ChemSusChem* **11**, 1179, (2018).
- 28 Unsal, H., Kalaycioglu, G. D., Aydogan, N. & Karakuscu, N. *ChemistrySelect* **4**, 10276, (2019).
- 29 Hu, X. & Liu, S. *Dalton Transactions* **44**, 3904, (2015).
- 30 Deng, L., Liu, L., Zhu, C., Li, D. & Dong, S. *Chemical Communications* **49**, 2503, (2013).
- 31 Lee, K. S., Woo, M. H., Kim, H. S., Lee, E. Y. & Lee, I. S. *Chemical Communications*, 3780, (2009).
- 32 Kwak, M. & Herrmann, A. *Angewandte Chemie - International Edition* **49**, 8574, (2010).
- 33 Kharisov, B. I. *et al. RSC Advances* **4**, 45354, (2014).
- 34 Akbarzadeh, A., Samiei, M. & Davaran, S. *Nanoscale Research Letters* **7**, 144, (2012).
- 35 Santhosh, P. B. & Ulrih, N. P. *Cancer Letters* **336**, 8, (2013).
- 36 Sun, S.-N. *et al. Chinese Physics B* **23**, 037503, (2014).
- 37 Kuchma, E. A., Kubrin, S. P. & Soldatov, A. V. *Biomedicines* **6**, (2018).

- 38 Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C. & Kim, W.-S. *Science and Technology of Advanced Materials* **16**, 023501, (2015).
- 39 Akbari, A. *et al. Nano-Structures & Nano-Objects* **14**, 19, (2018).
- 40 Huber, D. L. *Small* **1**, 482, (2005).
- 41 Farhanian, D., De Crescenzo, G. & Tavares, J. R. *Scientific Reports* **8**, 12223, (2018).
- 42 Byrappa, K. & Adschiri, T. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**, 117, (2007).
- 43 Zhu, M. & Diao, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 18923, (2011).
- 44 Hufschmid, R. *et al. Nanoscale* **7**, 11142, (2015).
- 45 Faraji, M., Yamini, Y. & Rezaee, M. *Journal of the Iranian Chemical Society* **7**, 1, (2010).
- 46 Tadić, M. *et al. Journal of Alloys and Compounds* **525**, 28, (2012).
- 47 Hachani, R. *et al. Nanoscale* **8**, 3278, (2016).
- 48 Aivazoglou, E., Metaxa, E. & Hristoforou, E. *AIP Advances* **8**, 048201, (2017).
- 49 Assis, M. B. d. S., Werneck, I. H. S. R., de Moraes, G. N., Semaan, F. S. & Pacheco Pereira, R. *Materials Research Express* **6**, 045064, (2019).
- 50 Tischendorf, R. *et al. Journal of Aerosol Science* **154**, 105722, (2021).
- 51 Vali, H. *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101**, 16121, (2004).
- 52 Chauhan, S. & Upadhyay, L. S. B. *Nanotechnology for Environmental Engineering* **4**, 8, (2019).
- 53 Massart, R. *IEEE Transactions on Magnetics* **17**, 1247, (1981).
- 54 Mourdikoudis, S. & Liz-Marzán, L. M. *Chemistry of Materials* **25**, 1465, (2013).
- 55 Tzitzios, V. *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8**, 3117, (2008).
- 56 Ashraf, N. *et al. Critical Reviews in Microbiology* **45**, 278, (2019).
- 57 Wu, W., Xiao, X., Zhang, S., Ren, F. & Jiang, C. *Nanoscale research letters* **6**, 533, (2011).
- 58 Sharafi, Z., Bakhshi, B., Javidi, J. & Adrangi, S. *Iran J Pharm Res* **17**, 386, (2018).
- 59 Fei, H. *et al. Nano Research* **7**, 502, (2014).
- 60 Anushree, C., Kalyani, S. & Philip, J. *Journal of Nanofluids* **6**, 1, (2017).
- 61 Walker, J. M. & Zaleski, J. M. *Nanoscale* **8**, 1535, (2016).
- 62 Laurent, S. *et al. Chemical Reviews* **108**, 2064, (2008).
- 63 Choi, K.-H. *et al. The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 3212, (2011).
- 64 Hola, K., Markova, Z., Zoppellaro, G., Tucek, J. & Zboril, R. *Biotechnol Adv* **33**, 1162, (2015).
- 65 Javed, R. *et al. Journal of Nanobiotechnology* **18**, 172, (2020).
- 66 Li, Z. *et al. Advanced Functional Materials* **22**, 2387, (2012).
- 67 Wan, J., Cai, W., Meng, X. & Liu, E. *Chemical Communications*, 5004, (2007).
- 68 Ling, M. M., Wang, K. Y. & Chung, T.-S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**, 5869, (2010).
- 69 Hui, C. *et al. The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11336, (2008).
- 70 Wang, Z. *et al. Chemical Engineering Journal* **235**, 231, (2014).
- 71 Dave, S. R. & Gao, X. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* **1**, 583, (2009).
- 72 Jun, Y.-w. *et al. Journal of the American Chemical Society* **127**, 5732, (2005).
- 73 Nagesha, D. K. *et al. Journal of Applied Physics* **105**, 07B317, (2009).
- 74 Korpany, K. V., Habib, F., Murugesu, M. & Blum, A. S. *Materials Chemistry and Physics* **138**, 29, (2013).
- 75 Araújo-Neto, R. P. *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **364**, 72, (2014).
- 76 Pellegrino, T. *et al. Nano Letters* **4**, 703, (2004).
- 77 Lu, Y., Yin, Y., Mayers, B. T. & Xia, Y. *Nano Letters* **2**, 183, (2002).
- 78 Lee, J. *et al. Small* **4**, 143, (2008).
- 79 Cui, X. *et al. Biomaterials* **35**, 5840, (2014).
- 80 Anik, M. I. *et al. Nano Select n/a*, (2021).

- 81 Yigit, M. V., Moore, A. & Medarova, Z. *Pharmaceutical research* **29**, 1180, (2012).
- 82 Veisoh, O., Gunn, J. W. & Zhang, M. *Advanced Drug Delivery Reviews* **62**, 284, (2010).
- 83 Massimiliano, M., Davide, B., Emanuela, B., Jessica de, A. R. & Fabio, V. *Current Medicinal Chemistry* **25**, 540, (2018).
- 84 Hola, K., Markova, Z., Zoppellaro, G., Tucek, J. & Zboril, R. *Biotechnology Advances* **33**, 1162, (2015).
- 85 Luo, S. *et al. Front Cell Neurosci* **14**, 21, (2020).
- 86 Cheng, K. K. *et al. Biomaterials* **44**, 155, (2015).
- 87 Zhou, L., He, B. & Huang, J. *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 8678, (2013).
- 88 Verma, C., Quraishi, M. A., Ebenso, E. E. & Hussain, C. M. *Nano Select* **2**, 2237, (2021).
- 89 Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. *Nature* **318**, 162, (1985).
- 90 Martín, N. *Chemical Communications*, 2093, (2006).
- 91 Baker, S. N. & Baker, G. A. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 6726, (2010).
- 92 Sciortino, A., Cannizzo, A. & Messina, F. *C* **4**, (2018).
- 93 Xu, X. *et al. Journal of the American Chemical Society* **126**, 12736, (2004).
- 94 Sun, Y.-P. *et al. Journal of the American Chemical Society* **128**, 7756, (2006).
- 95 Zhou, J. *et al. Journal of the American Chemical Society* **129**, 744, (2007).
- 96 Zhao, Q.-L. *et al. Chemical Communications*, 5116, (2008).
- 97 Zhu, H. *et al. Chemical Communications*, 5118, (2009).
- 98 Bourlinos, A. B. *et al. Chemistry of Materials* **20**, 4539, (2008).
- 99 Tian, L. *et al. Chemistry of Materials* **21**, 2803, (2009).
- 100 Li, H. *et al. Carbon* **49**, 605, (2011).
- 101 Yang, S.-T. *et al. Journal of the American Chemical Society* **131**, 11308, (2009).
- 102 Yang, S.-T. *et al. The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 18110, (2009).
- 103 Chen, B. *et al. Nanoscale* **5**, 1967, (2013).
- 104 Qu, D. *et al. Nanoscale* **5**, 12272, (2013).
- 105 Song, Y., Shi, W., Chen, W., Li, X. & Ma, H. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 12568, (2012).
- 106 Wang, F., Chen, Y.-h., Liu, C.-y. & Ma, D.-g. *Chemical Communications* **47**, 3502, (2011).
- 107 Guo, X., Wang, C.-F., Yu, Z.-Y., Chen, L. & Chen, S. *Chemical Communications* **48**, 2692, (2012).
- 108 Zhou, L., Lin, Y., Huang, Z., Ren, J. & Qu, X. *Chemical Communications* **48**, 1147, (2012).
- 109 Garberg, T. *et al. Carbon* **46**, 1535, (2008).
- 110 Moo, J. G. S. & Pumera, M. *RSC Advances* **2**, 1565, (2012).
- 111 Osváth, Z. *et al. Thin Solid Films* **565**, 111, (2014).
- 112 Gupta, S. & Saxena, A. *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 1127, (2009).
- 113 Hernandez, Y. R. *et al. Scripta Materialia* **58**, 69, (2008).
- 114 Černák, J. *et al. Physical Review B* **87**, 014434, (2013).
- 115 Iijima, S. *Nature* **354**, 56, (1991).
- 116 Prasek, J. *et al. Journal of Materials Chemistry* **21**, 15872, (2011).
- 117 Bianco, A., Kostarelos, K. & Prato, M. *Current Opinion in Chemical Biology* **9**, 674, (2005).
- 118 Abdalla, S., Al-Marzouki, F., Al-Ghamdi, A. A. & Abdel-Daiem, A. *Nanoscale Research Letters* **10**, 358, (2015).
- 119 Valcárcel, M., Simonet, B. M., Cárdenas, S. & Suárez, B. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382**, 1783, (2005).
- 120 Novoselov, K. S. *et al. Science* **306**, 666, (2004).
- 121 Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109, (2009).
- 122 Lee, C., Wei, X., Kysar Jeffrey, W. & Hone, J. *Science* **321**, 385, (2008).

- 123 Balandin, A. A. *et al. Nano Letters* **8**, 902, (2008).
- 124 Nair, R. R. *et al. Science* **320**, 1308, (2008).
- 125 Aïssa, B., Memon, N. K., Ali, A. & Khraisheh, M. K. *Frontiers in Materials* **2**, (2015).
- 126 Carvalho, A. F., Kulyk, B., Fernandes, A. J. S., Fortunato, E. & Costa, F. M. *Advanced Materials* **34**, 2101326, (2022).
- 127 Banerjee, A. N. *Interface Focus* **8**, 20170056, (2018).
- 128 Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S., Basu, S. & Mishra, M. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **8**, 123, (2018).
- 129 Georgakilas, V. *et al. Chemical Reviews* **112**, 6156, (2012).
- 130 Chen, D., Feng, H. & Li, J. *Chemical Reviews* **112**, 6027, (2012).
- 131 Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V. & Prato, M. *Chemistry – A European Journal* **9**, 4000, (2003).
- 132 Georgakilas, V. *et al. Chemical Communications* **46**, 1766, (2010).
- 133 Quintana, M. *et al. ACS Nano* **4**, 3527, (2010).
- 134 Fuzellier, H., Melin, J. & Herold, A. *Materials Science and Engineering* **31**, 91, (1977).
- 135 Wessbecher Skaf, D. & Edwards, J. K. *Synthetic Metals* **46**, 137, (1992).
- 136 Avdeev, V. V., Tverezovskaya, O. A., Sorokina, N. E., Monyakina, L. A. & Nikol'skaya, I. V. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **340**, 131, (2000).
- 137 Avdeev, V. V., Tverezovskaya, O. A. & Sorokina, N. E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **340**, 137, (2000).
- 138 Spyrou, K. *et al. Carbon* **61**, 313, (2013).
- 139 Saidaminov, M. I. *et al. Carbon* **59**, 337, (2013).
- 140 Sing, K. S. W. in *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. 62 (eds F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, & K. K. Unger) 1 (Elsevier, 1991).
- 141 Bardestani, R., Patience, G. S. & Kaliaguine, S. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **97**, 2781, (2019).
- 142 Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M. & Janků, J. *Open Chemistry* **5**, 385, (2007).
- 143 Lee, J., Kim, J. & Hyeon, T. *Advanced Materials* **18**, 2073, (2006).
- 144 Díez, N., Sevilla, M. & Fuertes, A. B. *Carbon* **178**, 451, (2021).
- 145 Klepel, O., Danneberg, N., Dräger, M., Erlitz, M. & Taubert, M. *Materials (Basel)* **9**, 214, (2016).
- 146 Chuenchom, L., Kraehnert, R. & Smarsly, B. M. *Soft Matter* **8**, 10801, (2012).
- 147 Borchardt, L., Oschatz, M. & Kaskel, S. *Materials Horizons* **1**, 157, (2014).
- 148 Ding, C. *et al. Nano-Micro Letters* **12**, 63, (2020).
- 149 Liang, C., Li, Z. & Dai, S. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 3696, (2008).
- 150 Schwarz, J. A., Contescu, C. I. & Putyera, K. *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Vol. 5 (CRC press, 2004).
- 151 Zhang, Y. *et al. Journal of Materials Science* **52**, 11201, (2017).
- 152 Li, J. *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **32**, 25758, (2021).
- 153 Esmanski, A. & Ozin, G. A. *Advanced Functional Materials* **19**, 1999, (2009).
- 154 Chen, L.-H., Li, Y. & Su, B.-L. *National Science Review* **7**, 1626, (2020).
- 155 Fu, R.-w. *et al. New Carbon Materials* **26**, 171, (2011).
- 156 Benzigar, M. R. *et al. Chemical Society Reviews* **47**, 2680, (2018).
- 157 Estevez, L. *et al. Energy & Environmental Science* **6**, 1785, (2013).
- 158 Chai, G. S., Shin, I. S. & Yu, J. S. *Advanced Materials* **16**, 2057, (2004).
- 159 Liang, Y. *et al. Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 8852, (2011).
- 160 Górká, J. & Jaroniec, M. *Carbon* **49**, 154, (2011).
- 161 Zhou, X.-L., Zhang, H., Shao, L.-M., Lü, F. & He, P.-J. *Waste and Biomass Valorization* **12**, 1699, (2021).

- 162 Chen, W., Zhang, H., Huang, Y. & Wang, W. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 4773, (2010).
- 163 Wang, L. *et al. Chemistry of Materials* **19**, 2894, (2007).
- 164 Lv, Z. *et al. ACS Applied Energy Materials* **2**, 8767, (2019).
- 165 Hirschfeld, T. & Chase, B. *Applied Spectroscopy* **40**, 133, (1986).
- 166 Bubert, H., Rivière, J. C. & Werner, W. S. M. in *Surface and Thin Film Analysis* 7 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).
- 167 Watts, J. F. & Wolstenholme, J. in *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (John Wiley & Sons, Ltd, 2005).
- 168 Mendoza, S. M. *Exploiting molecular machines on surfaces* Doctoral Thesis thesis, University of Groningen, (2007).
- 169 Holman, R. W. *Journal of Chemical Education* **72**, A151, (1995).
- 170 Pavlidis, I. V., Tsoufis, T., Enotiadis, A., Gournis, D. & Stamatis, H. *Advanced Engineering Materials* **12**, B179, (2010).
- 171 Anastas, P. T., Rodriguez, A., de Winter, T. M., Coish, P. & Zimmerman, J. B. *Green Chemistry Letters and Reviews* **14**, 302, (2021).
- 172 Xu, R., Si, Y., Li, F. & Zhang, B. *Environmental science and pollution research international* **22**, 3838, (2015).
- 173 Hearn, M. T. *Methods in enzymology* **135**, 102, (1987).
- 174 Horn, D. W., Tracy, K., Easley, C. J. & Davis, V. A. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 10341, (2012).
- 175 Estevez, L. *et al. ACS Nano* **11**, 11047, (2017).
- 176 Tsoufis, h. *et al. Journal of Nanoparticle Research* **15**, 1, (2013).
- 177 Kronmüller, H. P. S. S. P. *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*. (John Wiley & Sons, 2007).
- 178 Da Costa, G. M., De Grave, E., Bowen, L. H., Vandenberghe, R. E. & De Barker, P. M. A. *Clays and Clay Minerals* **42**, 628, (1994).
- 179 Gotić, M. & Musić, S. *Journal of Molecular Structure* **834-836**, 445, (2007).
- 180 Hwang, S. W., Umar, A., Dar, G. N., Kim, S. H. & Badran, R. I. *Sensor Letters* **12**, 97, (2014).
- 181 Fereshteh, Z., Salavati-Niasari, M., Saberyan, K., Hosseinpour-Mashkani, S. M. & Tavakoli, F. *Journal of Cluster Science* **23**, 577, (2012).
- 182 Xu, Z., Shen, C., Hou, Y., Gao, H. & Sun, S. *Chemistry of Materials* **21**, 1778, (2009).
- 183 Seyhan, M. *et al. Nanotechnol Sci Appl* **10**, 69, (2017).
- 184 Tzitzios, V. K. *et al. J Nanosci Nanotechnol* **7**, 2753, (2007).
- 185 Belessi, V. *et al. Chemistry of Materials* **20**, 3298, (2008).
- 186 Bell, G. *et al. European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2386, (2017).
- 187 Suttiponpanit, K. *et al. Nanoscale Res Lett* **6**, 27, (2010).
- 188 Cho, E. J. *et al. Mol Pharm* **10**, 2093, (2013).
- 189 Gyergyek, S., Makovec, D. & Drogenik, M. *J Colloid Interface Sci* **354**, 498, (2011).
- 190 Cheng, R., Meng, F., Deng, C., Klok, H. A. & Zhong, Z. *Biomaterials* **34**, 3647, (2013).
- 191 Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S. & Sen, T. *Adv Drug Deliv Rev* **63**, 24, (2011).
- 192 Vega-Chacón, J., Arbeláez, M. I. A., Jorge, J. H., Marques, R. F. C. & Jafelicci, M. *Materials Science and Engineering: C* **77**, 366, (2017).
- 193 Malvindi, M. A. *et al. PLOS ONE* **9**, e85835, (2014).
- 194 Gaspar, A. S., Santos, P. H. C., Borges, O., Costa, B. F. O. & Durães, L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **134**, 273, (2019).
- 195 Jacob, J. A., Salmani, J. M. M. & Chen, B. *Nanotechnology Reviews* **5**, 481, (2016).
- 196 Snezhkina, A. V. *et al. Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2019**, 6175804, (2019).



- 197 Feng, Q. *et al. Scientific Reports* **8**, 2082, (2018).
- 198 Rafieepour, A. *et al. Toxicology and Industrial Health* **35**, 703, (2019).
- 199 Le, W., Chen, B., Cui, Z., Liu, Z. & Shi, D. *Biophysics Reports* **5**, 10, (2019).
- 200 Zhao, J. & Stenzel, M. H. *Polymer Chemistry* **9**, 259, (2018).
- 201 Manzanares, D. & Ceña, V. *Pharmaceutics* **12**, (2020).
- 202 Liu, Q. *et al. Journal of Biomedical Nanotechnology* **15**, 1801, (2019).
- 203 Bohmer, N. & Jordan, A. *Beilstein J Nanotechnol* **6**, 167, (2015).
- 204 Das, R. K. & Mohapatra, S. *Journal of Materials Chemistry B* **5**, 2190, (2017).
- 205 Lin, Z. *et al. RSC Advances* **2**, 5062, (2012).
- 206 Cheng, T., Li, H., Ma, Y., Liu, X. & Zhang, H. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **407**, 3525, (2015).
- 207 Melavanki, R., Kusanur, R., Sadasivuni, K. K., Singh, D. & Patil, N. R. *Heliyon* **6**, e05081, (2020).
- 208 Zdrojek, M., Gebicki, W., Jastrzebski, C., Melin, T. & Huczko, A. *Solid State Phenomena* **99-100**, 265, (2004).
- 209 Borzooeian, Z., Taslim, M. E., Borzooeian, G., Ghasemi, O. & Aminlari, M. *RSC Advances* **7**, 48692, (2017).
- 210 Noor, M. M., Goswami, J. & Davis, V. A. *ACS Omega* **5**, 2254, (2020).
- 211 Ivnitski, D. *et al. Small* **4**, 357, (2008).
- 212 Puentes-Camacho, D. *et al. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **8**, 045011, (2017).
- 213 Wang, J. *et al. Journal of Colloid and Interface Science* **503**, 131, (2017).
- 214 Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A. R. & Lakzian, A. *Applied Clay Science* **80-81**, 305, (2013).
- 215 Hu, G., Wang, N., O'Hare, D. & Davis, J. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 2257, (2007).
- 216 Dahal, A., Addou, R., Coy-Diaz, H., Lallo, J. & Batzill, M. *APL Materials* **1**, 042107, (2013).
- 217 Mehta, A. N. *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29**, 5239, (2018).
- 218 Bao, W. *et al. Ionics* **25**, 3859, (2019).
- 219 Osadchii, D. Y., Olivos-Suarez, A. I., Bavykina, A. V. & Gascon, J. *Langmuir* **33**, 14278, (2017).
- 220 Sole, C., Drewett, N. E. & Hardwick, L. J. *Faraday Discussions* **172**, 223, (2014).
- 221 Wang, S., Wang, C. & Ji, X. *RSC Advances* **7**, 52252, (2017).
- 222 Ferrari, A. C. *et al. Physical Review Letters* **97**, 187401, (2006).
- 223 Tuinstra, F. & Koenig, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **53**, 1126, (1970).
- 224 Pisana, S. *et al. Nature Materials* **6**, 198, (2007).
- 225 Das, A. *et al. Nature Nanotechnology* **3**, 210, (2008).
- 226 Yan, J., Zhang, Y., Kim, P. & Pinczuk, A. *Physical Review Letters* **98**, 166802, (2007).
- 227 Madito, M. J. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 37014, (2021).
- 228 Chen, C. F. *et al. Nature* **471**, 617, (2011).
- 229 Madito, M. J. *ACS Appl Mater Interfaces* **13**, 37014, (2021).
- 230 Yan, J., Henriksen, E. A., Kim, P. & Pinczuk, A. *Physical Review Letters* **101**, 136804, (2008).
- 231 Saito, R. *et al. New Journal of Physics* **5**, 157, (2003).
- 232 Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Physics Reports* **473**, 51, (2009).
- 233 Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R. & Pöschl, U. *Carbon* **43**, 1731, (2005).
- 234 Mori, F., Kubouchi, M. & Arao, Y. *Journal of Materials Science* **53**, 12807, (2018).

- 235 Kim, S.-G., 박옥경, Lee, J. H. & 구분철. *Carbon letters* **14**, 247, (2013).
- 236 Torche, A., Mauri, F., Charlier, J.-C. & Calandra, M. *Physical Review Materials* **1**, 041001, (2017).
- 237 Cançado, L. G., Reina, A., Kong, J. & Dresselhaus, M. S. *Physical Review B* **77**, 245408, (2008).
- 238 Cançado, L. G. *et al.* *Physical Review B* **66**, 035415, (2002).
- 239 Cançado, L. G. *et al.* *Carbon* **46**, 272, (2008).
- 240 Rozada, R., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. *Nano Research* **6**, 216, (2013).
- 241 Zhao, W., Tan, P. H., Liu, J. & Ferrari, A. C. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 5941, (2011).
- 242 Thyveetil, M.-A., Coveney, P. V., Greenwell, H. C. & Suter, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 12485, (2008).
- 243 Gournis, D. *et al.* *Journal of the American Chemical Society* **128**, 6154, (2006).
- 244 Georgakilas, V., Koutsioukis, A., Petr, M., Tucek, J. & Zboril, R. *Nanoscale* **8**, 11413, (2016).
- 245 Kasry, A., Kuroda, M. A., Martyna, G. J., Tulevski, G. S. & Bol, A. A. *ACS Nano* **4**, 3839, (2010).

#### Δημοσιεύσεις

1. Simos, Y. V.; Spyrou, K.; Patila, M.; **Karouta, N.**; Stamatis, H.; Gournis, D.; Dounousi, E.; Peschos, D. Trends of nanotechnology in type 2 diabetes mellitus treatment. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* 2021, 16, 62-76.
2. Nanaki, S.G.; Spyrou, K.; Bekiari, C.; Veneti, P.; Baroud, T.N.; **Karouta, N.**; Grivas, I.; Papadopoulos, G.C.; Gournis, D.; Bikiaris, D.N. Hierarchical Porous Carbon—PLLA and PLGA Hybrid Nanoparticles for Intranasal Delivery of Galantamine for Alzheimer’s Disease Therapy. *Pharmaceutics* 2020, 12, 227.
3. 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, 18100-18107.
4. Vrettos, K.; **Karouta, N.**; Loginos, P.; Donthula, S.; Gournis, D.; Georgakilas, V. The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels. *Frontiers in Materials* 2018, 5.
5. **Karouta, N.**, Simos. V. Y., Basina, G., Spyrou, K., Subrati, M., Chatzikonstantinou, A., Hammami, A. M., Tzitzios, V., Alhassan, M. S., Wahedi, A. Y., Douvalis, P. A., Hadjipanayis, C. G., Tsamis, K., Dounousi, Markopoulos, S. G., Bellou, S., Peschos, D., Sideratou, Z., Stamatis, H., Gournis, D., and Giannelis, P. E., Using a ‘haircut’ approach to produce highly hydrophilic derivatives of magnetic nanoparticles for biomedical applications. **(Under submission)**
6. Subrati, M., **Karouta, N.**; Spyrou, K.; Feraco, G.; Rudolf, P.; Lazanas, A.; Prodromidis, M.; Gournis, D., Graphite Nitrate: New Insights on an Old Graphite Intercalation Compound. **(Under submission)**

#### Συνέδρια

1. Πανελλήνιο συνέδριο Φυσιολογίας, 15-16 Απριλίου, 2022, Αθήνα, Ελλάδα.
2. NanoMed Europe, September 7-9, 2021, ψηφιακή εκδήλωση.
3. CHAINS 2018, December 3-5, 2018, Veldhoven, The Netherlands.

## Περίληψη

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων υβριδικών υπερδομών χαμηλοδιάστατων υλικών

N. Καρούτα, MSc.

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής αποτέλεσε ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νέων νανοδομημένων υβριδικών υλικών. Οι τέσσερις ενότητες, στις οποίες διαμερίστηκε η έρευνα, συμπεριέλαβαν νανοϋλικά που καλύπτουν μεγάλο εύρος από τις πιο σημαντικές ομάδες δομών και ιδιοτήτων.

Τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια κατασκευασμένα από οξειδίο του σιδήρου, τροποποιήθηκαν επιφανειακά με μία καινοτόμο και ανατρεπτική μέθοδο «ψαλιδίσματος» των επιφανειακών μορίων προκειμένου να μετατραπούν σε υδρόφιλα και χημικά δραστικά. Η μελέτη της βιολογικής τους δράσης αποκάλυψε ενδιαφέροντα αποτελέσματα για τον επιλεκτικά τοξικό χαρακτήρα τους απέναντι σε καρκινικά κύτταρα. Τα υδρόφιλα νανοσωματίδια χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, για την ανάπτυξη υβριδικής υπερδομής με την επιφανειακή ακινητοποίηση βορονικού οξέος. Το υβριδικό νανοϋλικό χρησιμοποιήθηκε για την δέσμευση, μέσω του βορονικού οξέος, και απομάκρυνση γλυκόζης από υδατικό διάλυμα.

Η δημοφιλής οικογένεια των νανοϋλικών άνθρακα εκπροσωπήθηκε σε αυτή την εργασία από τρεις νανοδομές με διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Οι νανοδίσκοι, οι νανοσωλήνες και το γραφένιο ενεργοποιήθηκαν χημικά με επιφανειακή τροποποίηση και στη συνέχεια, λειτούργησαν ως υπόστρωμα για την ακινητοποίηση λυσοζύμης. Οι υπερδομές, που αναπτύχθηκαν, λειτουργούν ως νανοβιοκαταλύτες ενώ οι βιολογικές ιδιότητες του ενζύμου στις υπερδομές συσχετίζονται με το σχήμα του νανοϋλικού.

Ακόμα, αναπτύχθηκε αποφυλλοποιημένο γραφένιο με ένθεση νιτρικών ιόντων από ατμίζον νιτρικό οξύ. Αυτή η συνθετική πορεία αφήνει ανεπηρέαστη την αρωματική δομή των γραφενικών φυλλών και σταθερά αποφυλλοποιημένη με την απομάκρυνση των ιόντων. Ως εκ τούτου, το θερμικά σταθεροποιημένο υβριδικό γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Τέλος, μελετήθηκε η ανάπτυξη υλικών άνθρακα με τρισδιάστατο ιεραρχημένο δίκτυο πόρων. Τα υλικά κατασκευάστηκαν από σακχαρόζη ως πρόδρομη ένωση άνθρακα, και συνδυασμό των μεθόδων σκληρού εκμαγείου και εκμαγείου πάγου. Η εφαρμογή των σκληρών εκμαγείων σε διαφορετικές αναλογίες και συνδυασμούς αποκάλυψε τον καθοριστικό ρόλο του συνδυασμού μεγέθους του σκληρού εκμαγείου και της αναλογίας στη δημιουργία μικρο-, μεσο- και μακρο- πόρων. Έτσι, προέκυψε εύρος ιεραρχημένων δομών με διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά.

## Abstract

Nanosized hybrid superstructures: Synthesis, characterization, and study of properties

N. Karouta, MSc.

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina

The main subject of this doctoral thesis was focused on the design and development of novel nanostructured hybrid materials. The research work was divided into four sections, each of which represents a part of the most important categories of structures and properties.

The as prepared superparamagnetic iron oxide nanoparticles were firstly converted into hydrophilic and chemically active through a novel and unconventional process by “trimming” the surface organic coating. The study of their biological activity revealed interesting results for their selective toxic properties against cancer cells. Hydrophilic nanoparticles were also used to develop hybrid superstructures by conjugating boronic acid molecules on the surface. The hybrid nanomaterial was used to bind, via boronic acid, and magnetically remove glucose from aqueous dispersions.

The popular family of carbon nanomaterials was represented in this work by three nanostructures with different geometry. Nanodiscs, nanotubes and graphene were chemically activated through covalent surface functionalization and subsequently were used as substrates for lysozyme immobilization. The as produced superstructures displayed nanobiocatalytic properties as well as the biological activity of the enzyme was affected by nanomaterials morphology.

Exfoliation of graphene by using fuming nitric acid was also proceeded. According to this simple method, the intercalated nitrate compounds do not interact with the aromatic system. Thus, high-quality, microcrystalline graphene structure, especially after thermal stabilization, remained unaffected and demonstrated extremely high electrical conductivity.

Porous carbons with three-dimensional hierarchical porous network were studied at the last section of this work. The hierarchical porous materials were developed by using sucrose as carbon precursor through hard template and ice template strategies. Variation

in precursor: template ratio and different combinations of hard templates led to a wide range of hierarchical porous structures with nonidentical porous properties.

