



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

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥ-
ΔΩΝ**

«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΛΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ**

Μπαμπατσούλη Δημήτριου-Ιωάννη

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2022

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε την 12/07/2022 από την εξεταστική επιτροπή:

- 1. Γουρνής Δημήτριος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
- 2. Καρακασίδης Μιχαήλ**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- 3. Σαλμάς Κωνσταντίνος**, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών».

Την επίβλεψη της ερευνητικής αυτής εργασίας είχε ο Καθηγητής Δρ. Δημήτριος Γουρλής, τον οποίο στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση, τόσο κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής, όσο και στην ακαδημαϊκή μου πορεία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δυο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας, τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Καρακασίδη Μιχαήλ, καθώς και τον επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Κωνσταντίνο Σαλμά, για το χρόνο που αφιέρωσαν για τη μελέτη της εργασίας αυτής, καθώς και για την επιστημονική τους καθοδήγηση.

Συνεχίζοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Κωνσταντίνο Σπύρου, Δρ. Παναγιώτα Ζυγούρη και Δρ. Mohammed Subrati για την τεράστια βοήθεια πάνω στο αντικείμενο της εργασίας αυτής, την υποψήφια διδάκτορα Αγγελική Καλούδη και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ασημίνα Μιχαλοπούλου για την άψογη συνεργασία και ψυχολογική υποστήριξη, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για την πολύ καλή συνεργασία κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους γονείς μου Σταύρο και Μαρία, την αδερφή μου Ελένη, καθώς και τους φίλους μου Γιώργο, Νικόλα, Τάσο και Αλέξη για την ενίσχυση, υποστήριξη και συμπαράσταση που μου πρόσφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής και των χρόνων φοίτησής μου.

Περιεχόμενα

ΜΕΡΟΣ Α΄-ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
ΜΕΡΟΣ Β΄- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ	9
B1. ΑΝΘΡΑΚΑΣ	10
B1.1: Γενικά για τον άνθρακα	10
B1.2: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα	10
B2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	18
B2.1: Γενικά για το οξείδιο του γραφενίου	18
B2.2: Δομή οξειδίου του γραφενίου	18
B2.3: Συνθετική πορεία	20
B2.4: Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου	21
B3. ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PHASE CHANGE MATERIALS – PCM)	23
B3.1: Γενικά για τα υλικά αλλαγής φάσης	23
B3.2: Κατηγορίες PCM	23
B3.3: Εφαρμογές υλικών αλλαγής φάσης.....	25
B4. ΠΟΡΩΔΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ	27
B4.1: Γενικά για τον πορώδη άνθρακα.....	27
B4.2: Χαρακτηριστικά HPC	27
B4.3: Σύνθεση HPC.....	28
B4.4: Εφαρμογές των HPC.....	29
B5.ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	31
B5.1: Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).....	31
B5.2: Θερμική Ανάλυση (TGA)	32
B5.3: Φασματοσκοπία Raman	33
B5.4: Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)	34
B5.5: Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS).....	36
B5.6: Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία N ₂	38
B5.7: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDX).....	43
B5.8: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	44
ΜΕΡΟΣ Γ΄: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ	46
Γ1. ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	47
Γ1.1: Αντιδραστήρια	47
Γ1.2: Διαλύτες	48
Γ1.3: Οξέα	49
Γ2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	50
Γ2.1: Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO-Graphene Oxide)	50
Γ2.2: Σύνθεση κύβων (3-αμινοπροπυλ-)τριαθόξυσιλανίου (APTEOS-Cubes)	50
Γ2.3: Τροποποίηση οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA)	51
Γ2.4: Τροποποίηση οξειδίου του γραφενίου με APTEOS cubes (GO-APTEOS)	51
Γ2.5: Χρήση των GO, GO-ADMA και GO-APTEOS για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης PCM με χρήση στεατικού οξέος.	52
Γ2.6: Χρήση των GO, GO-ADMA και GO-APTEOS για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης PCM με χρήση εξαΰδατου νιτρικού ψευδαργύρου	52

Γ3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΠΟΡΩΔΗ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΟ ΑΝΘΡΑΚΑ	53
Γ3.1: Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας στο εσωτερικό πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με σκοπό τη χρήση του σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές	53
Γ3.2: Σύνθεση πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση χλωρέλλας (chlorella) ως πιθανού N-doped υλικού	53
Γ3.3: Σύνθεση πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση ενεργειακού ποτού, ως πιθανού N-doped υλικού	54
Γ4. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΑΔΑΜΑΝΤΑΝΙΟΥ	55
Γ5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	56
ΜΕΡΟΣ Δ΄: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	60
Δ1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	61
Δ1.1: Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφενίου	61
Δ1.2: Χαρακτηρισμός τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA).....	64
Δ1.3: Χαρακτηρισμός τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με APTEOS-cubes (GO-APTEOS)	67
Δ1.4: Ανάλυση των οργανικών PCM (GO SA-PCM, GO-ADMA SA-PCM και GO-APTEOS SA-PCM) με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	71
Δ1.5: Ανάλυση των ανόργανων PCM (GO ZN-PCM, GO-ADMA ZN-PCM και GO-APTEOS ZN-PCM) με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	74
Δ2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ (HPC)	77
Δ2.1: Χαρακτηρισμός ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα με ενσωματωμένα νανοσωματίδια τιτανίας στο εσωτερικό των πόρων του (HPC-TiO ₂)	77
Δ2.2: Χαρακτηρισμός πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση χλωρέλλας αντί σουκρόζης (HPC-Chlorella).....	82
Δ2.3: Χαρακτηρισμός πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση ενεργειακού ποτού αντί σουκρόζης (HPC-Energy Drink)	84
Δ3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟΥ ΑΔΑΜΑΝΤΑΝΙΟΥ (Ox.Adamantane).....	87
ΜΕΡΟΣ Ε΄: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	93
ΜΕΡΟΣ ΣΤ΄ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	97
ΜΕΡΟΣ Ζ: ΠΕΡΙΛΗΨΗ	105
ΜΕΡΟΣ Ζ: ABSTRACT	106

ΜΕΡΟΣ Α΄-ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο, το οποίο είναι γνωστό από την αρχαιότητα. Συμβολίζεται με C (Carbon) και αποτελεί το 15^ο σε αφθονία χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης και το 4^ο στοιχείο στο σύμπαν μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο.

Ο άνθρακας βρίσκεται στην 2^η περίοδο και 14^η ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 6 σε δομή $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Αυτό σημαίνει πως με τα 4 ηλεκτρόνια στην στιβάδα σθένους έχει την δυνατότητα να σχηματίζει έως και 4 δεσμούς με άλλα στοιχεία ή άλλα άτομα άνθρακα, καθώς και δυνατότητα να σχηματίζει διπλούς και τριπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς.

Το στοιχείο αυτό βρίσκεται σχεδόν παντού, για παράδειγμα στα τρόφιμα, στα καύσιμα, καθώς και στο ίδιο μας το σώμα. Γι' αυτόν τον λόγο, ο κλάδος της οργανικής χημείας στηρίζεται πάνω στη χημεία του άνθρακα. Υπάρχουν πολλές μορφές, κάτω από τις οποίες υπάρχει στη φύση, αλλά μπορεί να παρασκευαστεί και τεχνητά. Εμφανίζεται με διάφορες αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες είναι χημικά σταθερές και απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε να αντιδράσουν με το οξυγόνο και με άλλες ενώσεις. Στη φύση υπάρχουν 3 αλλοτροπικές μορφές άνθρακα: ο άμορφος άνθρακας, ο γραφίτης, και το διαμάντι.

Ο άμορφος άνθρακας είναι μια αλλοτροπική μορφή που παράγεται από την ατελή καύση του άνθρακα. Βρίσκεται με τη μορφή σκόνης και είναι κύριο συστατικό σε ουσίες, όπως στο ξυλοκάρβουνο, στην αιθάλη και στον ενεργό άνθρακα. Ο γραφίτης θεωρείται ως ένα από τα πιο μαλακά υλικά και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε λιπαντικά, καθώς και στην κατασκευή ηλεκτροδίων στη βιομηχανία χάλυβα, ορείχαλκου, στις μπαταρίες και σε πυρίμαχα σκεύη, ενώ το διαμάντι είναι το πιο σκληρό υλικό στη φύση (η μοναδική διαφορά μεταξύ γραφίτη και διαμαντιού βρίσκεται μόνο στην κρυσταλλική τους δομή). Τα τελευταία χρόνια ωστόσο έχουν ανακαλυφθεί και άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες, το γραφένιο καθώς και άλλα όπως τα νανοδιαμάντια, οι νανοτελείες, οι νανοδακτύλιοι κ.α.

Οι ιδιότητες των υλικών αυτών, όπως ηλεκτρικές μηχανικές μαγνητικές και θερμικές ήταν ικανές για να αποτελέσουν αντικείμενο μελέτης, καθώς επίσης και να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές όπως σε αισθητήρες, σε μεταφορά φαρμάκων σε μπαταρίες κ.α. Επίσης η χρήση υλικών πορώδους άνθρακα που μπορεί να αλληλεπιδρά

με μόρια, τόσο στην επιφάνειά του, όσο και στο εσωτερικό, καθώς και ο τρόπος παρασκευής τους αποτελούν ένα αρκετά ενδιαφέρον πεδίο μελέτης.

Σκοπός της της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη νανοδομών άνθρακα, ως πιθανά πολυλειτουργικά υλικά με εφαρμογή στο πεδίο της ενέργειας.

Η πρώτη κατηγορία υλικών περιλαμβάνει τη ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα με βάση το οξείδιο του γραφενίου. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε υποστύλωση (pillaring) του οξειδίου του γραφενίου με ‘ογκώδη’ μόρια, πιο συγκεκριμένα με την 1-αδαμαντυλαμίνη και το (3-αμινοπροπυλ-)τριαιθόξυσιλάνιο (APTEOS cubes). Τέλος, στα προαναφερθέν υποστυλωμένο οξείδιο του γραφενίου ενσωματώθηκαν υλικά αλλαγής φάσης (phase change materials-PCM), με μια διαδικασία ανάμιξης με σκοπό τον έλεγχο της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών, μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Η δεύτερη κατηγορία υλικών περιλαμβάνει δομές πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα (hierarchical porous carbons-HPC). Η πρώτη δομή αφορά την εισαγωγή νανοσωματιδίων τιτανίας κατά την σύνθεση του ιεραρχημένου άνθρακα. Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται σε καταλυτικές διεργασίες, συνεπώς μπορεί να γίνει χρήση του σύνθετου αυτού υλικού σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης. Η εισαγωγή του σε μια δομή πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα θα βοηθήσει στην πιθανή αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του διοξειδίου του τιτανίου, με τις αντιδράσεις να γίνονται στο εσωτερικό του μορίου, ενώ θα είναι ίσως δυνατή η επαναχρησιμοποίησή του για αρκετούς κύκλους κατάλυσης. Οι άλλες δύο δομές που συντέθηκαν αφορούν τη δημιουργία πορωδών ιεραρχημένων ανθράκων, με χρήση βιομάζας, ως πηγή άνθρακα. Στην πρώτη περίπτωση, ως πηγή άνθρακα, κατά τη σύνθεση του υλικού χρησιμοποιούνται άλγη (chlorella), ενώ στην επόμενη τα σάκχαρα ενός ενεργειακού ποτού του εμπορίου. Για τις δύο αυτές δομές ωστόσο, πραγματοποιήθηκε και έλεγχος πιθανής ενίσχυσής τους (doping) με ομάδες αζώτου, μιας και οι πηγές άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν περιέχουν και αζωτούχες ενώσεις.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός νέου υλικού, χρησιμοποιώντας το αδαμαντάνιο ως αρχική ένωση. Σε αυτό πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση μέσω οξειδωσης, μίας διαδικασίας που εφαρμόζεται και στην περίπτωση των φουλερενίων, με σκοπό την εισαγωγή ομάδων οξυγόνου στο μόριο. Τα αδαμαντάνια είναι δομές

εξαιρετικά υδρόφοβες, συνεπώς είναι αρκετά δύσκολο να χρησιμοποιηθούν. Ωστόσο, η δημιουργία των υδρόξυ-, καρβόξυ- και επόξυ- ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού, καθιστά το υλικό υδρόφιλο διατηρώντας τις εξαιρετικές ιδιότητές του, αυξάνοντας κατά τον τρόπο αυτόν το εύρος των εφαρμογών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

Όλα τα συνθετιμένα υλικά μελετήθηκαν ως προς τη δομή και τις ιδιότητές τους, μέσω ενός συνδυασμού τεχνικών χαρακτηρισμού.

ΜΕΡΟΣ Β΄ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

B1. ΑΝΘΡΑΚΑΣ

B1.1: Γενικά για τον άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά χημικά στοιχεία στην ανθρωπότητα. Η ηλεκτρονιακή του δομή ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) μας δείχνει ότι έχει τέσσερα υβριδικά τροχιακά, με τα οποία μπορεί να σχηματίσει 4 δεσμούς και έτσι να συνδυαστεί με άλλα στοιχεία, γεγονός που το κάνει ένα πάρα πολύ εύχρηστο χημικό στοιχείο για τους ερευνητές. Επιπλέον, αποτελεί το δεύτερο σε συγκέντρωση χημικό στοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό, μετά το υδρογόνο και χρησιμοποιείται σε μια τεράστια γκάμα υλικών της καθημερινότητας. Άλλος ένας λόγος που το στοιχείο αυτό είναι τόσο αξιόλογο είναι ότι βρίσκεται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες είναι αρκετά σταθερές και απαιτούν ιδιαίτερες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και pH προκειμένου να τροποποιηθούν.

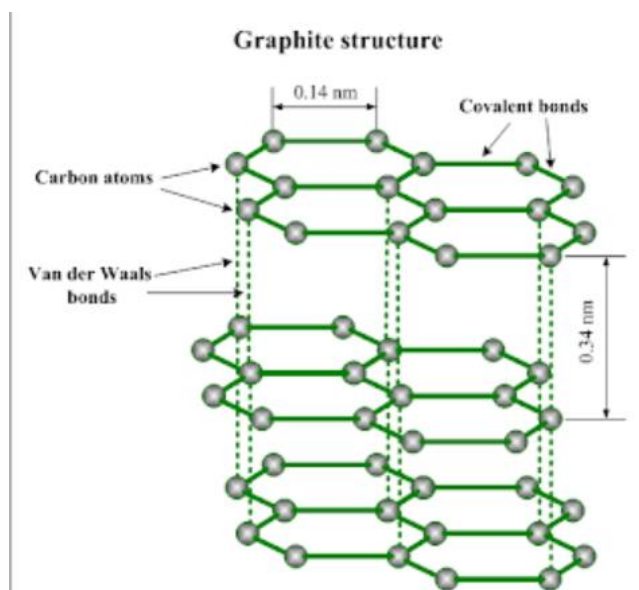
B1.2: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Αλλοτροπία ονομάζεται η ιδιότητα που έχουν ορισμένα στοιχεία να εμφανίζονται με διάφορες μορφές, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας ή πίεσης στις οποίες βρίσκονται. Οι μορφές αυτές παρουσιάζουν διαφορετική φυσική και χημική συμπεριφορά, σε ειδικές όμως περιπτώσεις πίεσης και θερμοκρασίας η μορφή μπορεί να μετατραπεί στην άλλη. Μαζί με τον άνθρακα, και άλλα στοιχεία σχηματίζουν αλλοτροπικές μορφές, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο που ανήκουν και αυτά στην τέταρτη ομάδα του περιοδικού πίνακα (IVA), το οξυγόνο κ.α. Ωστόσο, ο άνθρακας είναι το χημικό στοιχείο που δίνει το μεγαλύτερο αριθμό αλλοτροπικών ενώσεων.

- **Γραφίτης**

Ο γραφίτης είναι ένα υλικό αρκετά μαλακό, με μαύρο χρώμα και αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή του άνθρακα. Είναι αρκετά σταθερή δομή, η οποία δεν αλληλεπιδρά με άλλα αντιδραστήρια σε κανονικές συνθήκες, αποτελεί καλό αγωγό του ηλεκτρισμού και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε λιπαντικά μολύβια και μελάνια. Παρότι είναι χημικά ίδιο με το διαμάντι, η διαφορά τους έγκειται στην κρυσταλλική τους δομή. Ο γραφίτης αποτελείται από δισδιάστατα επίπεδα φύλλων βενζολικών δακτυλίων. Οι

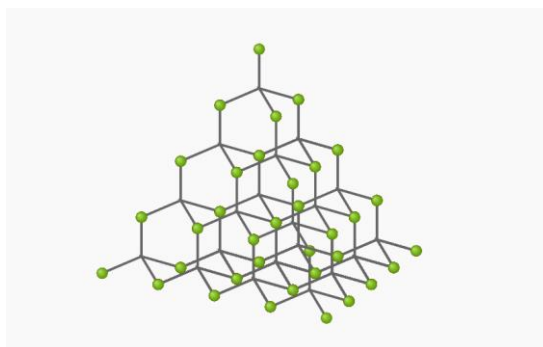
άνθρακες συνδέονται ισχυρά στους δακτυλίους με υβριδισμό sp^2 , ενώ τα φύλλα συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals.



Σχήμα Β1: Κρυσταλλική δομή γραφίτη

- **Διαμάντι**

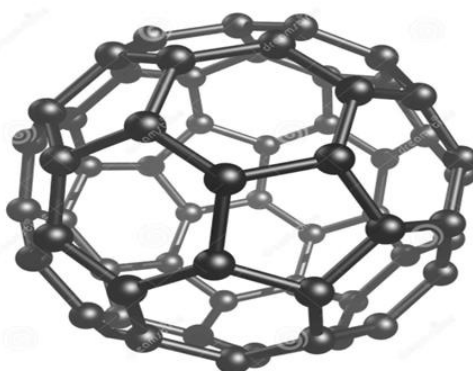
Το διαμάντι αποτελεί το πιο σκληρό υλικό στη φύση. Είναι διάφανο αποτελεί ηλεκτρικό μονωτή και έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Χρησιμοποιείται τόσο στη βιομηχανία, όσο και στον κλάδο των κοσμημάτων. Σε αντίθεση με το γραφίτη, στο διαμάντι τα άτομα άνθρακα διατάσσονται σε τετραεδρική δομή (κυβική), μέσω sp^3 υβριδικών δεσμών.



Σχήμα Β2: Κρυσταλλική δομή διαμαντιού

- **Φουλερένιο**

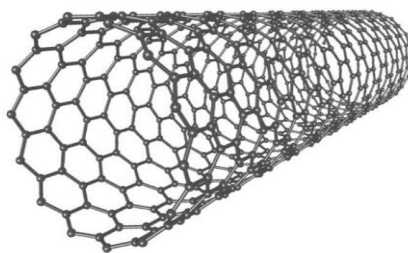
Το φουλερένιο ήταν μία ανακάλυψη των H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl και R. E. Smalley, [1] το 1985, οι οποίοι τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996. Είναι κλειστές σφαιρικές δομές πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων. Το πιο γνωστό (μεγαλύτερη αφθονία, μικρότερο σταθερό) φουλερένιο είναι το C₆₀ (Buckminsterfullerene), το οποίο αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξαγωνα με τα άτομα του άνθρακα τοποθετημένα σε κάθε γωνία (προσομοιάζει μπάλα ποδοσφαίρου). Σχηματίζεται με την εξάχνωση του γραφίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα και είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες.



Σχήμα Β3: Κρυσταλλική δομή του C₆₀

- **Νανοςωλήνες άνθρακα**

Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι μακρομόρια που έχουν κυλινδρική δομή, μεγάλο μήκος και μικρή διάμετρο. Ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Dr. Sumio Iijima, με εκκένωση τόξου επάνω σε ηλεκτρόδια γραφίτη [2]. Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι δομές παρόμοιες με τα φουλερένια και είναι φτιαγμένοι από γραφιτικά επίπεδα, τα οποία έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους, οι άκρες των οποίων κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια. Ανάλογα με τα γραφιτικά τοιχώματα από τα οποία αποτελούνται ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες: Μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes - SWCNTs), διπλού τοιχώματος (Double Wall Carbon Nanotubes – DWCNTs) και πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Carbon Nanotubes – MWCNTs). Από πλευράς ιδιοτήτων είναι αρκετά ανθεκτικά υλικά και μπορούν να λειτουργούν σαν αγωγοί και ημιαγωγοί του ηλεκτρισμού ανάλογα με τις έλικες που δημιουργούνται. Επίσης δεν διαλύονται σε νερό και σε οργανικούς διαλύτες.

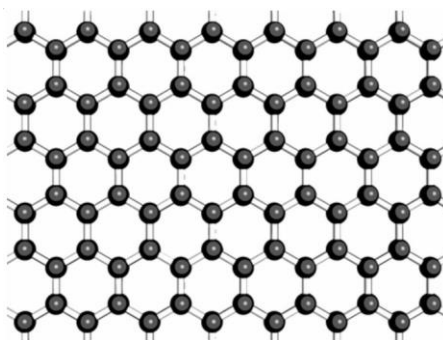


Σχήμα Β4: Δομή νανοςωλήνα μονού τοιχώματος

- **Γραφένιο**

Το γραφένιο απομονώθηκε από τους Novoselov και Geim το 2004 [3] οι οποίοι μελέτησαν τις ηλεκτρικές του ιδιότητες και τιμήθηκαν με βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010 για την έρευνά τους.

Το γραφένιο αποτελείται από ένα φύλλο γραφίτη, με εξαιρετικά μικρό πάχος (μικρότερο από εκατομμυριοστό του χιλιοστού), στο οποίο τα άτομα του άνθρακα τοποθετούνται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, ένα δισδιάστατο υλικό με τεράστια αντοχή (έχει αντοχή 200 φορές μεγαλύτερη του χάλυβα), καθώς και με εξαιρετικές ηλεκτρονικές [4], θερμικές [5], μηχανικές [6], και οπτικές ιδιότητες [7]. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα του γραφενίου είναι ότι σα μόριο είναι υδρόφοβο, γεγονός που περιορίζει τις εφαρμογές στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Για αυτό τον λόγο, στην παρούσα εργασία υφίσταται μια διαδικασία οξείδωσης, προκειμένου να μετατραπεί στο οξείδιο του γραφενίου, διαδικασία που το καθιστά διαλυτό σε πολικούς διαλύτες και στο νερό και ικανό να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Εκτενέστερη αναφορά θα ακολουθήσει παρακάτω.



Σχήμα Β5: Δομή γραφενίου

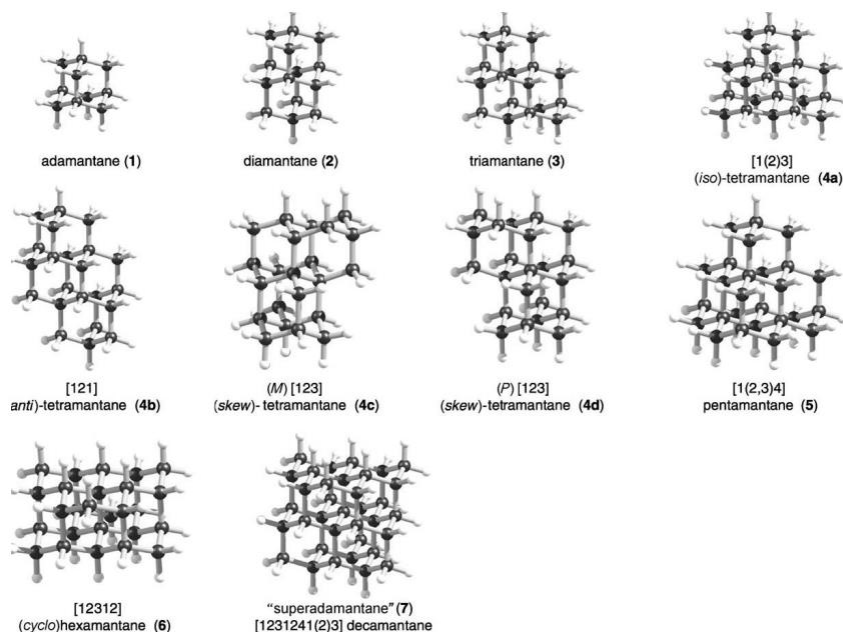
- **Αδαμαντοειδή**

Τα αδαμαντοειδή αποτελούν μια ομάδα κορεσμένων υδρογονανθράκων, με εξαιρετικά σταθερή δομή που προσομοιάζεται με κελί. Αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες ομάδες δέκα ατόμων άνθρακα, σχηματίζοντας ένα τετρακυκλικό κελί. Η ονομασία τους προκύπτει από την ομοιότητα που έχουν με τα διαμάντια, καθώς αποτελούνται από ενωμένους εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα. οι οποίοι επαναλαμβάνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα [8].

Τα αδαμαντοειδή αποτελούν χημικά και θερμικά αρκετά σταθερές ενώσεις. Το αδαμαντάνιο έχει σημείο τήξης περίπου στους 269 °C, το διαμαντάνιο 236 °C, ενώ το τριαμαντάνιο έχει σημείο τήξης 221.5 °C.. Είναι υδρόφοβες ενώσεις, ενώ σε σχέση με άλλους οργανικούς διαλύτες, παρουσιάζουν την καλύτερη διαλυτότητα σε τετραϋδροφουράνιο (THF). Χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς, όπως η ιατρική, η φαρμακολογία και η νανοτεχνολογία.

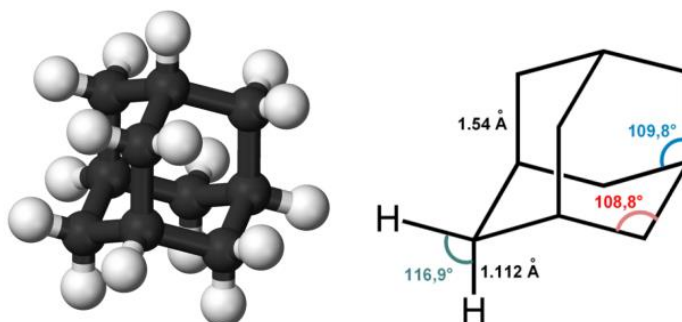
Συγκεκριμένα στη φαρμακολογία, η δομή κελιού που διαθέτουν μπορεί να αξιοποιηθεί για μεταφορά φαρμάκων στα κύτταρα-στόχους. Αδαμαντοειδή, όπως η αδαμαντυλαμίνη και ριμανταδίνη χρησιμοποιούνται για την αντιακτική τους δράση, καθώς και για τη δράση τους σε ασθένειες, όπως το Alzheimer και το Parkinson. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι ορισμένα αδαμαντοειδή έχουν και αντικαρκινική δράση (αδαμαντυλαμινο-πυριμιδίνες ή πυριδίνες) [9].

Στην νανοτεχνολογία τα αδαμαντοειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση των χημικών ιδιοτήτων και της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών. Λόγω των θερμικών ιδιοτήτων τους, μπορούν επίσης να αποτελούν συστατικά σε θερμορυθμιστικές ρητίνες. Τέλος διαθέτουν ιδιαίτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες, καθώς είναι ημιαγωγοί με αρνητική ηλεκτρονιακή συγγένεια, [9, 10]



Σχήμα Β6: Κρυσταλλικά πλέγματα αδαμαντοειδών

Το αδαμαντάνιο αποτελεί την απλούστερη μορφή αδαμαντοειδούς, με συντακτικό τύπο $C_{10}H_{16}$. Ο όρος αναφέρθηκε, πρώτη φορά, από τον H. Decker, ο οποίος πρότεινε την ύπαρξη της δομής με την ονομασία δεκατερπένιο. Στη συνέχεια, το 1933 οι Kleinfeller και Frecks προέβλεψαν τη δομή του μορίου, ενώ κατά τη διάρκεια του έτους ανακαλύφθηκε η δομή κατά τη διαδικασία εξόρυξης πετρελαίου. Παρακάτω παρουσιάζεται η δομή του αδαμαντανίου, όπου φαίνεται η διευθέτηση των 3 δακτυλίων κυκλοεξανίου, σε μορφή ανάκλιντρου, καθώς και οι γωνίες που σχηματίζονται.



Σχήμα Β7: Δομή αδαμαντανίου

Το αδαμαντάνιο αποτελεί το πιο σταθερό ισομερές, με συντακτικό τύπο $C_{10}H_{16}$. Είναι άχρωμη κρυσταλλική σκόνη, ενώ δεν θεωρείται τοξικό ή επικίνδυνο. Είναι αδιάλυτο σε νερό, ενώ διαλύεται σε άλλους υδρογονάνθρακες, γεγονός που περιορίζει τη

χρήση του σε εφαρμογές. Στη συνέχεια (πειραματικό μέρος) θα αναφερθεί μία προσέγγιση, κατά την οποία, πραγματοποιείται οξείδωση του αδαμαντανίου, προκειμένου να γίνει υδατοδιαλυτό, λόγω των ομάδων οξυγόνου που θα εισαχθούν στο μόριο, διατηρώντας, παράλληλα, τις ιδιαίτερες ιδιότητες του, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των ενδυνάμει εφαρμογών, στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

- **Άμορφος άνθρακας**

Στην αλλοτροπική αυτή μορφή, τα άτομα του άνθρακα έχουν μια διευθέτηση σε μια μη κρυσταλλική, ακανόνιστη, υαλώδη κατάσταση, που είναι ουσιαστικά γραφίτης, αλλά χωρίς να έχει μια κρυσταλλική μακροδομή. Είναι το κύριο συστατικό σε ουσίες, όπως το ξυλοκάρβουνο, η αιθάλη και ο ενεργός άνθρακας. Το ποσοστό του υβριδισμού (sp^2, sp^3) και η καθαρότητα του καθορίζουν και τις ιδιότητές του. Σε αυτή την κατηγορία, ανήκει και μια μεγάλη οικογένεια υλικών, οι πορώδεις ιεραρχημένοι άνθρακες. Τα υλικά αυτά, χαρακτηρίζονται για το πορώδες τους, καθώς διαθέτουν τουλάχιστον δύο από τα τρία είδη πορώδους (μικρο, μέσο και μακρο-πορώδες) με εξαιρετικές ιδιότητες για περιβαλλοντικές χρήσεις. Για τη συγκεκριμένη οικογένεια υλικών θα γίνει αναφορά παρακάτω.

- **Ίνες άνθρακα**

Οι ίνες άνθρακα (ή αλλιώς ανθρακονήματα) παρασκευάζονται, συνήθως, από ακριλονιτρίλιο ή από διάφορα κατάλοιπα πετρελαίου, όπως πίσσα και μορφοποιούνται μηχανικά, ώστε να πάρουν τη μορφή νήματος [11]. Έπειτα, πραγματοποιείται οξείδωση, σε μέτρια θερμοκρασία και μετά με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία παίρνει τη γραφιτική μορφή. Οι ίνες χαρακτηρίζονται, ως ένα ελαφρύ υλικό, με μεγάλη αντοχή και γι' αυτόν το λόγο χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα υλικών, για την ενίσχυση της μηχανικής τους αντοχής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί η χρήση τους σε διάφορα εξαρτήματα των αυτοκινητοβιομηχανιών, κατά την διάρκεια της παρασκευής.

- **Νανοδιαμάντια**

Τα νανοδιαμάντια είναι νανοσωματίδια άνθρακα με sp^3 υβριδισμό τα οποία αποτελούνται από κρυσταλλικές περιοχές με διαμαντοειδή τοπολογία. Παρασκευάζονται με την εκρηκτική μέθοδο (detonation method) και η διάμετρός τους είναι εξαιρετικά μικρή (2-20nm). Η διασπορά τους είναι αδύνατη σε κανονικές συνθήκες και σε ποσότητες έχουν γκρι χρώμα [12].

B2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

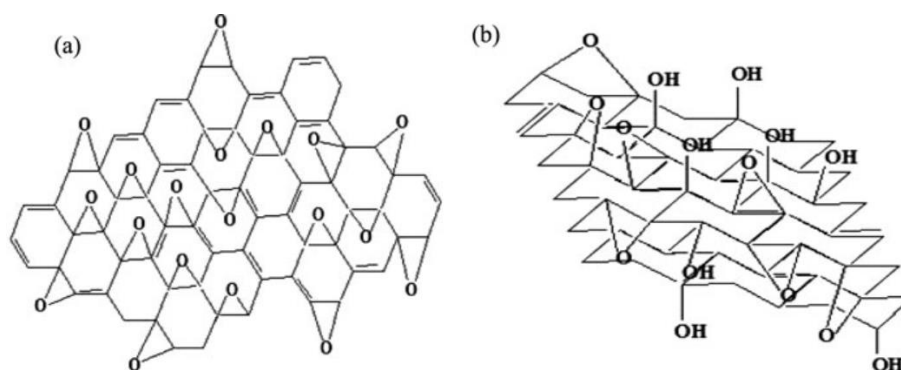
B2.1: Γενικά για το οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα φυλλόμορφο υλικό, το οποίο είναι προϊόν της οξείδωσης του γραφενίου [13-15]. Στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου είναι συνδεδεμένες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι υδρόφιλο και να διασπείρεται τόσο σε νερό, όσο και σε πολικούς διαλύτες και προτιμάται σε έρευνες σε αντίθεση με το γραφένιο, το οποίο είναι αδρανές σε κάποιους διαλύτες [16, 17].

B2.2: Δομή οξειδίου του γραφενίου

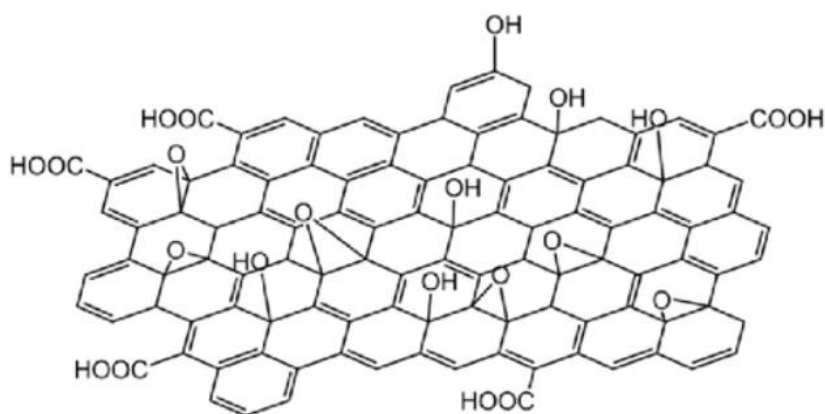
Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα αρκετά περίπλοκο μόριο, όσον αφορά την απεικόνισή του. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν εμφανίζει σταθερή στοιχειομετρική σύσταση στα δείγματα και επιπλέον δεν υπάρχει κάποια αναλυτική τεχνική που να μπορεί να το χαρακτηρίσει με μεγάλη ακρίβεια. Γι' αυτόν το λόγο έχουν αναπτυχθεί κάποια μοντέλα απεικόνισης, χωρίς όμως να υπάρχει κάποιο που να είναι κοινώς αποδεκτό.

Το πρώτο δομικό μοντέλο αναπτύχθηκε το 1939 από τους Hofmann και Holst [18], οι οποίοι ανέφεραν την ιδέα ύπαρξης συνδεδεμένων εποξειδικών ομάδων πάνω στα γραφιτικά φύλλα. Στη συνέχεια, ο Ruess το 1946 [19] βασιζόμενος στο αρχικό μοντέλο, πρότεινε μία παραλλαγή στην οποία αντί για εποξειδικές ομάδες, υπήρχαν υδροξυλομάδες. Το μοντέλο που πρότεινε ο Ruess επιβεβαίωσε τα στοιχειομετρικά ποσοστά του υδρογόνου και αποδείκνυε την ύπαρξη ατόμων άνθρακα με sp^3 υβριδισμό, σε αντίθεση με όλα τα υπόλοιπα μοντέλα που ανέφεραν την ύπαρξη άνθρακα μόνο sp^2 υβριδισμού.



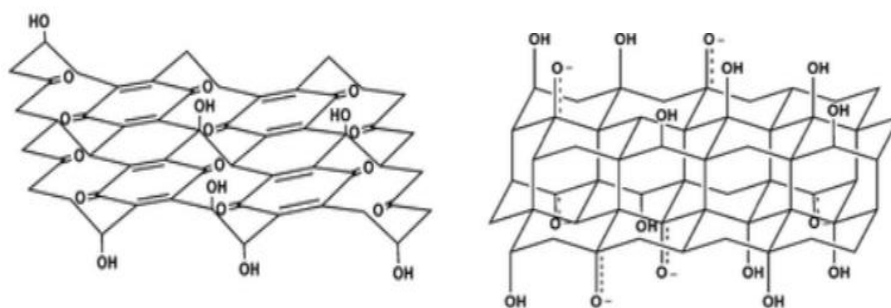
Σχήμα B8: Αριστερά το μοντέλο του Hofmann και δεξιά το μοντέλο του Ruess

Το επικρατέστερο μοντέλο απεικόνισης του οξειδίου του γραφενίου αποτελεί αυτό των Lerf και Klinowski [20-23]. Αυτοί χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR (Nuclear Magnetic Resonance) διαμόρφωσαν ένα μοντέλο, κατά το οποίο οι υδροξυλομάδες και οι εποξειδικές ομάδες βρίσκονται κατά μήκος των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου, ενώ οι καρβοξυλικές ομάδες βρίσκονται στις άκρες των φύλλων.



Σχήμα B9: Δομή οξειδίου του γραφενίου με βάση το μοντέλο Lerf-Klinowski

Αλλα δύο μοντέλα που προτάθηκαν είναι αυτό των Boehm και Scholz το 1967 [24] και των Nakajima και Matsuo το 1994 [25]. Το μοντέλο των Boehm και Scholz υποστήριξε την ύπαρξη υδροξυλομάδων, καθώς και κετονομάδων, καθώς και αλλαγές στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Σχήμα B10: Δομή οξειδίου του γραφενίου με το μοντέλο Boehm-Scholz (αριστερά) και Nakajima-Matsuo (δεξιά)

Ως αποτέλεσμα, το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα φυλλόμορφο υλικό, το οποίο φέρει στην επιφάνειά του επόξυ-, καρβόξυ-, και υδρόξυ- ομάδες συνδεδεμένες με ομοιοπολικούς δεσμούς. Επιπλέον, λόγω της δημιουργίας των προαναφερθέντων

ομάδων, ο ενδοστρωματικός του χώρος είναι μεγαλύτερος, σε σχέση με εκείνον του γραφίτη.

B2.3: Συνθετική πορεία

Η πρώτη παρατήρηση οξείδωσης του γραφίτη έγινε το 1840 από τον C. Schafhaeuel [26]. Εκείνος, καθώς μελετούσε τη συμπεριφορά διάφορων μετάλλων, ανέφερε τη μεταβολή του χρώματος του γραφίτη σε καφέ από γκρίζο-μαύρο, μετά από αντίδρασή του με ισχυρό θειικό οξύ.

Η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου γίνεται με τρεις βασικές μεθόδους: Brodie, Staudenmaier και Hummers-Offerman.

Ο B.C. Brodie, το 1859, [13] ήταν ο πρώτος που σύνθεσε το οξείδιο του γραφενίου. Κατά την πειραματική πορεία χρησιμοποίησε γραφίτη, τον οποίο οξείδωσε με ατμίζον νιτρικό οξύ (fuming HNO_3) και χλωριούχο κάλιο (KClO_3) στους 60°C . Η αντίδραση διήρκησε τρεις ημέρες. Το προϊόν που προέκυψε είχε αυξημένη μάζα σε σχέση με τη μάζα του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση. Μετά από τέσσερις επαναλήψεις του πειράματος η αναλογία C : O : H βρέθηκε ίση με 61.04 : 1.85 : 37.11, δηλαδή η αναλογία C : O ήταν περίπου ίση με 2.1. Το υλικό αυτό, μπορεί να διασπαρθεί σε νερό και βασικά διαλύματα αλλά όχι σε όξινα διαλύματα, ενώ έχει μοριακό τύπο $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$. Ο μοριακός αυτός τύπος, μεταβάλλεται μετά από διεργασία στους 220°C , καθώς μεταβάλλεται η αναλογία. (από 61.04 : 1.85 : 37.11, γίνεται 80.13 : 0.58 : 19.29).

Ο Staudenmaier, το 1899 [15] βασιζόμενος στη μέθοδο του Brodie, δημιούργησε μια καλύτερη εκδοχή της, χρησιμοποιώντας μίγμα θειικού και νιτρικού οξέος ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) με αναλογία 2:1 v/v. Έτσι κατάφερε την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου, σε ένα στάδιο, διατηρώντας την αναλογία C : O ~2.1.

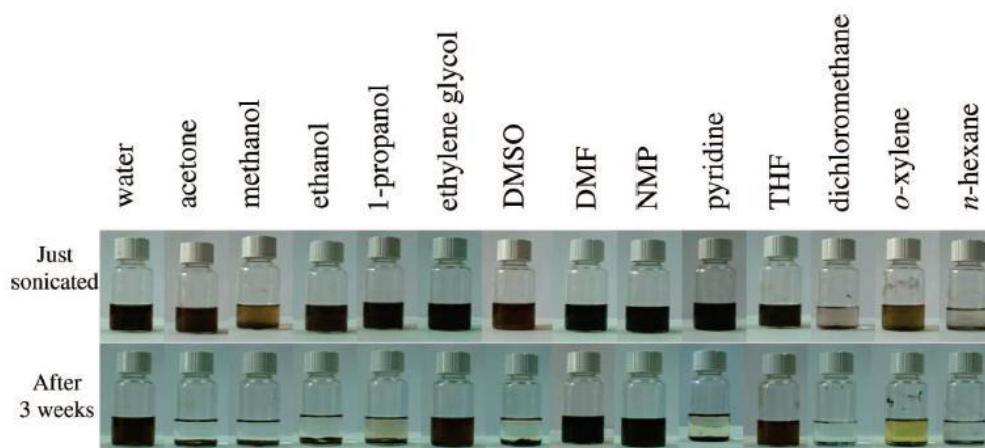
Το 1958 οι Hummers και Offerman [14] ανέπτυξαν μια μέθοδο παρασκευής οξειδίου του γραφενίου, χρησιμοποιώντας υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4), νιτρικό νάτριο (NaNO_3) και πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4). Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς και σε μικρότερο χρονικό διάστημα (λιγότερο από δυο ώρες).

Συνοψίζοντας, ο γραφίτης με τη μορφή νιφάδων που χρησιμοποιείται (flake graphite) φέρει αρκετές ατέλειες. Το γεγονός αυτό έχει βοηθήσει στο να αναπτυχθούν αρκετές μέθοδοι οξειδωσίας του με κυριότερες τις τρεις που προαναφέρθηκαν. Επισημαίνεται πως η οξειδωσία του γραφίτη εξαρτάται από τις συνθήκες (οξειδωτικά μέσα, είδος του γραφίτη, πειραματικές συνθήκες).

B2.4: Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί ένα αρκετά ενδιαφέρον υλικό, όσον αφορά τις ιδιότητές του. Η ύπαρξη πολικών ομάδων στην επιφάνειά του, του δίνουν τη δυνατότητα να φιλοξενήσει έναν μεγάλο αριθμό μορίων (τόσο ανόργανων, όσο και οργανικών) στον ενδοστρωματικό του χώρο. Μερικά από αυτά είναι: αλυσίδες υδρογονανθράκων μεγάλου μήκους [27], ιόντα μετάλλων μετάπτωσης [28], πολυμερή και υδρόφιλα μόρια [29]. Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω με το οξείδιο του γραφενίου καταλήγει στην ανάπτυξη υβριδικών υλικών που δύναται να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

Μια αρκετά σημαντική ιδιότητα του οξειδίου του γραφενίου είναι η διασπορά του σε διαλύματα. Αυτή η ιδιότητα εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, καθώς και από την επιφανειακή τροποποίηση που πραγματοποιείται κατά την οξειδωσία. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τροποποίηση με πολικές ομάδες, τόσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά [17, 30]. Πιο συγκεκριμένα, στην εικόνα B2.4 παρατηρούμε την αλληλεπίδραση του οξειδίου του γραφενίου με μία σειρά διαλυτών [17]. Για τη μελέτη της διαλυτότητας, το οξείδιο του γραφενίου διασπάρθηκε σε 10 mL διαλύτη, τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (sonicator) για μια ώρα και έπειτα αφέθηκε σε ηρεμία για 3 εβδομάδες.



Σχήμα B11: Διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε νερό και οργανικούς διαλύτες. Πάνω μετά από 1 ώρα στο sonicator και κάτω μετά από 3 εβδομάδες σε ηρεμία.

Άλλη μία σημαντική ιδιότητα του οξειδίου του γραφενίου είναι ότι συμπεριφέρεται ως μονωτής. Το ποσοστό της οξείδωσης καθορίζει και την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα κυμαίνεται από 10^{-9} S/cm έως 10^{-3} S/cm και με κατάλληλη επεξεργασία (αναγωγή για απομάκρυνση των υδρόφιλων ομάδων) μπορεί να φτάσει μέχρι τα 1.2 S/cm.

B3. ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (Phase Change Materials – PCM)

B3.1: Γενικά για τα υλικά αλλαγής φάσης

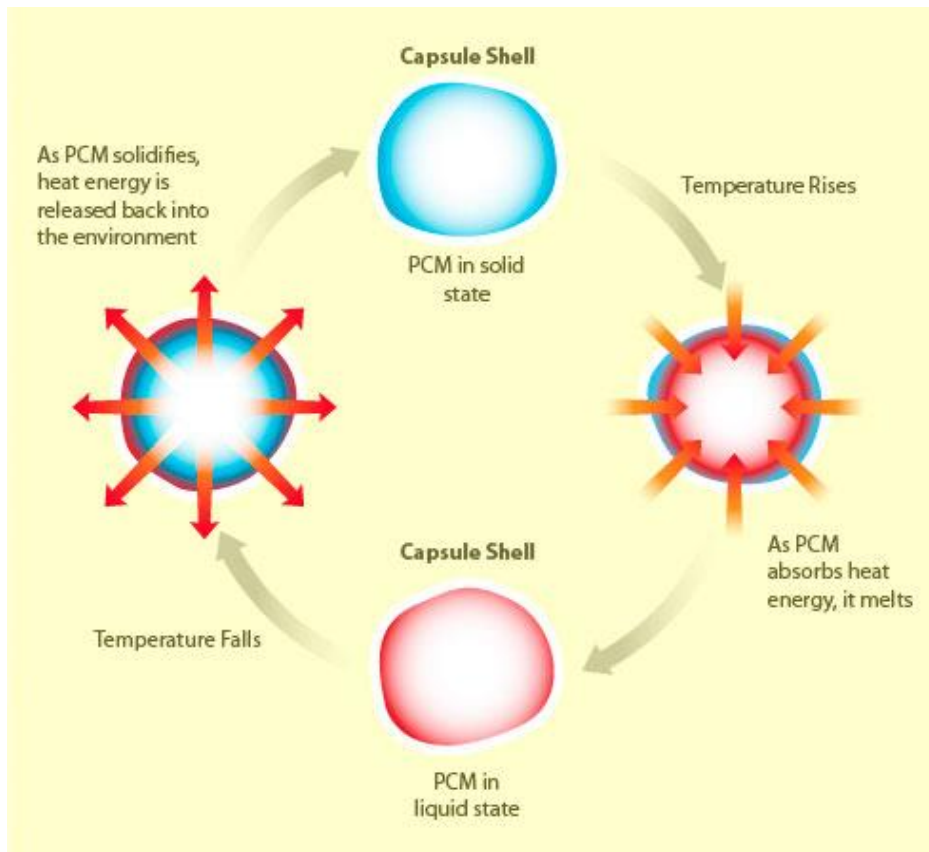
Τα PCM είναι μια κατηγορία υλικών, τα οποία απορροφούν ή απελευθερώνουν μεγάλα ποσά θερμότητας κατά την αλλαγή της φυσικής τους κατάστασης, δηλαδή από στερεά σε υγρά και αντίστροφα[31]. Είναι υλικά με υψηλή ενθαλπία σύντηξης, τα οποία έχουν την ικανότητα σε μικρό όγκο να αποθηκεύουν μεγάλα ποσά κρυφής ενέργειας κατά την τήξη τους (διατηρώντας τη θερμοκρασία του PCM και του περιβάλλοντός του σταθερή κατά την διαδικασία της αλλαγής φάσης) και να την απελευθερώνουν στο περιβάλλον σε μια πορεία ψύξης, κατά την οποία το υλικό στερεοποιείται, όταν η θερμοκρασία φτάσει την θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αλλαγή φάσης αυτών των υλικών πρέπει να βρίσκονται στο εύρος θερμοκρασιών της εφαρμογής για την οποία προορίζονται, καθώς επίσης και να έχουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα για αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας [32, 33].

B3.2: Κατηγορίες PCM

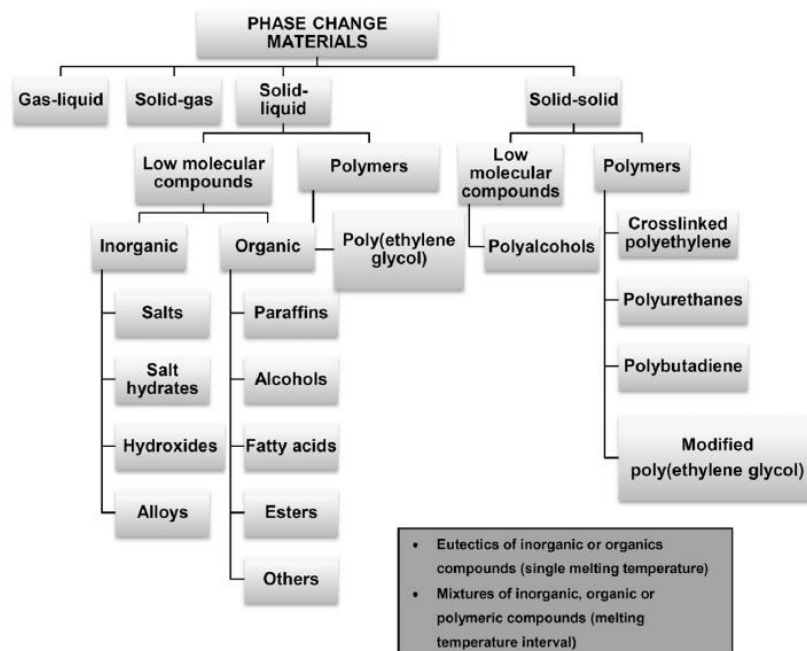
Τα PCM μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση το εύρος της θερμοκρασίας κατά την οποία συμβαίνει η αλλαγή φάσης, καθώς και με τον τρόπο μετάβασης φάσης.

Στην πρώτη περίπτωση, τα υλικά χωρίζονται στα PCM χαμηλών θερμοκρασιών, όπου η αλλαγή φάσης συμβαίνει σε θερμοκρασίες μικρότερες των 15 °C, σε PCM με εύρος θερμοκρασιών αλλαγής φάσης από 15-90 °C και σε PCM, όπου η αλλαγή φάσης συμβαίνει σε θερμοκρασίες άνω των 90 °C [34].

Ο δεύτερος τρόπος με τον οποίο μπορούν να ταξινομηθούν είναι με βάση τον τρόπο μετάβασης φάσης. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα διάγραμμα, το οποίο παρουσιάζει την κατηγοριοποίηση αυτή [35], καθώς και ένα σχήμα που δείχνει τον τρόπο λειτουργίας των PCM.



Σχήμα Β12: Τρόπος λειτουργίας υλικών αλλαγής φάσης (PCM)



Σχήμα Β13: Κατηγοριοποίηση PCM με βάση τον τρόπο μετάβασης φάσης.

Έτσι προκύπτουν τα PCM αέριας-υγρής μετάβασης, στερεάς-αέριας μετάβασης, στερεάς-υγρής μετάβασης και στερεάς-στερεάς μετάβασης.

Τα PCM στερεάς-υγρής μετάβασης χωρίζονται, με τη σειρά τους, σε ανόργανα και οργανικά. Στα ανόργανα υλικά ανήκουν διάφορα άλατα, ένυδρα άλατα της μορφής $AB_{(x)} \cdot nH_2O$, όπως το εξαένυδρο-χλωριούχο ασβέστιο ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$), διάφορα ευτηκτικά μείγματα αλάτων [36], καθώς επίσης και μεταλλικά κράματα (για υλικά αλλαγής φάσης υψηλής θερμοκρασίας) [34]. Στα οργανικά PCM ανήκουν οργανικές ενώσεις με μεγάλο αριθμό ανθράκων. Τέτοιες είναι οι παραφίνες, τα λιπαρά οξέα, τα ευτηκτικά μείγματα λιπαρών οξέων, οι εστέρες λιπαρών οξέων, καθώς επίσης και κάποιες αλκοόλες. Τέλος, σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν και κάποια πολυμερή, τα οποία βασίζονται στην πολυαιθυλενογλυκόλη (είτε με διαφορετικά μοριακά βάρη, είτε με ανάμιξη αυτής με κάποια λιπαρά οξέα).

Τα PCM στερεάς-στερεάς μετάβασης χρησιμοποιούνται σε μικρότερο βαθμό, καθώς εμφανίζουν μικρότερα ποσά κρυφής θερμότητας, κατά την μετάβαση φάσης. Ωστόσο εμφανίζουν και κάποια πλεονεκτήματα, όπως μικρή μεταβολή του όγκου κατά την αλλαγή φάσης και δεν εμφανίζουν διαρροή, όπως γίνεται κατά τις εφαρμογές των PCM στερεάς-υγρής μετάβασης [37]. Πιθανά υλικά που ανήκουν στην κατηγορία αυτήν και θα μπορούσαν να λειτουργήσουν, ως υλικά PCM, είναι πολυαλκοόλες, όπως η γλυκερίνη [38], η πενταερυθριτόλη η πενταγλυκερίνη [39] κ.α., συμπολυμερή με βάση την πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) [40-42] και το οξειδίο αυτής (PEO) [43, 44], καθώς και συμπολυμερή με βάση την πολυουρεθάνη [45-47].

B3.3: Εφαρμογές υλικών αλλαγής φάσης

Τα PCM χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Αρχικά, στην οικοδομική βιομηχανία μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως ενεργά συστήματα θερμικής αποθήκευσης (δηλαδή για αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε ώρες εκτός αιχμής [48]). Ερευνάται επίσης, η πιθανή χρήση τους σε φωτοβολταϊκά συστήματα [49], σε παθητικά συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας (δηλαδή για θέρμανση ή ψύξη χωρίς τη χρήση κάποιας συσκευής θέρμανσης), καθώς και σε διατάξεις για τον έλεγχο της υγρασίας [50, 51].

Η χρήση των υλικών αυτών επεκτείνεται και σε άλλους τομείς. Συγκεκριμένα έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες για τη χρήση τους στην αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας, για τη θέρμανση του νερού [52], καθώς και για τη συνολική εξοικονόμηση ενέργειας που χρησιμοποιείται για θέρμανση ενός χώρου [53]. Άλλες χρήσεις των υλικών αυτών, περιλαμβάνουν τη χρήση τους σε ηλεκτρονικά συστήματα, προστατεύοντας τις συσκευές από υπερθέρμανση, απορροφώντας τη θερμότητα και μειώνοντας το μέγεθος του συστήματος ψύξης [54], στην αυτοκινητοβιομηχανία για την ψύξη των μηχανών [55], και για την ενίσχυση του θερμικού συστήματος στο εσωτερικό του αυτοκινήτου [56]. Αξίζει, επίσης, να αναφερθεί η αξιοποίησή τους στην κλωστοϋφαντουργία, για τη δημιουργία θερμορυθμιστικών ινών [57, 58], καθώς και υφασμάτων που έχουν την ικανότητα να θερμαίνουν και να προστατεύουν ταυτόχρονα από την υπερθέρμανση [59], στον κλάδο της ιατρικής, ως βιοϋλικά (χρήση τους σε επιδέσμους για εγκαύματα και για θεραπείες που απαιτούν ψύξη ή θέρμανση [60] ή ενσωμάτωση τους στο οστικό “τσιμέντο” όταν γίνεται έγχυσή του στον ανθρώπινο οργανισμό προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία πολυμερισμού), και στη βιομηχανία τροφίμων για τη δημιουργία ντουλαπιών που μειώνουν την θερμοκρασία των τροφίμων [61] και πακέτων αποθήκευσης τροφίμων που διατηρούν τη θερμοκρασία σταθερή, κατά τη μεταφορά τροφίμων [62]. Τέλος, χρησιμοποιούνται σε διαστημικές εφαρμογές για την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας [63], καθώς και για την απορρόφηση θερμότητας που θα ήταν επιβλαβής για τα συστήματα του διαστημικού σκάφους [64].

B4. ΠΟΡΩΔΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

B4.1: Γενικά για τον πορώδη άνθρακα

Η επιστημονική κοινότητα έχει ασχοληθεί αρκετά με τους νανοπορώδεις άνθρακες. Αυτοί χρησιμοποιούνται λόγω της ύπαρξης μικρο- και μέσο-πορώδους, καθώς και λόγω της ύπαρξης κάποιων άλλων ιδιοτήτων, όπως είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, και η υψηλή ειδική επιφάνεια των πόρων. Μία υποκατηγορία των πορώδων ανθράκων αποτελεί ο πορώδης ιεραρχημένος άνθρακας (Hierarchical Porous Carbon-HPC).

B4.2: Χαρακτηριστικά HPC

Οι πορώδεις ιεραρχημένοι άνθρακες αποτελούν δομές άνθρακα, οι οποίες φέρουν ένα δίκτυο πόρων που μοιάζει με λαβύρινθο. Αυτοί περιέχουν μικροπορώδες και μεσοπορώδες (υπάρχει διασύνδεση μεταξύ των πόρων), ενώ μπορεί να έχουν και μακροπορώδες δίκτυο. Η υψηλή ειδική επιφάνεια που κατέχουν δημιουργεί περισσότερες ενεργές θέσεις για αντιδράσεις (όχι μόνο στην επιφάνεια του υλικού αλλά και στο εσωτερικό του), γεγονός που τα καθιστά υλικά κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές [65].

Άλλο ένα χαρακτηριστικό που διαθέτουν είναι η δυνατότητα ενίσχυσης (doping). Doping ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία γίνεται αντικατάσταση ατόμων άνθρακα με κάποια άλλα ετεροάτομα, όπως άζωτο, θείο ή οξυγόνο [66]. Με το doping επιτυγχάνεται η αλλαγή των φυσικοχημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των HPC, αυξάνοντας, επίσης, την απόδοσή τους σε διάφορες εφαρμογές [67].

Συγκεκριμένα, το doping με άζωτο είναι αυτό που έχει μελετηθεί περισσότερο. Λόγω του μεγέθους του και των ηλεκτρονίων σθένους που διαθέτει, μπορεί εύκολα να αντικαταστήσει τον άνθρακα [67]. Με την αντικατάσταση του C από το ηλεκτραρνητικότερο N στους πορώδεις ιεραρχημένους άνθρακες επιτυγχάνεται η αλλαγή της πολικότητας της επιφάνειας του HPC [68] ενώ η μετατόπιση φορτίου που συμβαίνει στο μόριο του HPC, μετά το doping με άζωτο, οδηγεί σε μία πιο δραστική μορφή του υλικού [69].

B4.3: Σύνθεση HPC

Οι μεθοδολογίες σύνθεσης των HPC είναι αρκετές και διαφέρουν, με την επιλογή να έγκειται στο είδος των χαρακτηριστικών που είναι επιθυμητά στην τελική πορώδη δομή. Οι δυο κύριες κατηγορίες είναι οι μέθοδοι σκληρής υποστήριξης και οι μέθοδοι μαλακής υποστήριξης (ανάλογα με το υλικό υποστήριξης που χρησιμοποιείται).

Κατά τις μεθόδους σκληρού χρησιμοποιούνται υλικά, όπως το ανθρακικό νάτριο, που οδηγούν σε σφαιρικούς πόρους, ενώ υλικά όπως σωματίδια ή κολλοειδής σίλικα οδηγούν στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου δικτύου πόρων, διασυνδεδεμένων μεταξύ τους. Οι μέθοδοι αυτοί δίνουν πόρους με σταθερή διάμετρο και αναλόγως το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί θα είναι γνωστό και το μέγεθος του πόρου [65]. Οι μέθοδοι αυτοί απαιτούν, ωστόσο, και μία διαδικασία που ονομάζεται etching (χημική χάραξη), με σκοπό την απομάκρυνση των ουσιών που χρησιμοποιούνται για την υποστήριξη [65, 70-72].

Στις μεθόδους μαλακής υποστήριξης, ως υλικά υποστήριξης, χρησιμοποιούνται υλικά, τα οποία αποσυντίθεται με ανθρακοποίηση. Τέτοια υλικά αποτελούν διάφορα πολυμερή, με χαρακτηριστικά παραδείγματα το τριγωνικό PEO-PPO-PEO (οξείδιο του πολυαιθυλενίου-οξείδιο του πολυπροπυλενίου-οξείδιο του πολυαιθυλενίου), το οποίο είναι εύκολα προσβάσιμο και δίνει ένα οργανωμένο αλλά μικρό μεσοπορώδες [65, 73, 74], και ο αφρός PU (πολυουρεθάνης) που χρησιμοποιείται, ως ‘σκαλωσιά’, για τη δημιουργία μακροπορώδους [73].

Η ενεργοποίηση (activation), επίσης αποτελεί έναν τρόπο εισαγωγής μικροπόρων στο ανθρακικό σκελετό. Συνδυάζεται με τις μεθόδους υποστήριξης προκειμένου να δημιουργηθεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα μικρο- μέσο και μακροπορώδους. Κατά τις μεθόδους αυτές πραγματοποιείται επεξεργασία με αντιδραστήρια, όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) [75-78].

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί η σύνθεση πορώδων ιεραρχημένων ανθράκων από απόβλητα και βιομάζα. Η ευρωπαϊκή οδηγία-πλαίσιο χαρακτηρίζει, ως απόβλητα, τις ουσίες ή τα αντικείμενα που απορρίπτονται ή υπάρχει πιθανότητα να απορριφθούν ή επιβάλλεται να απορριφθούν, ενώ, ως βιομάζα, χαρακτηρίζεται κάθε βιολογικό υλικό που προέρχεται από ζώντα ή αποβιώσαντα οργανισμό [67]. Η χρήση αυτών των υλικών, ως πρωταρχικές ενώσεις, για την σύνθεση των HPC μπορεί εκτός από το να μειώσει το

κόστος της σύνθεσης, να οδηγήσει στη δημιουργία ενός λειτουργικού υλικού από υλικά, που έχουν πρακτικά μικρή ή και μηδενική λειτουργικότητα αλλά και στο να δώσει μια πιο ενισχυμένη μορφή του υλικού ή να του προσδώσει άλλες ιδιότητες. Χαρακτηριστικά το doping των υλικών αυτών, κυρίως με ετεροάτομα, όπως είναι το άζωτο, το θείο και το οξυγόνο έχει ερευνηθεί κατά την σύνθεσή τους με χρήση αποβλήτων και βιομάζας [67, 79-81].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη βιομάζας, ως πηγή άνθρακα. Η μία περίπτωση αφορούσε τα σάκχαρα ενός ενεργειακού ποτού του εμπορίου, ενώ η δεύτερη ένα είδος άλγους, τη *Chlorella*. Πρόκειται για ένα από τα πιο σημαντικά πράσινα ευκαρυωτικά μικροφύκη. Είναι ένα από τα πράσινα μικροφύκη που έχουν μελετηθεί εκτενώς, καθώς μπορεί να αναπτύσσεται σε πολλά καλλιεργητικά μέσα, ακόμα και σε λύματα, έχει ανοχή σε ακραίες τιμές pH και θερμοκρασίας, όπως επίσης και στην παρουσία τοξικών ουσιών, όπως οι φαινόλες και τα βαρέα μέταλλα στο υπόστρωμά του. Το συγκεκριμένο μικροφύκος, λόγω της σύστασής του, έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για πάρα πολλές μελέτες και έχει χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές. Μπορεί να αποτελέσει την πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων π.χ. βιοντίζελ, κυρίως λόγω της ποσότητας των λιπών που περιέχει. Βρίσκεται στην αγορά ως συμπλήρωμα διατροφής, πρόσθετο, χρωστική κλπ., καθώς εμπεριέχει πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, ω-3 λιπαρά και βιταμίνες. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό ζωοτροφών, λιπασμάτων, αντιοξειδωτικών σκευασμάτων. Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί πως χρησιμοποιήθηκε ένας μικροοργανισμός που εν δυνάμει συμβάλει στο πρόβλημα της βιοσυσσώρευσης και έτσι από τη μία χρησιμοποιώντας το μειώνουμε το περιβαλλοντικό αυτό πρόβλημα και από την άλλη παράγουμε ένα προϊόν υψηλής αξίας.

B4.4: Εφαρμογές των HPC

Τα HPC αποτελούν υλικά ιδανικά για διάφορες εφαρμογές στο ενεργειακό, περιβαλλοντικό και καταλυτικό πεδίο, καθώς η μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαθέτουν δημιουργεί αρκετές θέσεις για αντιδράσεις. Ενεργειακά, τα HPC μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως υπερπυκνωτές, καθώς βελτιώνουν τις ιδιότητες διάχυσης των ιόντων [65, 82-84], στις μπαταρίες λιθίου για δημιουργία νέων θέσεων φόρτισης ή ως ηλεκτρόδια ανόδου [85, 86], ως υλικά για αποθήκευση υδρογόνου [87] αλλά και στις κυψέλες καυσίμων (fuel cells) [88, 89].

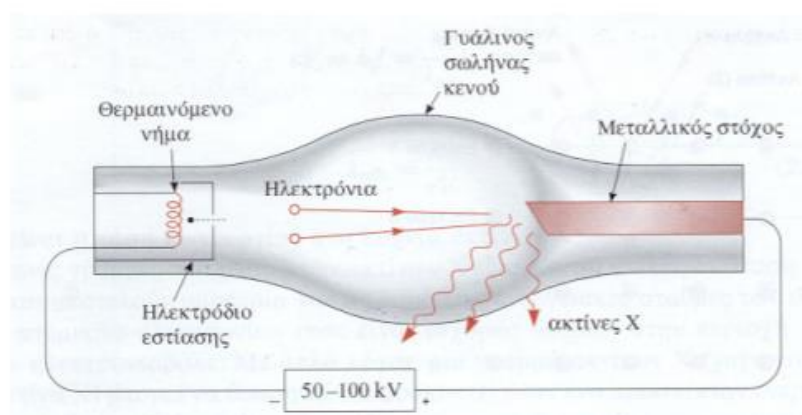
Στην κατάλυση μπορούν να αξιοποιηθούν οι ενεργές θέσεις στο εσωτερικό των πόρων, με τη χρήση διάφορων υλικών που χρησιμοποιούνται ως καταλυτικά [90, 91]. Πιο συγκεκριμένα, η φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή σε διάφορους τομείς (νανοτεχνολογία, ενέργεια κ.α.). Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί έναν από τους πιο δημοφιλείς φωτοκαταλυτικούς ημιαγωγούς [92], ωστόσο έχει κάποια μειονεκτήματα στη χρήση του, όπως ο περιορισμός της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας λόγω αναποτελεσματικής αξιοποίησης του ορατού φωτός που προκύπτει από τον υψηλό ανασυνδυασμό φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και του υψηλού ενεργειακού χάσματος [93, 94]. Επίσης, άλλο ένα μειονέκτημα είναι η αδυναμία επαναχρησιμοποίησης ή συλλογής της τιτανίας από υγρά διαλύματα, όταν αυτή είναι σε μορφή σκόνης [95]. Η χρήση, ωστόσο, του άνθρακα έχει δείξει ότι μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του διοξειδίου του τιτανίου, τόσο σε δομές, όπως το γραφένιο [92], όσο και σε πιο ιεραρχημένες δομές, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα [96]. Έτσι η αποθήκευση σε μια ιεραρχημένη πορώδη δομή άνθρακα, όπως θα αναφερθεί πειραματικά παρακάτω, θα οδηγήσει ίσως σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του διοξειδίου του τιτανίου, ενώ πιθανώς θα εξαλείψει αρκετά από τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά τη χρήση του.

Τα N-doped HPC, με τη σειρά τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Αρχικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια υποκατηγορία υπερπυκνωτών, που ονομάζονται ψευδοπυκνωτές (αποθηκεύουν ηλεκτροχημικά την ηλεκτρική ενέργεια) [97, 98], σε μπαταρίες λιθίου-θείου, απορροφώντας τα παραγόμενα σουλφίδια που σχηματίζονται κατά την λειτουργία της μπαταρίας [99, 100], ενώ σημαντική θεωρείται και η χρήση τους για περιβαλλοντικούς σκοπούς στην απομόνωση του διοξειδίου του άνθρακα [101], αλλά και στην αντικατάσταση καταλυτών υψηλού κόστους σε αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου που συμβαίνουν σε κυψέλες καυσίμων και σε μπαταρίες [69, 102].

B5.ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

B5.1: Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Conrad Röntgen. Είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda=10^{-8}-10^{-11}$. Παράγονται, υπό κενό, μεταξύ μιας ανόδου και μιας καθόδου. Η κάθοδος είναι ένα θερμαινόμενο νήμα, το οποίο απελευθερώνει ηλεκτρόνια, τα οποία προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα στην άνοδο (μέταλλο στόχος) και αυτή εκπέμπει τις ακτίνες-X. Παρακάτω εμφανίζεται η εικόνα που περιγράφει την διαδικασία αυτή.



Σχήμα B14: Δέση ηλεκτρονίων περίθλασης ακτίνων-X

Όταν η δέση ακτινοβολίας συναντά το μέταλλο της ανόδου, επιβραδύνεται και παράγει ένα συνεχές φάσμα που ονομάζεται ακτινοβολία πέδησης, στο οποίο υπάρχουν κάποιες οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές προκύπτουν από τις συγκρούσεις ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά στοιχεία, κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις που δημιουργούνται καλύπτονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα εκπέμπεται η πλεονάζουσα ενέργεια με τη μορφή ακτινοβολίας.

Ο Max von Laue το 1912 διαπίστωσε ότι όταν μια δέση ακτίνων-X διέλθει από έναν κρύσταλλο, τότε αυτή προσβάλλει το κρυσταλλικό του πλέγμα και προκαλεί διάγερση των ηλεκτρονίων των ατόμων του. 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). Έτσι ο Laue χρησιμοποίησε τα κρυσταλλικά πλέγματα (hkl), ως περιθλαστικά κέντρα. Επίσης απέδειξε ότι χρειάζονται ορισμένες συνθήκες

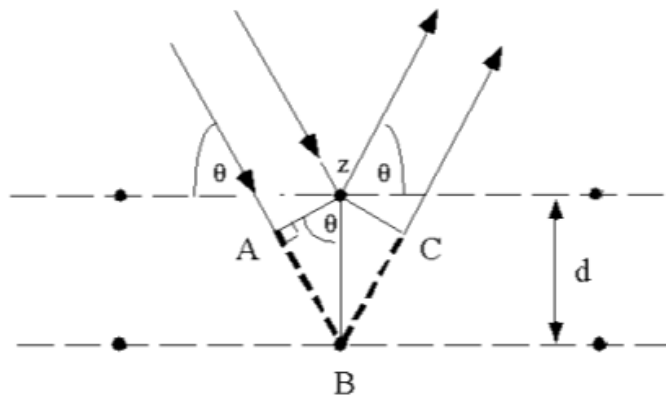
προκειμένου να γίνει περίθλαση μιας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X από ένα σύστημα παράλληλων πλεγματικών επιπέδων (hkl) σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Η ανάγκη για συμβολή εκφράστηκε από τον William Henry Bragg, ο οποίος παρατήρησε ότι ο συνδυασμός μήκους κύματος και διεύθυνσης πρόσπτωσης των ακτίνων-X δίνουν έντονες κορυφές στην σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Η περίθλαση συμβαίνει μόνο όταν η απόσταση ανάμεσα στα περιθλώμενα κύματα από διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Έτσι προκύπτει ο νόμος του Bragg:

$$AB+BC=n\lambda$$

$$AB=BC=d\sin\theta$$

$$\text{Οπότε } n\lambda=2d\sin\theta$$

Στον νόμο του Bragg, το n είναι ο ακέραιος αριθμός που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης, το λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d είναι η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος και θ είναι η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων-X.



Σχήμα B15: Πρόσπτωση ακτίνων-X πάνω σε κρύσταλλο.

B5.2: Θερμική Ανάλυση (TGA)

Κατά τη θέρμανση μίας ουσίας μεταβάλλεται η κατάστασή της, δηλαδή υφίσταται αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση, κ.α.), καθώς και διάσπαση. Με αυτές τις μεταβολές παρατηρούνται και μεταβολές στη θερμοκρασία, καθώς και πολλές φορές στη μάζα της. Για να μελετηθούν λοιπόν αυτές οι μεταβολές χρησιμοποιούνται κάποιες τεχνικές

θερμικής ανάλυσης. Τα φαινόμενα αυτά που εμφανίζονται κατά τη θερμική ανάλυση διακρίνονται σε φυσικά (εξάτμιση, εξάχνωση, ρόφηση κλπ.) και χημικά (οξειδωση, πολυμερισμός, καύση κλπ).

Η τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι μία θερμική ανάλυση, η οποία καταγράφει την μεταβολή βάρους, του δείγματος που μελετάται κατά τη θέρμανση ή ψύξη του. Μία καμπύλη TG δίνει πληροφορίες για την αλλαγή του βάρους, ανάλογα με τα θερμικά γεγονότα, τις οξειδωτικές και καταλυτικές αντιδράσεις, τη σύσταση του υλικού, καθώς και την κινητική της διάσπασης του υλικού. Το αποτέλεσμα της θερμικής αυτής ανάλυσης επηρεάζεται από τον ρυθμό θέρμανσης, την ατμόσφαιρα του φούρνου, τη μάζα και το μέγεθος του δείγματος, την προκατεργασία του δείγματος, τον τρόπο τοποθέτησης, καθώς επίσης και τη θερμική του αγωγιμότητα.

B5.3: Φασματοσκοπία Raman

Οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιούνται οι μοριακές δονήσεις είναι 2: η δόνηση των ατόμων με απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία δίνει το υπέρυθρο φάσμα IR και η δόνηση των ατόμων με απορρόφηση ορατού φωτός που δίνει το φάσμα Raman.

Η φασματοσκοπία Raman μελετά το φαινόμενο, κατά το οποίο αλλάζει η συχνότητα του φωτός όταν σκεδαζείται από μόρια. Όταν το σκεδαζόμενο φως έχει την ίδια συχνότητα με το προσπίπτον φως, τότε πραγματοποιείται ελαστική σκέδαση ή αλλιώς σκέδαση Rayleigh. Αν όμως υπάρξει αλληλεπίδραση μεταξύ φωτός και μορίου με ανταλλαγή ενέργειας, τότε εκπέμπεται μία ακτινοβολία με διαφορετική συχνότητα από την αρχική. Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται ανελαστική σκέδαση ή αλλιώς σκέδαση Raman. Λόγω της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας το μόριο μεταβαίνει κβαντικά σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Το μόριο από την προσπίπτουσα ακτινοβολία μπορεί είτε να πάρει ενέργεια, είτε να χάσει ενέργεια. Όταν αυξάνεται η δονητική ενέργεια του μορίου τότε παρατηρείται η σκέδαση anti-Stokes Raman, ενώ όταν μειώνεται η δονητική ενέργεια του μορίου, τότε παρατηρείται η σκέδαση Stokes Raman. Ωστόσο, για να παρατηρηθεί η σκέδαση Raman απαιτείται η μεταβολή της πολωσιμότητας να είναι διάφορη του μηδενός, δηλαδή:

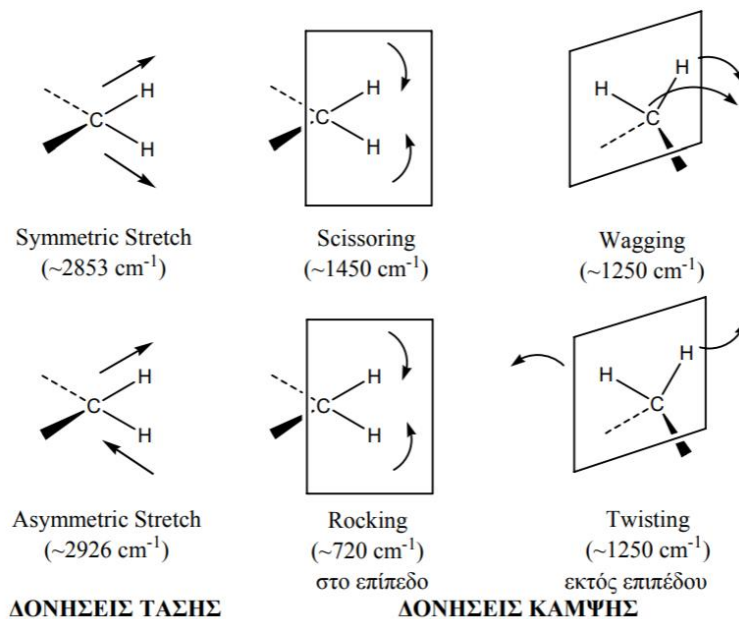
$$\left(\frac{\theta\alpha}{\theta q_i}\right)_0 \neq 0,$$

Όπου α : σταθερά αναλογίας η οποία ονομάζεται πολωσιμότητα και q_i είναι η συντεταγμένη δονήσεως που περιγράφει μια μερική δόνηση του μορίου [103].

B5.4: Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από το υλικό. Γενικά αποτελεί μία από τις σημαντικότερες φασματοσκοπίες καθώς χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό υλικών καθώς και για τον έλεγχο της καθαρότητάς του.

Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ένα μόριο μπορεί να δονείται με περισσότερους από έναν τρόπους. Έτσι παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως δονήσεις έκτασης και τάσης όπου μεταβάλλεται το μήκος του δεσμού (stretch), κάμψης και παραμόρφωσης (bending), όπου μεταβάλλεται η γωνία των δεσμών, συστροφής (twisting) και αιώρησης (rocking). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι αυτοί που καθορίζουν το πόσες δονήσεις θα εμφανίσει ένα μόριο. Ένα γραμμικό μόριο που αποτελείται από N άτομα θα εμφανίσει $3N-5$ δονήσεις, ενώ ένα μη γραμμικό μόριο δονείται με $3N-6$ δονήσεις.



Σχήμα B16: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή.

Η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα μαζί με την συγκέντρωση του δείγματος δίνεται από τον νόμο Beer.Lambert.Bouguer:

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

Όπου I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα, C είναι η συγκέντρωση του δείγματος, l είναι το πάχος του δείγματος και a είναι ο συντελεστής απορρόφησης. Με λογαρίθμιση αυτής της σχέσης προκύπτει αυτή η εξίσωση:

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

όπου ϵ είναι ο συντελεστής απόσβεσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι σχέσεις αυτές ισχύουν για μονοχρωματική ακτινοβολία σε μικρές συγκεντρώσεις ενώ διαφοροποιούνται για διαφορετικές συνθήκες. Ο δεύτερος τύπος μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

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

Όπου A είναι η απορρόφηση και T είναι η διαπερατότητα.

Συνεπώς με βάση τα παραπάνω, το φάσμα υπέρυθρου είναι ικανό να μας δώσει μια εκτίμηση για την μοριακή δομή του μορίου. Επίσης, επειδή το φάσμα απορρόφησης

στο υπέρυθρο αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου, μπορεί να χρησιμεύσει ως δακτυλικό αποτύπωμα για την εύρεση και διαμόρφωση των χαρακτηριστικών ομάδων του.

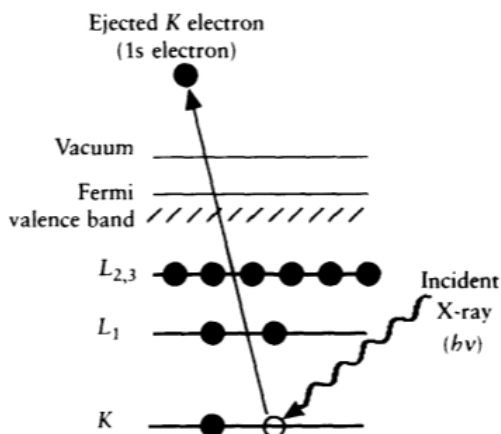
B5.5: Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS) είναι μία ποσοτική τεχνική επιφανειακής ανάλυσης που χρησιμοποιείται αρκετά συχνά, η οποία φανερώνει τη στοιχειακή σύνθεση μέσω της χημικής και ηλεκτρονιακής κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια ενός δείγματος [104].

Κατά την τεχνική αυτή, το δείγμα φωτοβολείται με μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X ενέργειας $h\nu$ που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή ηλεκτρονίων σε συνθήκες υπερευνηλού κενού. Παράλληλα μετράται η κινητική ενέργεια (E_{kin}) και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που φεύγουν από το δείγμα. Μέσω της κινητικής ενέργειας μπορούμε να βρούμε την ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου από τον τύπο:

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

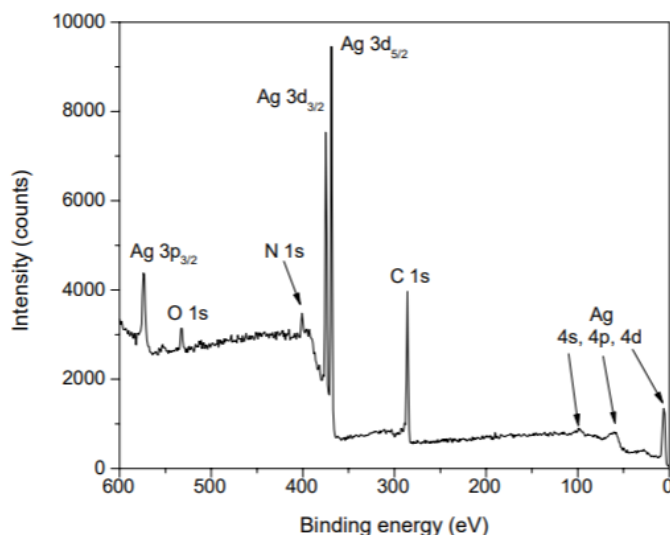
Όπου $h=6.62 \times 10^{-23}$ Js (σταθερά του Planck), $h\nu$ είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου που αλληλεπιδρά με την επιφάνεια, E_B είναι η ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου και Φ το έργο εξόδου.



Σχήμα B17: Αναπαράσταση εκπομπής φωτοηλεκτρονίων

Σε ένα φάσμα XPS, ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανιχνεύεται σχεδιάζεται ενάντια στις ενέργειες δέσμευσης. Τα φωτοηλεκτρόνια προέρχονται από εσωτερικές στοιβάδες και το κάθε στοιχείο παράγει χαρακτηριστικό σύνολο κορυφών σε συγκεκριμένες ενέργειες δέσμευσης.

Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε ένα τυπικό φάσμα XPS, το οποίο περιέχει ασήμι, οξυγόνο, άζωτο και άνθρακα [105].



Σχήμα B18: Τυπικό φάσμα δείγματος που περιέχει ασήμι, άζωτο, οξυγόνο και άνθρακα

Όπως παρατηρούμε τα ηλεκτρόνια που δίνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές για κάθε στοιχείο είναι αυτά των εσωτερικών στοιβάδων. Τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται και δεν επηρεάζονται από ενεργειακές απώλειες είναι υπεύθυνα για τις κορυφές, ενώ αυτά που υφίστανται ανελαστική ενεργειακή απώλεια είναι υπεύθυνα για το υπόβαθρο του φάσματος [106]. Έτσι με βάση την ένταση των γραμμών μπορεί να γίνει ανάλυση και να βρεθεί η στοιχειακή σύσταση του δείγματος [105].

Ωστόσο, με κατάλληλη επεξεργασία του φάσματος μπορεί να γίνει έλεγχος της χημικής κατάστασης του υλικού ή των χημικών ομάδων του. Αυτό συμβαίνει γιατί η ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου εξαρτάται τόσο από την φωτοεκπομπή, όσο και το χημικό περιβάλλον και την οξειδωτική κατάσταση του υλικού. Έτσι σε ένα φάσμα προκύπτουν διαφοροποιήσεις στις στοιχειώδεις ενέργειες και έτσι προκύπτουν οι χημικές μετατοπίσεις, όπου με κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να δώσουν ακριβώς τη στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του υλικού.

B5.6: Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία N₂

Προσρόφηση είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού ή διαλυμένου στερεού σε μια επιφάνεια. Τα υλικά που έχουν την ικανότητα να προσροφούν στην επιφάνειά τους τα προαναφερθέντα ονομάζονται προσροφητικά. Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται, ως φυσική, όταν η δέσμευση οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (20-50kJ/mol), ενώ χαρακτηρίζεται ως χημική, όταν δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί μεταξύ του προσροφούμενου υλικού και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού.

Με τον όρο επιφάνεια, κατά το φαινόμενο της προσρόφησης, εννοούμε όχι τόσο την εξωτερική επιφάνεια του μορίου, αλλά κυρίως την εσωτερική του επιφάνεια, δηλαδή την επιφάνεια των πόρων του. Έτσι η προσρόφηση εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος της επιφάνειας των πόρων του προσροφητικού υλικού. Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: Τους μακροπόρους με διάμετρο μεγαλύτερη από 50nm, τους μεσοπόρους με διάμετρο από 2-50nm και τους μικροπόρους με διάμετρο μικρότερη από 2nm. Η διάμετρος του πόρου καθορίζει αν θα υπάρξει ή όχι προσρόφηση σε κάποιο υλικό.

Η διαδικασία για την εύρεση της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού βασίζεται στην προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του υλικού με δυνάμεις Van der Waals (φυσική προσρόφηση). Κατά τη διαδικασία αυτή, τα μόρια του αδρανούς αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια του υλικού στρωματικά δηλαδή καλύπτουν αρχικά την επιφάνεια με ένα στρώμα μορίων και έπειτα αρχίζουν να δημιουργούν ένα επιπλέον στρώμα με τη διαδικασία να συνεχίζεται έτσι μέχρι να πληρωθεί ο πόρος. Από το πρώτο στρώμα που σχηματίζεται μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την επιφάνεια του πόρου, ενώ από τον συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για το μέγεθος των πόρων.

Όταν προσροφάται η αέρια ουσία σε ένα προσροφητικό υλικό, τότε δημιουργείται μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της αέριας φάσης του προσροφημένου αερίου και της στερεάς φάσης του προσροφητικού υλικού. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη μερική πίεση των ατμών της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί (συγκέντρωση), καθώς και από τον όγκο της ουσίας που προσροφήθηκε. Έτσι προκύπτουν κάποια διαγράμματα αναλόγως την παράμετρο που διατηρείται σταθερή. Γενικά τα διαγράμματα που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι αυτά που

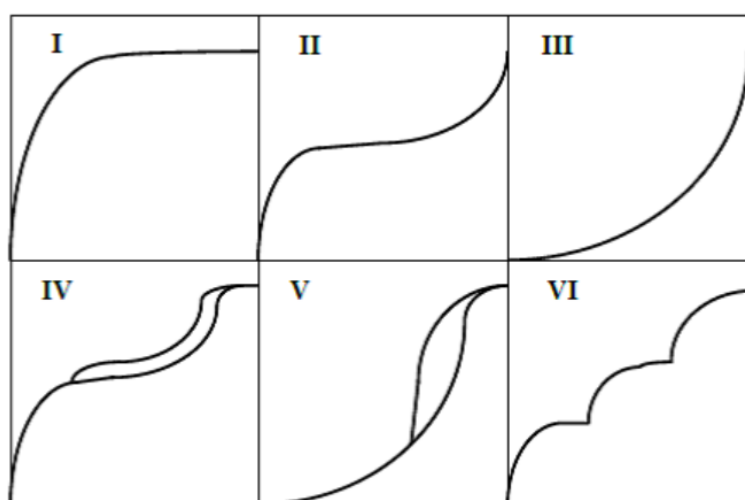
παρουσιάζουν ισόθερμες καμπύλες, τα οποία για σταθερή θερμοκρασία δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου συναρτήσει της πίεσης. Σύμφωνα με την IUPAC, υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων.

Ο πρώτος τύπος I ή αλλιώς ισόθερμος Langmuir δείχνει τον βαθμιαίο κορεσμό της επιφάνειας από το υλικό που προσροφάται, το οποίο σχηματίζει ένα μονομοριακό στρώμα πάνω σε αυτή (χημική προσρόφηση) [107].

Στον δεύτερο τύπο II το μονομοριακό στρώμα σχηματίζεται στην επιφάνεια. Στο σημείο που αλλάζει η καμπύλη έχουμε αύξηση του προσροφούμενου μορίου λόγω συμπύκνωσης του αερίου στους πόρους (φυσική προσρόφηση). Στον τέταρτο τύπο IV η επιπλέον γραμμή στο διάγραμμα σηματοδοτεί τον σχηματισμό και δεύτερου στρώματος μετά τον σχηματισμό του πρώτου [107].

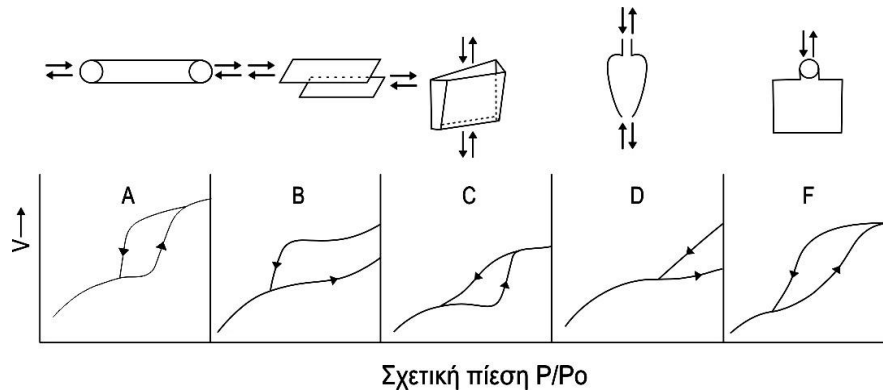
Ο τρίτος τύπος III που είναι σπάνιος και εμφανίζεται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου – προσροφητικού απαιτούμενες για το σχηματισμό μονοστρώματος. Παρόμοιο διάγραμμα παρατηρούμε και στον τύπο V (ίδια σχάση όπως του ζεύγους II με IV) [107].

Ο έκτος τύπος VI είναι σπάνιος και αναφέρεται στην προσρόφηση, από στρώμα σε στρώμα, σε μια ομοιόμορφη επιφάνεια. Η οξύτητα που έχουν τα σκαλοπάτια του διαγράμματος εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία. Παρακάτω ακολουθεί η εικόνα που δείχνει τους τύπους των ισόθερμων.



Σχήμα B19: Ισόθερμες προσρόφησης κατά IUPAC

Πειραματικά παρατηρείται ότι στα πορώδη υλικά εμφανίζονται φαινόμενα υστερήσεως (στα διαγράμματα παρατηρείται ένας βρόχος υστερήσεως). Σε ορισμένη περιοχή P/P_0 η ισόθερμος εκρόφησης εμφανίζεται πιο πάνω από την ισόθερμο προσρόφησης. Αυτό πρακτικά συμβαίνει διότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/P_0 από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφηση του, δηλαδή οι πόροι πληρούνται σε μεγαλύτερη σχετική πίεση από ότι αδειάζουν. Στην παρακάτω εικόνα εμφανίζονται τα πέντε είδη βρόχων και οι πέντε μορφές πόρων που εμφανίζονται [107].



Σχήμα Β20: Πέντε βασικοί τύποι υστερήσεως κατά τη φυσική προσρόφηση επί πορώδων υλικών και η αντίστοιχη γεωμετρική μορφή των πόρων στους οποίους συμβαίνει.

Γενικά έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα που επιτρέπουν τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών και των πόρων των στερεών και μπορούν να προβλέψουν και τους έξι διαφορετικούς τύπους ισόθερμων.

Ισόθερμος Brunauer – Emmett – Teller (BET)

Η θεωρία BET ανακαλύφθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller και μπορεί να εξηγήσει αρκετά ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και κυρίως την ισόθερμο τύπου II. Η θεωρία αυτή θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποτελεί συνέχεια της θεωρίας του Langmuir, καθώς αναγνωρίζει τη δημιουργία περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων κατά την προσρόφηση. Από τη στιγμή που τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, για κάθε μονόστωμα ισχύει η εξίσωση Langmuir:

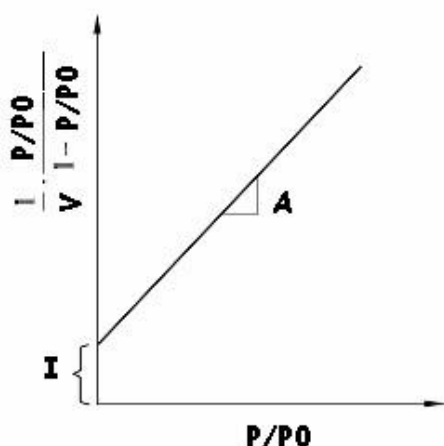
$$\left(\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m} \right),$$

και από αυτή προκύπτει η εξίσωση BET ανάλογη της Langmuir:

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

Όπου P είναι η μερική πίεση του προσροφούμενου, P₀ η πίεση κορεσμού, V ο όγκος του προσροφούμενου αερίου, V_m ο όγκος του αερίου που απαιτείται για τον σχηματισμό μονοστρώματος και c η σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως στο πρώτο στρώμα και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως.

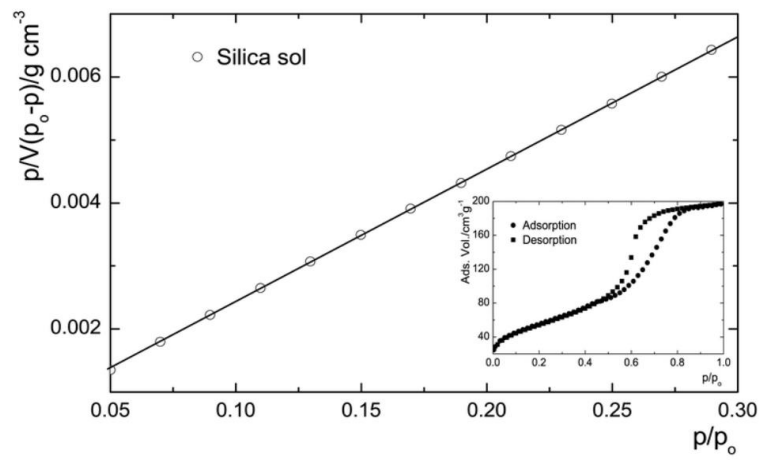
Η ειδική επιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί μέσω γραφικής παράστασης που λαμβάνεται μετά από κατάλληλη επεξεργασία του δείγματος. Παρακάτω εμφανίζονται δυο εικόνες. Στην πρώτη εμφανίζεται, θεωρητικά, η ισόθερμος BET μαζί με τη μέθοδο υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας, ενώ στη δεύτερη εμφανίζεται ένα παράδειγμα ισόθερμου BET όπως λαμβάνεται μετά τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος.



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

οπότε υπολογίζεται ο ογκος V_m
και στη συνέχεια η ειδικη επιφανεια
απο τον τυπο: $S_g = \frac{N_A \omega V_m}{22400}$

Σχήμα B21: Αριστερά θεωρητικά μία ισόθερμος BET και δεξιά η μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου N_A ο αριθμός Avogadro και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του προσροφούμενου αερίου



Σχήμα Β22: Ισόθερμη ΒΕΤ απορρόφησης αζώτου σε σίλικα.

Μέθοδος DFT

Το φαινόμενο της υστέρησης μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε το μέγεθος (επιφάνεια S_p , όγκο V_p , ακτίνα r_p) και την κατανομή του μεγέθους των πόρων με την μέθοδο DFT (Density Functional Theory) Για τον προσδιορισμό του μακροπορώδους χρησιμοποιείται η ποροσιμετρία υδραργύρου (Hg), ενώ για το μεσοπορώδες και το μικροπορώδες η ποροσιμετρία αζώτου (N_2)

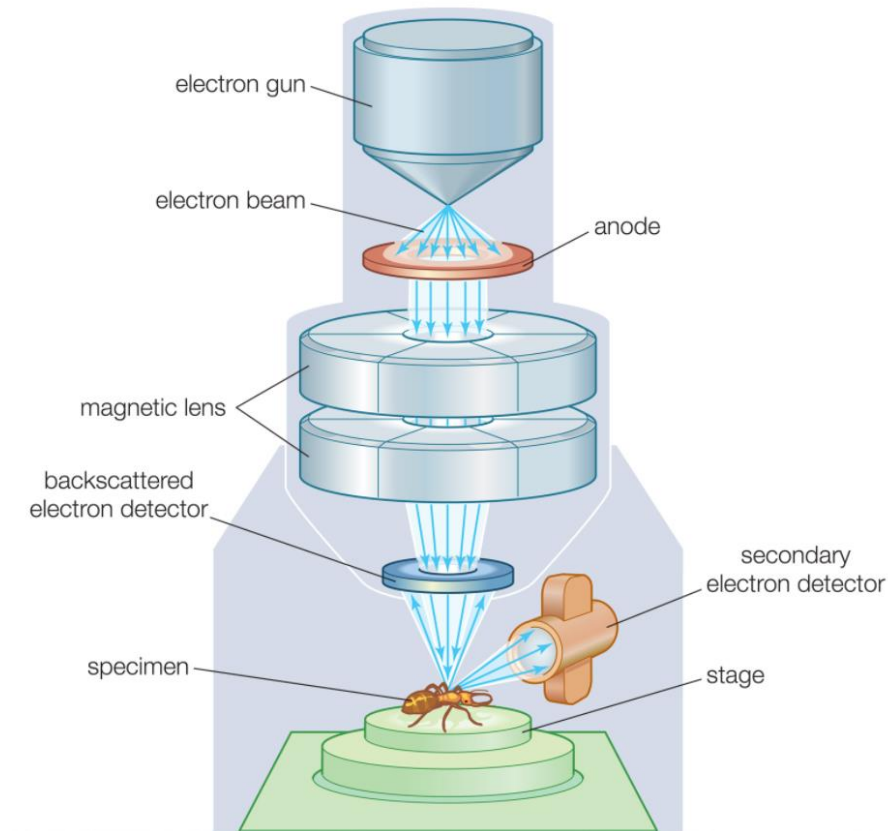
B5.7: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιείται για την εύρεση της μορφολογίας και της τοπογραφίας της επιφάνειας των στερεών. Χρησιμοποιείται σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών, από τον κλάδο της βιολογίας μέχρι τον κλάδο των υλικών. Η μεγέθυνση που προσφέρει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι από 100-100000 φορές ανάλογα με το δείγμα, γεγονός που δίνει σε αυτή τη μικροσκοπία καλύτερη διακριτικότητα από την οπτική μικροσκοπία. Το μικροσκόπιο επίσης φέρει πολλές φορές ένα σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της ετερογένειας των δειγμάτων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πραγματοποιεί παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος μας δίνουν τις πληροφορίες που χρειαζόμαστε για την μορφολογία του δείγματος. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή, επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται από την επιφάνεια οπισθοσκεδαζόμενα (backscattering) και δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια. Αυτά δημιουργούν ένα σήμα, το οποίο με τη βοήθεια του υπολογιστή μεταφράζεται σε εικόνα της μορφολογίας και της τοπογραφίας της επιφάνειας του δείγματος.

Η διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης βρίσκεται σε ένα θάλαμο κενού. Αρχικά, παράγεται μια δέσμη ηλεκτρονίων με έναν εκτοξευτή ηλεκτρονίων. Αυτή επιταχύνεται μέσω μιας ανόδου, συγκεντρώνεται και κατευθύνεται προς το

δείγμα με τη βοήθεια μαγνητικών φακών. Στη συνέχεια, ανιχνευτές εντοπίζουν τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, μετατρέπονται σε σήματα και μεταφέρονται στο υπολογιστικό σύστημα όπου μεταφράζονται σαν εικόνες.



Σχήμα B23: Αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

B5.8: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) αποτελεί μία τεχνική θερμικής ανάλυσης, κατά την οποία μετριέται η διαφορά της ποσότητας θερμότητας που χρειάζεται για την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος και του δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια γίνεται μέτρηση των αλλαγών των φυσικών ιδιοτήτων και της θερμοκρασίας ενός δείγματος σε σχέση με τον χρόνο.[108].

Ανάλογα με τη λειτουργία υπάρχουν δύο τύποι DSC. Ο πρώτος τύπος είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ροής θερμότητας (Heat-flux DSC). Στον τύπο αυτό το δείγμα τοποθετείται σε μία θήκη. Αυτή μαζί με μία άδεια θήκη αναφοράς τοποθετούνται σε έναν θερμοηλεκτρικό δίσκο που περιβάλλεται από φούρνο. Στη συνέχεια ο

φούρνος θερμαίνεται με γραμμικό ρυθμό και η θερμότητα αυτή μεταφέρεται στις δύο θήκες μέσω του θερμοηλεκτρικού δίσκου. Λόγω όμως διαφοράς θερμοχωρητικότητας του δείγματος δημιουργείται μια διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και αναφοράς και η ροή θερμότητας δίνεται από τον τύπο:

$$q=\Delta T/R$$

όπου q: ροή θερμότητας δείγματος, ΔT : Διαφορά θερμοκρασίας δείγματος και αναφοράς και R η αντίσταση του θερμοηλεκτρικού δίσκου [109, 110].

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με αντιστάθμιση ισχύος (power compensated DSC) αποτελεί τον δεύτερο τύπο. Σε αυτόν τα δοχεία του δείγματος και του δείγματος αναφοράς τοποθετούνται σε διαφορετικούς φούρνους και θερμαίνονται από διαφορετικούς θερμαντήρες. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία και η διαφορά στην θερμική δύναμη που απαιτείται για να διατηρηθούν στην ίδια θερμοκρασία απεικονίζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου [109, 111].

ΜΕΡΟΣ Γ΄:
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

Γ1. ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα χημικά αντιδραστήρια, οι διαλύτες, και τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς ο χημικός τους τύπος και η εταιρία προέλευσής τους παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

Γ1.1: Αντιδραστήρια

Όνομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
<u>Γραφίτης (Graphite)</u>	C	≥99.8%	Fluka (50870)
<u>Χλωριούχο κάλιο (Potassium chlorate)</u>	KClO ₃	99+%	Alfa Aesar (A17075)
<u>Βρωμιούχο κάλιο (Potassium Bromide)</u>	KBr	For IR spectroscopy	Merck (104907)
<u>Υδροξείδιο του Νατρίου (Sodium Hydroxide)</u>	NaOH	--	Merck (106498)
<u>Αδαμαντάνιο (Adamantane)</u>	C ₁₀ H ₁₆	≥99%	Sigma-Al- drich (100277)
<u>1-Αδαμαντυλαμίνη (1-Adamantylamine)</u>	C ₁₀ H ₁₇ N	97%	Sigma-Al- drich (138576)
<u>Νανοδοματίδια Οξειδίου του Τιτανίου</u>	TiO ₂	-	-
<u>(3-Αμινοπροπυλ)Τριαίθοξυσι- λάνιο (APTEOS)</u>	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	99%	Sigma-Al- drich (440824)

<u>LUDOX</u>	SiO ₂	30 wt. % suspension in H ₂ O	Sigma-Al- drich (420824)
<u>Σουκρόζη</u> (<u>Sucrose</u>)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	--	Sigma-Al- drich (S5016)
<u>Στεατικό οξύ</u> (<u>Stearic acid</u>)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Analytical Standard	Supelco (85679)
<u>Εξαένυδρος Νιτρικός</u> <u>Ψευδάργυρος</u> (<u>Zinc Nitrate Hexahydrate</u>)	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	98%	Sigma-Al- drich (228737)

Γ1.2: Διαλύτες

Όνομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
<u>Αιθανόλη</u> (<u>Ethanol</u>)	C ₂ H ₆ O	Absolute for analy- sis	Merck
<u>N,N-Διμέθυλοφορμα-</u> <u>μίδιο</u> (<u>N,N-</u> <u>dimethylformamide</u>)	C ₃ H ₇ NO	≥99.9%	Merck (1.02937)
<u>Απεσταγμένο Νερό</u> (<u>Distilled Water</u>)	H ₂ O	-	-

Γ1.3: Οξέα

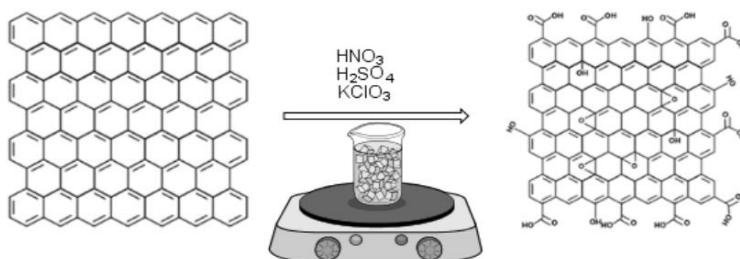
Όνομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
<u>Νιτρικό οξύ</u> (Nitric Acid)	HNO ₃	65%	Merck (100456)
<u>Θειικό Οξύ</u> (Sulfuric Acid)	H ₂ SO ₄	95-97%	Merck (100731)

Γ2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Γ2.1: Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO-Graphene Oxide)

Σε ένα ποτήρι ζέσης των δυο λίτρων προστέθηκαν 5g γραφίτη, 200mL H₂SO₄ και 100mL HNO₃ και αφέθηκαν για ανάδευση 20 λεπτά στους 0 °C (χρήση παγόλουτρου). Μετά το πέρας των 20 λεπτών έγινε προσθήκη 50 g χλωριούχου καλίου (KClO₃), με αργό ρυθμό και σε μικρές ποσότητες και το μίγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 18 ώρες.

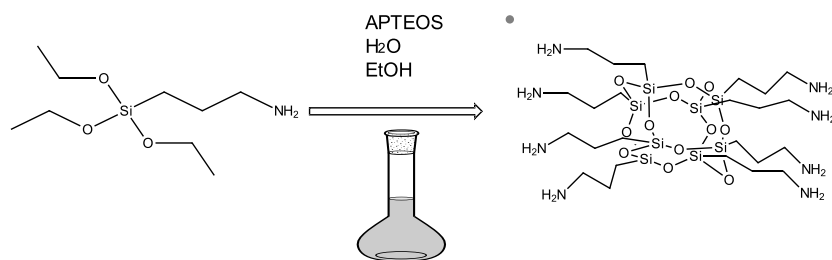
Μετά το πέρας των 18 ωρών έγινε τερματισμός της αντίδρασης με αραιώση του δείγματος σε 1,5L απιονισμένου νερού (H₂O). Έπειτα πραγματοποιήθηκαν 8 αλλαγές του υπερκείμενου νερού (οι αλλαγές πραγματοποιούνταν με 4-5 ώρες περίπου διαφορά η μία από την άλλη) μέχρι η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Έπειτα το υλικό απλώθηκε σε ύαλο για ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος.



Σχήμα Γ1: Απεικόνιση της σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου

Γ2.2: Σύνθεση κύβων (3-αμινοπροπυλ-)τριαιθόξυσιλανίου (APTEOS-Cubes)

Σε ογκομετρική φιάλη των 250mL προστέθηκαν 26,33mL 3-αμινοπροπυλ-τριαιθόξυσιλανίου (APTEOS). Σε έναν άλλον ογκομετρικό σωλήνα προστέθηκαν 252mL EtOH και 18mL H₂O. Έπειτα από τον ογκομετρικό σωλήνα προστέθηκαν 20 mL του μίγματος EtOH/H₂O στην ογκομετρική φιάλη με αργό ρυθμό. Σταδιακά αυξανόταν ο ρυθμός της προσθήκης, η οποία συνεχίστηκε μέχρι να φτάσει το μίγμα APTEOS-EtOH-H₂O στη χαραγή. Κατά αυτόν τον τρόπο συντέθηκαν APTEOS cubes, συγκέντρωσης C=0,45M. Το υλικό αποθηκεύτηκε σε σκιερό μέρος για μελλοντική χρήση.



Σχήμα Γ2: Πορεία σύνθεσης APTEOS cubes

Γ2.3: Τροποποίηση οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA)

100mg οξειδίου του γραφενίου (GO) προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως μαζί με 50mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών πραγματοποιήθηκε προσθήκη σταγόνων NaOH (συγκέντρωσης 1M), με σκοπό το pH να φτάσει στο 8-8,5. Στη συνέχεια, σε άλλο δοχείο διαλύουμε 300mg 1-αδαμαντυλαμίνης (ADMA) σε 50mL EtOH. Μόλις διαλύθηκαν, το μίγμα προστέθηκε στο ποτήρι ζέσεως που περιείχε το GO (στάγδην με αργό ρυθμό). Παρατηρήθηκε κροκίδωση (δημιουργία συσσωματώματος) κατά τη διάρκεια της προσθήκης. Αφού προστέθηκε όλη η ποσότητα ADMA-EtOH, το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση 24 ωρών. Την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκαν φυγοκεντρήσεις και εκπλύσεις του δείγματος (3 φορές) με 20mL διαλύματος EtOH/H₂O (αναλογία 1:1). Τέλος, το προκύπτον υλικό ξηράνθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Γ2.4: Τροποποίηση οξειδίου του γραφενίου με APTEOS cubes (GO-APTEOS)

Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 100mg GO μαζί με 200mL H₂O, τα οποία αναδεύτηκαν για 24 ώρες. Την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στο 7-8 με σταγόνες NaOH (1M). Μόλις η τιμή του pH έφτασε στην επιθυμητή, προστέθηκαν στάγδην 40mL APTEOS cubes. Παρατηρήθηκε κροκίδωση δηλαδή δημιουργία συσσωματώματος. Στη συνέχεια, ακολούθησε ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας αυτών των ωρών, πραγματοποιήθηκαν φυγοκεντρήσεις και εκπλύσεις (4 φορές) του δείγματος με H₂O. Το υλικό απλώθηκε σε ύαλο για ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Γ2.5: Χρήση των GO, GO-ADMA και GO-APTEOS για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης PCM με χρήση στεατικού οξέος.

120mg στεατικού οξέος ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) προστέθηκαν σε 3 ποτήρια ζέσεως, τα οποία θερμάνθηκαν στους $80\text{-}85^\circ\text{C}$ (τουλάχιστον 10 βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του στεατικού οξέος), μέχρι να γίνει η αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό. Στη συνέχεια, στο πρώτο beaker προστέθηκαν 40mg GO, στο δεύτερο 40mg GO-ADMA και στο τρίτο 40mg GO-APTEOS και παρέμειναν για 2-3 μέρες στους 80°C , μέχρις ότου το περιεχόμενο να γίνει ομοιογενές. Μετά το πέρας των 3 ημερών, τα υλικά τοποθετήθηκαν σε ύαλο για ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα υλικά έχουν κωδικούς GO SA-PCM, GO-ADMA SA-PCM και GO-APTEOS SA-PCM.

Γ2.6: Χρήση των GO, GO-ADMA και GO-APTEOS για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης PCM με χρήση εξαΰδατου νιτρικού ψευδαργύρου .

Σε τρία ποτήρια ζέσεως προστέθηκε 1g εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και ακολούθησε η θέρμανση στους 47°C (τουλάχιστον 10 βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου) μέχρι να γίνει υγρό το περιεχόμενο. Στη συνέχεια προστίθενται στο πρώτο beaker 24,5mg GO, στο δεύτερο 24,5mg GO-ADMA και στο τρίτο 24,5mg GO-APTEOS και αφήνονται για μισή ώρα στους 47°C για να γίνει το περιεχόμενο ομοιογενές. Τα υλικά έχουν κωδικούς GO ZN-PCM, GO-ADMA ZN-PCM και GO-APTEOS ZN-PCM.

Γ3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΠΟΡΩΔΗ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Γ3.1: Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας στο εσωτερικό πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με σκοπό τη χρήση του σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές

Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκαν 20g LUDOX μαζί με 10mL H₂O και 0,4185 g τιτανίας (TiO₂). Σε ένα άλλο beaker διαλύθηκαν 6g σουκρόζης σε 60mL H₂O. Μόλις η σουκρόζη διαλύθηκε, το διάλυμα αυτό προστέθηκε σε εκείνο με το LUDOX και ακολούθησε ανάδευση. Έπειτα το διάλυμα μοιράστηκε ισόποσα σε δοχεία, πάγωσε σε υγρό άζωτο και τοποθετήθηκε στο freeze dryer για 48 ώρες.

Μετά το πέρας των 48 ωρών το υλικό είχε λευκό χρώμα και ήταν αρκετά φουσκωμένο έχοντας υφή μονόλιθου. Στη συνέχεια, το υλικό τοποθετείται στο σωληνωτό φούρνο (800°C για 4 ώρες). Όταν παραλήφθηκε το δείγμα από το φούρνο ζυγίστηκε, με σκοπό να υπολογιστεί η ποσότητα NaOH, συγκέντρωσης 3M, που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί το etching (χάραξη). Στο επόμενο στάδιο, το υλικό διασπάστηκε σε 100-120mL H₂O και στη συνέχεια η διασπορά το δείγματος προστέθηκε σε διάλυμα NaOH 3M (σε 240ml H₂O διαλύονται 29,23g NaOH) Ακολούθησε η θέρμανση στους 80°C (etching) σε ελαιόλουτρο για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό, πραγματοποιώντας τις εκπλύσεις με ζεστό νερό, μέχρι το pH να φτάσει στην τιμή του απεσταγμένου νερού. Τέλος, το υλικό συλλέχθηκε (HPC-TiO₂) και τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Γ3.2: Σύνθεση πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση χλωρέλλας (chlorella) ως πιθανού N-doped υλικού

Η σύνθεση αυτού του υλικού βασίστηκε στην ίδια πειραματική πορεία με εκείνη που αναφέρθηκε στο Γ3.1, με αλλαγή στις αναλογίες και χωρίς τη χρήση των νανοσωματιδίων τιτανίας. Για τη συγκεκριμένη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 10g LUDOX, τα οποία διαλύθηκαν με ανάδευση σε 5 mL νερό. Έπειτα, αντί για σουκρόζη χρησιμοποιήθηκαν 2,69g χλωρέλλας, ως πηγή άνθρακα, τα οποία διαλύθηκαν σε 30mL νερού, ενώ για την διαδικασία της χάραξης το διάλυμα του καυστικού νατρίου ήταν 3M (33,38g NaOH σε 280mL H₂O).

Γ3.3: Σύνθεση πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση ενεργειακού ποτού, ως πιθανού N-doped υλικού

Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε είναι μία παραλλαγή της προηγούμενης (Γ3.2). Η αλλαγή αφορούσε τις ποσότητες των αντιδραστηρίων, αλλά και την αντικατάσταση της σουκρόζης από ένα ενεργειακό ποτό του εμπορίου. Χρησιμοποιήθηκαν 20g LUDOX, τα οποία διαλύθηκαν σε 10mL H₂O και στη συνέχεια προστέθηκαν 55g ενεργειακού ποτού, ως πηγή άνθρακα (ήταν σε υγρή μορφή και δε υπήρχε ανάγκη διάλυσής του σε νερό), ενώ για τη χάραξη (etching) απαιτήθηκαν 59,98g NaOH διαλυμένα σε 496mL H₂O.

Γ4. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΑΔΑΜΑΝΤΑΝΙΟΥ

Για τη συγκεκριμένη πειραματική πορεία ακολουθήθηκε εκείνη που χρησιμοποιείται για την οξείδωση των φουλερενίων [112]. Σε μία σφαιρική φιάλη των 100mL προστέθηκαν 100mg αδαμαντανίου μαζί με 2mL HNO₃ και 4mL H₂SO₄ και ακολούθησε ανάδευση για 20 λεπτά σε παγόλουτρο. Μετά το πέρας των 20 λεπτών προστέθηκε αργά και σε μικρές ποσότητες 700mg χλωριούχο κάλιο (KClO₃) και η ανάδευση συνεχίστηκε για 18 ώρες. Μετά το πέρας των προαναφερθέντων ωρών, στη σφαιρική προστέθηκαν 20-25ml H₂O και η ανάδευση συνεχίστηκε για 15 λεπτά και ακολούθησε η ρύθμιση του pH στο 12 με σταγόνες NaOH συγκέντρωσης 2M. Στο επόμενο στάδιο προκειμένου να απομακρυνθούν τα άλατα που προέκυψαν κατά την αντίδραση το δείγμα φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε (3 φορές) με διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF) με αναλογία Οκ. Adamantane/DMF που αυξάνεται (αρχικά 1:1, έπειτα 1:2 και τέλος 1:3). Τέλος το δείγμα συλλέχθηκε και αφέθηκε σε ύαλο για ξήρανση και (το δείγμα απλώθηκε σε 2 γυαλιά, όπου το ένα στέγνωσε σε πυριαντήριο στους 80°C, ενώ το άλλο σε θερμοκρασία δωματίου).

Γ5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Στις παραπάνω πειραματικές πορείες οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Θερμαινόμενοι αναδευτήρες της εταιρείας Velp Scientifica.
- Φυγόκεντρος (Z 206 A της εταιρείας HERMLE).
- Πυριαντήριο Venticell της εταιρείας MMM Medcenter Einrichtungen GmbH.
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1mg Kern-770.
- Ζυγός ακριβείας 0.01 Kern 440-33N.
- Σωληνωτός φούρνος της Carbolite (max 1000°C)
- Λουτρό υπερήχων (Sonication) της Branson
- Αναδευτήρας Vortex-Genie της εταιρείας Scientific Industries
- Freeze-dryer BIOBASE BK-FD10S

Παρακάτω αναφέρονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τα υλικά μας καθώς και κάποια τεχνικά χαρακτηριστικά τους.

- **Περίθλαση ακτίνων X (XRD)**

Η περίθλαση ακτίνων X σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλωμένης δέσμης και ακτινοβολία Cu με $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ) από 2° έως 80° , με βήμα 0.02° και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Τα δείγματα αλέστηκαν σε γουδί από αχάτη, στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη.

- **Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)**

Για τις μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin-Elmer Pyris-Diamond του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις

χρησιμοποιήθηκαν ~5mg από τα δείγματα, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού, ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 5°C/min σε ατμοσφαιρικό αέρα.

- **Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)**

Τα φάσματα μέσου υπέρυθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400cm⁻¹ με Fourier-Transform (FT) μέσω του φασματόμετρου Jasco FT/IR 6200 του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα τα οποία παρουσιάζονται, μετρήθηκαν στην περιοχή 400-4000cm⁻¹ με διακριτική ικανότητα 2cm⁻¹. Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ. β.) και σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκοκκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (9N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1cm και ύψους 1-1,5mm.

- **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 MgKα (hν=1253.6 eV) κι έναν ημισφαιρικό αναλυτή Phoibos-100. Τα δείγματα τοποθετούνται σε υποστρώματα πυριτίου και παραμένουν σε υψηλό κενό πριν τοποθετηθούν στο θάλαμο μέτρησης. Η πίεση ρυθμίζεται στα 5x10⁻¹⁰mbar, η ενεργειακή ανάλυση στα 1.18eV και η γωνία πρόσπτωσης του φωτοηλεκτρονίου στις 45°. Όλα τα φάσματα καταγράφονται με μέσο όρο 3 σαρώσεων, με ενεργειακό βήμα 0.05eV και χρόνο παραμονής 1sec. Όλες οι

δεσμικές ενέργειες μετρούνται έχοντας ως αναφορά το ατομικό τροχιακό άνθρακα C 1s στα 284.6eV. Η ανάλυση των φασμάτων και ο διαχωρισμός των κορυφών γίνεται με το λογισμικό Winspec, το οποίο αναπτύχθηκε στο Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique του Πανεπιστημίου του Namur, στο Βέλγιο.

- **Ποροσιμετρία (N₂)**

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N₂ μετρήθηκαν στους 77K με τη χρήση ποροσίμετρου Autosorb iQ της Quantachrome Instruments. Τα δείγματα πριν τη μέτρηση απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 120°C υπό υψηλό κενό (10⁻⁶ mbar) για 10 ώρες. Ο υπολογισμός των ειδικών επιφανειών SBET έγινε με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) χρησιμοποιώντας τα δεδομένα προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις P/P₀: 0.01 – 0.30. Η κατανομή μεγέθους των πόρων (PSD) των δειγμάτων υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης Kelvin σύμφωνα με τη μέθοδο Density Functional Theory (DFT).

- **Φασματοσκοπία μ-Raman**

Για τα φάσματα Raman των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman Renishaw 1000 με δέσμη laser στα 532 nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση (για τα φάσματα των μαγνητικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ένταση δέσμης <7 mW μετρούμενης επί της επιφανείας του δείγματος). Το συγκεκριμένο φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1 μm. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm⁻¹.

- **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**

Για τα φάσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) χρησιμοποιήθηκε ο θερμιδομετρητής DSC214 Polyma (κατασκευαστής NETZSCH, Selb, Γερμανία). Δείγματα μεταξύ 1-10 mg δοκιμάστηκαν σε εύρος θερμοκρασίας από 0 έως 100 °C με ρυθμό θέρμανσης 5 K/min σε ατμόσφαιρα αζώτου.

ΜΕΡΟΣ Δ΄:
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-
ΣΥΖΗΤΗΣΗ

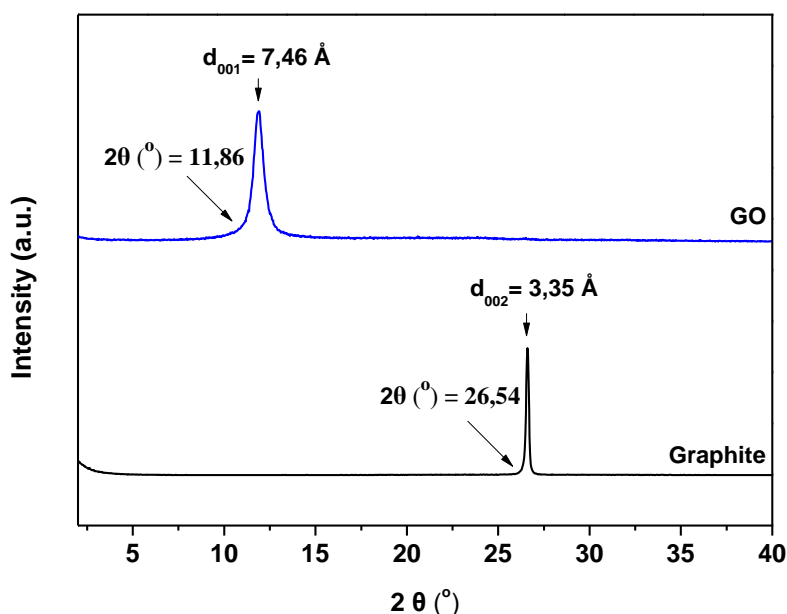
Δ1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΩΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Δ1.1: Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου κρίνεται σκόπιμο να μελετηθεί, καθώς αποτελεί την αρχική δομή για τα υλικά που συντέθηκαν στη συνέχεια. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), και οι μετρήσεις θερμικής και θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (DTA-TG).

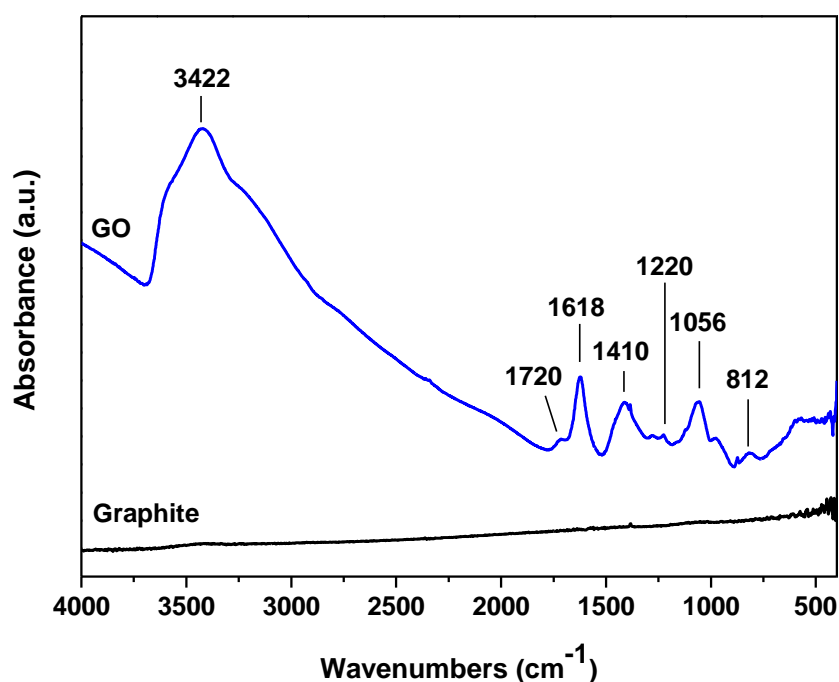
Στο σχήμα που ακολουθεί (**Σχήμα Δ1**), παρουσιάζεται το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων-X του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου (GO).

Στο διάγραμμα του γραφίτη εμφανίζεται μία οξεία κορυφή σε γωνία $2\theta=26.54^\circ$, η οποία οφείλεται στην 002 ανάκλαση των γραφιτικών δομών (HOPG). Ακολουθώντας το νόμο του Bragg, η 002 ανάκλαση αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση $d_{002}=3.35 \text{ \AA}$ και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (φύλλων νανογραφενίου). Μετά τη χημική οξείδωση του γραφίτη παρατηρείται η εμφάνιση της κύριας ανάκλασης 001, σε γωνία $2\theta=11,86^\circ$ με απόσταση $d_{001}=7.46 \text{ \AA}$. [113]. Με βάση τη βιβλιογραφία το πάχος ενός φύλλου οξειδίου του γραφενίου ισούται με $6,1 \text{ \AA}$ [27]. Από αυτά μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου, η οποία είναι $L= d_{001}-6,1 \text{ \AA}=1,4 \text{ \AA}$.



Σχήμα Δ1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

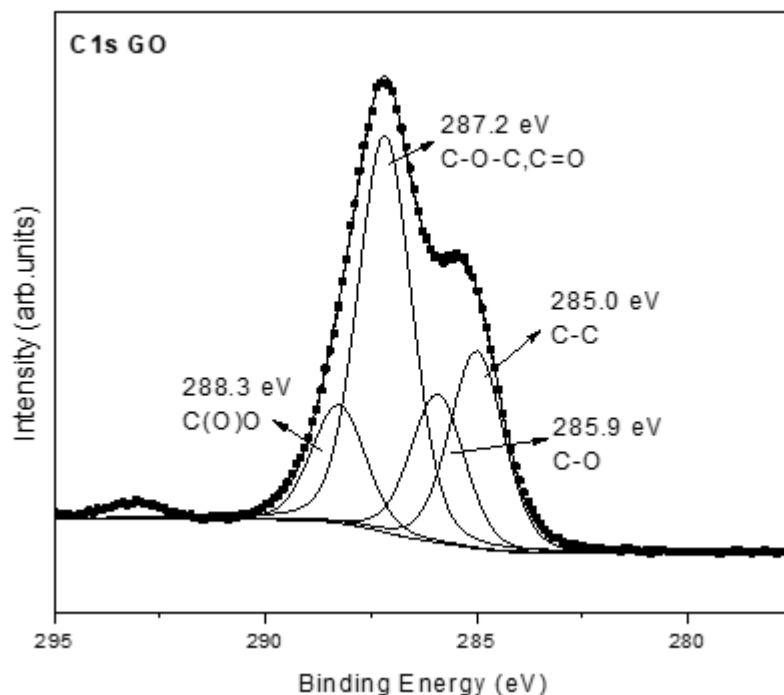
Στο **Σχήμα Δ2** παρουσιάζονται τα φάσματα υπέρυθρου (FT-IR) του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου (GO). Στην περίπτωση του γραφίτη, ο οποίος είναι ανενεργός στο υπέρυθρο, δεν παρατηρούνται κορυφές ενώ στο φάσμα του οξειδίου του γραφενίου εμφανίζονται 7 κορυφές. Αναλυτικότερα, οι κορυφές στα 812 cm^{-1} και 1220 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις των επόξυ-ομάδων C-O και C-O-C [114]. Εν συνεχεία, οι κορυφές στα 1056 cm^{-1} και 1720 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C=O και C-O αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1410 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης των υδροξυλίων στις ομάδες -C-OH [115], ενώ η κορυφή στα 1618 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις του δεσμού C=C του γραφιτικού πλέγματος. Τέλος, η κορυφή στα 3422 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των δεσμών -C-OH [27].



Σχήμα Δ2: Φάσμα υπέρυθρου του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου (GO).

Στη συνέχεια, παρατίθεται το φάσμα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) του οξειδίου του γραφενίου (**Σχήμα Δ3**). Στο φάσμα παρατηρούμε 4 συνιστώσες. Στα 285 eV παρατηρούμε μια κορυφή που αντιστοιχεί στον δεσμό C-C, ενώ η κορυφή στα 285.9 eV αποδίδεται στον δεσμό C-O. Ακολουθεί η κορυφή στα 287.2 eV, η οποία οφείλεται στην

παρουσία των ομάδων C-O-C και C=O και τέλος η κορυφή στα 288.3 eV αποδίδεται στην ομάδα C(O)O. Είναι εμφανές ότι η οξείδωση του γραφίτη ήταν επιτυχής, καθώς εμφανίζονται και οι τρεις χαρακτηριστικές ομάδες (υδροξυλομάδες, εποξειδικές ομάδες, καθώς και ομάδες καρβοξυλικού οξέος).

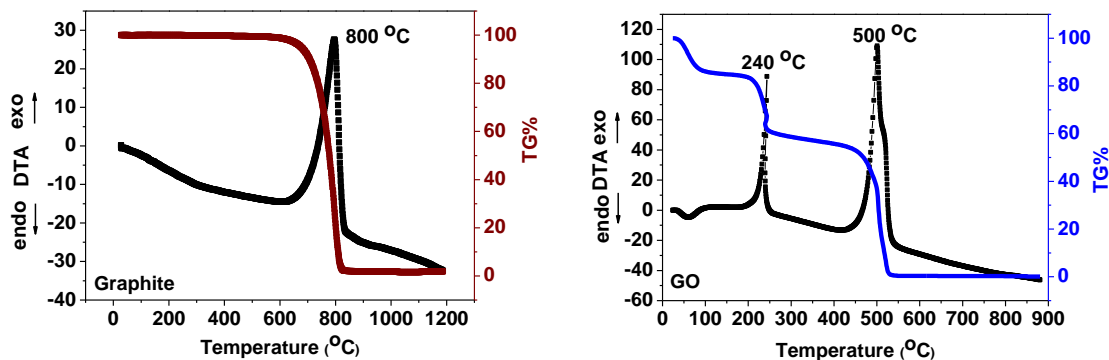


Σχήμα Δ3: Φάσμα XPS οξειδίου του γραφενίου

Τέλος, παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (TG%) του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου στον αέρα. (Σχήμα Δ4).

Στον καθαρό γραφίτη παρατηρείται η ύπαρξη μιας μόνο κορυφής στους 800°C που αντιστοιχεί στην εξώθερμη αντίδραση της καύσης του γραφιτικού πλέγματος με την ταυτόχρονη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Η καύση αυτή συνοδεύεται από ~100% απώλεια μάζας του υλικού. Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης για το οξείδιο του γραφενίου (GO), παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές, η μια στους 240 °C και η άλλη στους 500 °C. Η πρώτη εξώθερμη οφείλεται στη θερμική αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~26% κ.β., ενδεικτική της επιτυχούς οξείδωσης της επιφάνειας του γραφίτη. Η δεύτερη αντιστοιχεί στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~60% κ.β., ενώ μέχρι 104 °C έχουμε μια απώλεια μάζας ~14% κ.β. που αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό (ένδειξη του υδρόφιλου χαρακτήρα του γραφίτη).[27, 116].

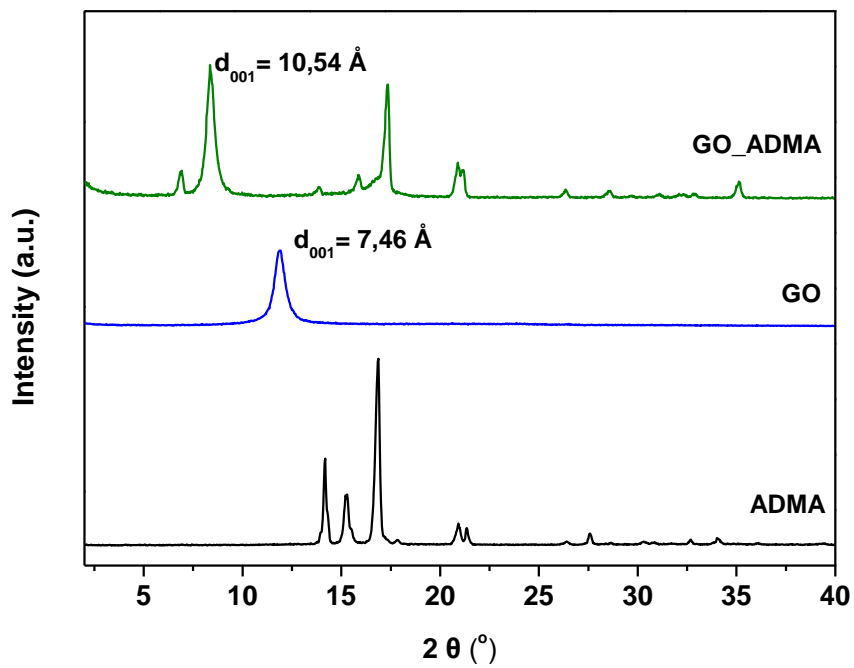
Αξίζει να αναφερθεί το φαινόμενο της εκρηκτικής αποσύνθεσης του οξυγόνου που παρατηρήθηκε (explosive deoxygenation) [117, 118]. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στις θερμοκρασίες 475-479 °C και εξαρτάται από το είδος και το ποσοστό των ομάδων οξυγόνου που περιέχεται στο οξείδιο του γραφενίου, τις οξειδωτικές συνθήκες, καθώς και τον χρόνο παρασκευής του δείγματος [117, 118].



Σχήμα Δ4: Διαγράμματα θερμικής και θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (DTA/TG) του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

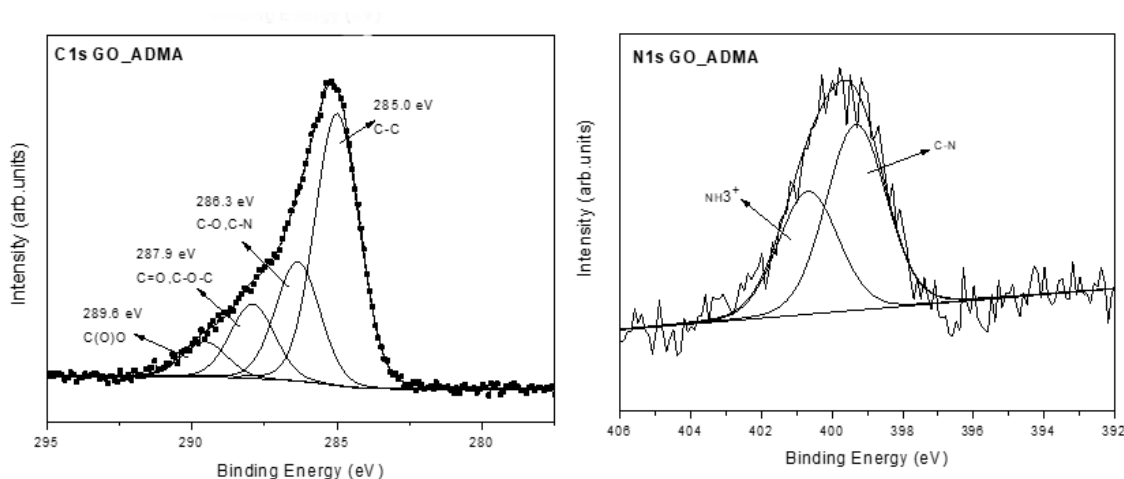
Δ1.2: Χαρακτηρισμός τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA)

Στο **Σχήμα Δ5** παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του υβριδικού υλικού της 1-αδαμαντυλαμίνης με το οξείδιο του γραφενίου (GO-ADMA). Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και τα περιθλασιοδιαγράμματα του οξειδίου του γραφενίου και της 1-αδαμαντυλαμίνης. Η κύρια ανάκλαση 001 στο GO εμφανίζεται με απόσταση $d_{001}=7.46 \text{ \AA}$ και η απόσταση ενδοστρωματικού χώρου είναι $L= d_{001}-6,1 \text{ \AA}=1,4 \text{ \AA}$. Στο διάγραμμα που ακολουθεί η κύρια ανάκλαση μετατοπίζεται σε γωνία $2\theta=8.36 \text{ \AA}$. Από τον νόμο του Bragg υπολογίζεται η απόσταση $d_{001}=10.54 \text{ \AA}$. Η ενδοστρωματική απόσταση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου είναι ίση με $L= d_{001}-6,1 \text{ \AA}=4.44 \text{ \AA}$, αποδεικνύοντας την ένθεση της αδαμαντυλαμίνης στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Οι υπόλοιπες κορυφές που εμφανίζονται είναι οι κορυφές της αδαμαντυλαμίνης, όπου μέρος αυτής πιθανώς να μην εντάχθηκε στο εσωτερικό αλλά να αντέδρασε με τις επόξυ ομάδες της επιφάνειας. (οι κορυφές αυτές εμφανίζονταν σε κάθε φάσμα XRD που λαμβανόταν με τις διάφορες επαναλήψεις της πειραματικής διαδικασίας για λήψη ποσοτήτων με εμφανή την μείωση της έντασης της μεγαλύτερης κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα της 1-αδαμαντυλαμίνης).



Σχήμα Δ5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της 1-αδαμαντυλαμίνης, του οξειδίου του γραφενίου.(GO), καθώς και του υβριδικού υλικού της 1-αδαμαντυλαμίνης με το οξείδιο του γραφενίου (GO-ADMA).

Τα φάσματα C1s και N1s φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) του υβριδικού υλικού GO-ADMA παρατίθενται στο **Σχήμα Δ6**. Χαρακτηριστικά, η κορυφή στα 285 eV αντιστοιχεί στον δεσμό C-C ενώ η κορυφή στα 286.3 eV αποδίδεται στους δεσμούς C-O και C-N. Τέλος ακολουθούν 2 κορυφές, η πρώτη στα 287.9 eV αποδίδεται στους δεσμούς C=O και C-O-C και η δεύτερη στα 289.6 eV οφείλεται στην παρουσία καρβοξυλικών ομάδων. Είναι εμφανές, σε σύγκριση με το φάσμα XPS του οξειδίου του γραφενίου, ότι υπάρχει μια σημαντική μείωση των εποξειδικών ομάδων μετά την ένθεση του μορίου της 1-αδαμαντυλαμίνης, γεγονός που υποδεικνύει τον σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των αμινομάδων της 1-αδαμαντυλαμίνης με τις εποξειδικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου και κατά συνέπεια αυτού, δύναται να εξαχθεί το συμπέρασμα της επιτυχούς σύνθεσης του υλικού GO-ADMA.



Σχήμα Δ6: Φάσμα XPS του υβριδικού υλικού GO-ADMA

Τέλος, στον **Πίνακα Δ1** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου του GO-ADMA. Το υλικό GO-ADMA μελετήθηκε στους 77 K και με τη μέθοδο BET υπολογίστηκε η ειδική του επιφάνεια, καθώς και το μέγεθος των πόρων. Η καμπύλη δεν παρατίθεται διότι το πορώδες που έχει το υλικό είναι ακανόνιστο.

Από τη κλίση της ισόθερμου BET, η οποία παριστάνεται γραφικά από τις τιμές $P/[V(P_0-P)]$ σε συνάρτηση του λόγου P/P_0 , προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια, η οποία είναι $S_{BET}=20,873\text{m}^2/\text{g}$. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος πορώδους που βρέθηκε σε σχετική πίεση $P/P_0=0.99473$ να είναι ίσος με $V_{TPV}=0.1125\text{cc/g}$, ενώ ο όγκος του μικροπορώδους βρέθηκε σε σχετική πίεση $P/P_0=0,02071$ ίσος με $V_{\text{micro}}=0,0047$

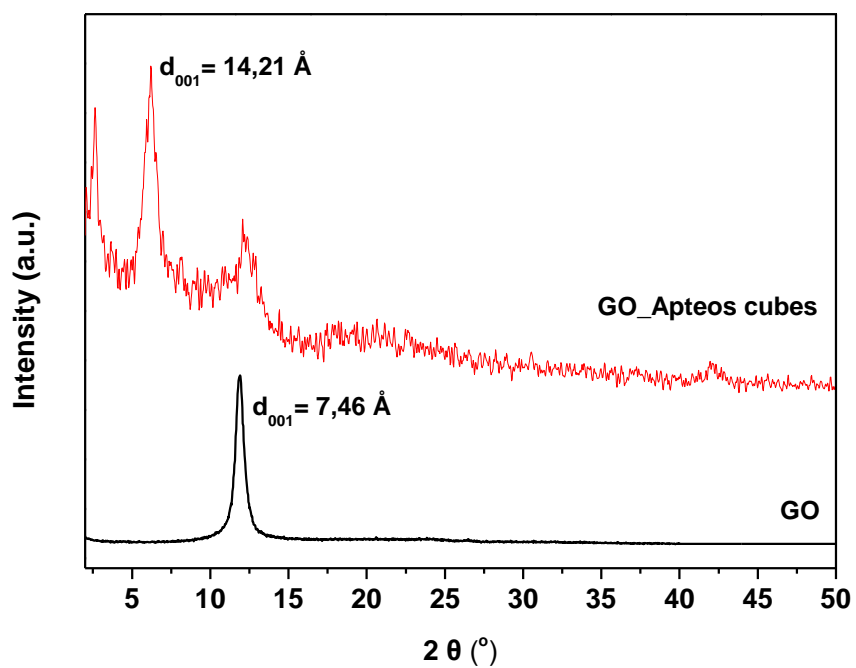
cc/g. Από τη διαφορά τους προκύπτει ο όγκος μεσοπορώδους που ισούται με $V_{\text{meso}}=0,1078\text{cc/g}$. Επειδή το πορώδες είναι μικρό δεν είναι εφικτή η εύρεση της κατανομής των πόρων (οδηγούμαστε σε εσφαλμένα αποτελέσματα).

Πίνακας Δ1: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας του υλικού GO-ADMA

	S_{BET} (m^2/g)	Total Pore Volume (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)
GO-ADMA	20.873	0.1125	0.0047	0.1078

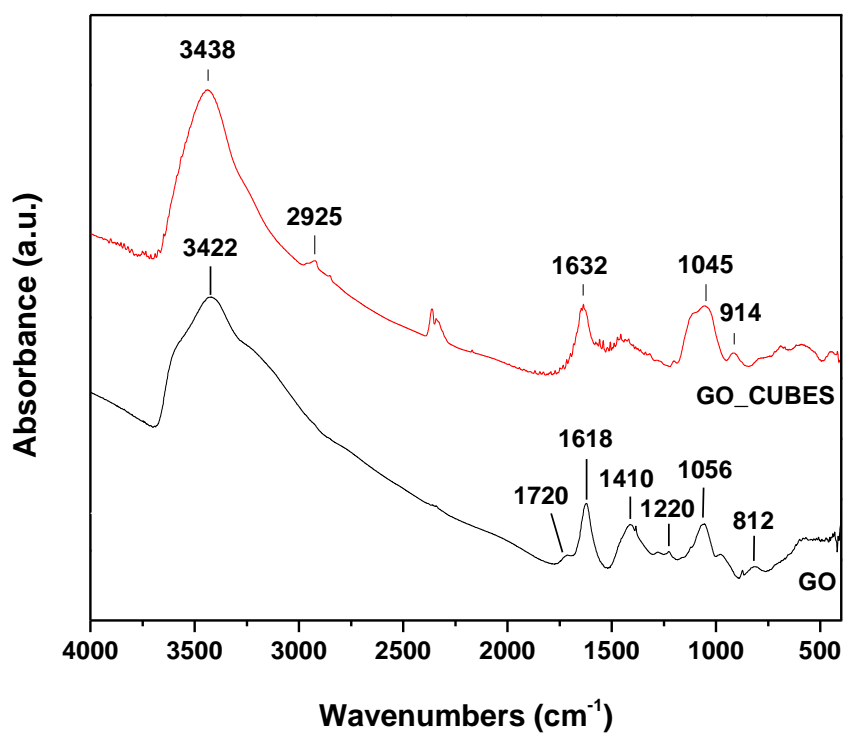
Δ1.3: Χαρακτηρισμός τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με APTEOS-cubes (GO-APTEOS)

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του υβριδικού υλικού GO-APTEOS cubes (**Σχήμα Δ7**). Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται και το αντίστοιχο διάγραμμα του οξειδίου του γραφενίου (GO). Η κύρια ανάκλαση 001 στο GO εμφανίζεται με απόσταση $d_{001}=7.5 \text{ \AA}$ και η απόσταση ενδοστρωματικού χώρου είναι $L= d_{001}-6,1 \text{ \AA}=1,4 \text{ \AA}$. Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι η κύρια ανάκλαση d_{001} βρίσκεται σε γωνία $2\theta=6,2^\circ$. Από το νόμο του Bragg υπολογίζεται η απόσταση $d_{001}=14,21 \text{ \AA}$. Γνωρίζοντας ότι η ενδοστρωματική απόσταση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου υπολογίζεται από τον τύπο $L= d_{001}-6,1 \text{ \AA}$, τότε προκύπτει ότι $L=14,21-6,1=8,11 \text{ \AA}$, αποδεικνύοντας την ένθεση των κύβων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου.



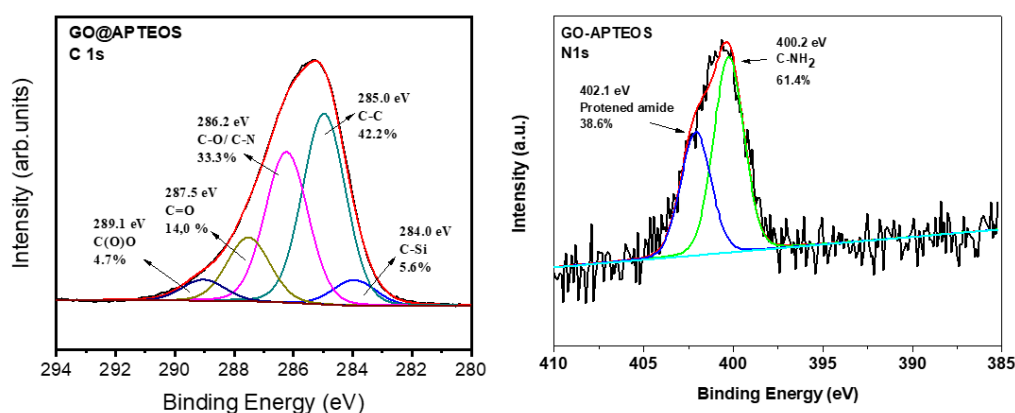
Σχήμα Δ7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του υβριδικού υλικού GO-APTEOS cubes

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται τα φάσματα υπερύθρου (FT-IR) του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του υβριδικού υλικού GO-APTEOS cubes. Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα (Σχήμα Δ8) διακρίνουμε 2 νέες κορυφές στο υβριδικό υλικό, στα 914 cm^{-1} και στα 1045 cm^{-1} που προέρχονται από τις δονήσεις των ομάδων Si-O-Si που προέρχονται από τους κύβους (3-αμινοπροπυλ-)τριαιθόξυσιλανίου. Η κορυφή στα 1215 cm^{-1} που εμφανιζόταν στο φάσμα υπερύθρου του οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα Δ2) φαίνεται να μειώνεται αρκετά γεγονός που υποδεικνύει την μείωση των εποξειδικών ομάδων, ενώ οι κορυφές στα 1632 cm^{-1} και 3438 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών C=C του γραφιτικού πλέγματος και σε δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των δεσμών -C-OH αντίστοιχα.



Σχήμα Δ8: Φάσμα FT-IR του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του υβριδικού υλικού GO-APTEOS cubes

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερέυθρου (Σχήμα Δ9). Αναλύοντας το φάσμα C1s παρατηρούνται 5 κορυφές. Η κορυφή στα 284 eV αποδίδεται στο δεσμό C-Si. Ακολουθούν δυο κορυφές στα 285 eV και στα 286.2 eV που αντιστοιχούν στους δεσμούς C-C και C-O/C-N, αντίστοιχα. Τέλος, η κορυφή στα 287.5 eV αποδίδεται στον δεσμό C=O, ενώ η κορυφή στα 289.1 eV οφείλεται στις ομάδες καρβοξυλικού οξέος. Επίσης η ύπαρξη της φωτοηλεκτρονικής κορυφής N1s αποδεικνύει την επιτυχή ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων στο εσωτερικό του μορίου του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα Δ9: Φάσμα XPS του GO-APTEOS

Τέλος, ακολουθούν τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας αζώτου του GO-APTEOS cubes (Πίνακας Δ2). Το υλικό μελετήθηκε στους 77 K και με τη μέθοδο BET υπολογίστηκε η ειδική του επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων. Και σε αυτή την περίπτωση, η καμπύλη δεν παρατίθεται, καθώς το πορώδες που έχει το υλικό είναι ακανόνιστο.

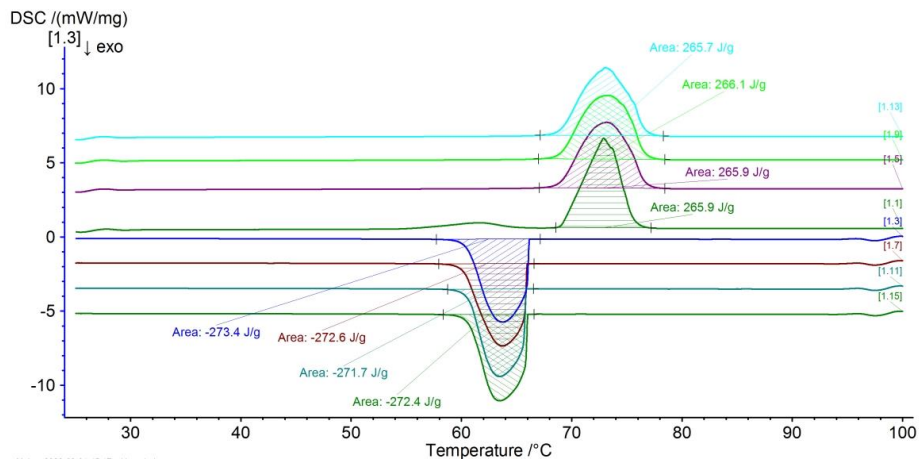
Από τη κλίση της ισόθερμου BET, η οποία παριστάνεται γραφικά από τις τιμές $P/[V(P_0-P)]$ σα συνάρτηση του λόγου P/P_0 , προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια, η οποία είναι $S_{BET}=67.386 \text{ m}^2/\text{g}$. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος πορώδους που βρέθηκε σε σχετική πίεση $P/P_0=0.99380$ να είναι ίσος με $V_{TPV}=0.09122 \text{ cc/g}$, ενώ ο όγκος του μικροπορώδους βρέθηκε σε σχετική πίεση $P/P_0=0,02072$ ίσος με $V_{\text{micro}}=0,001023 \text{ cc/g}$. Από τη διαφορά τους προκύπτει ο όγκος μεσοπορώδους που ισούται με $V_{\text{meso}}=0,090197 \text{ cc/g}$. Επειδή το πορώδες του υλικού αυτού είναι μικρό δεν είναι εφικτή η εύρεση της κατανομής των πόρων (οδηγούμαστε σε εσφαλμένα αποτελέσματα).

Πίνακας Δ2: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας του υλικού GO-APTEOS

	S_{BET} (m ² /g)	Total Pore Volume (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)
GO-APTEOS cubes	67.386	0.09122	0.001023	0.090197

Δ1.4: Ανάλυση των οργανικών PCM (GO SA-PCM, GO-ADMA SA-PCM και GO-APTEOS SA-PCM) με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης του στεατικού οξέος, καθώς και των οργανικών PCM που συντέθηκαν. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται 4 κύκλοι διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Οι αριθμοί 1.1, 1.5, 1.9, 1.13 αντιστοιχούν στις καμπύλες θέρμανσης, ενώ οι αριθμοί 1.3, 1.7, 1.11, 1.15 αντιστοιχούν στις καμπύλες ψύξης. Αρχικά, παρατίθεται το διάγραμμα του καθαρού στεατικού οξέος (**Σχήμα Δ10**) και τα δεδομένα της ανάλυσης των τεσσάρων κύκλων (**Πίνακας Δ3**).

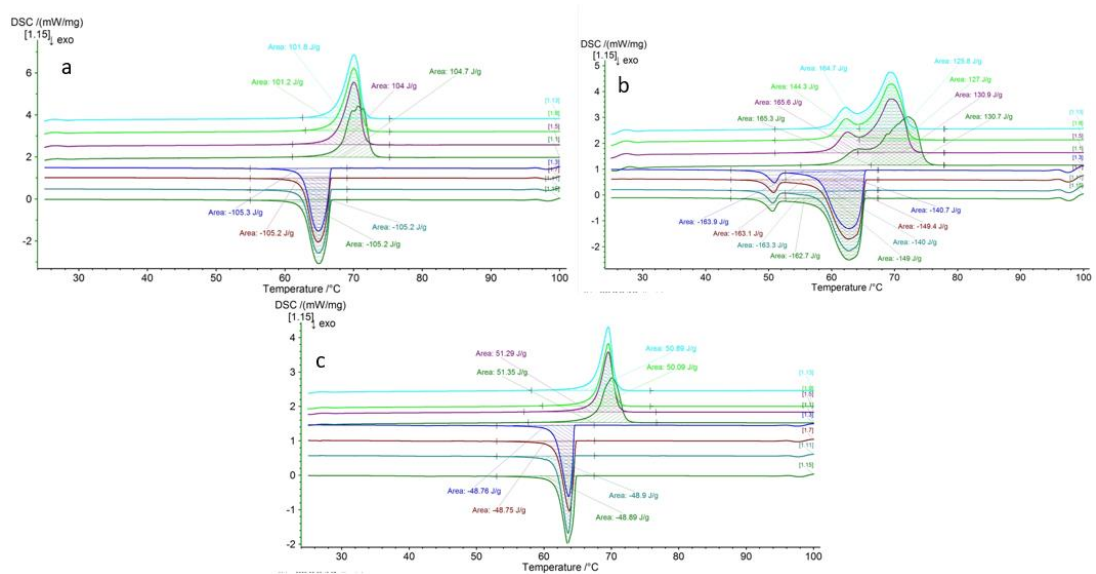


Σχήμα Δ10: Διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης καθαρού στεατικού οξέος

Πίνακας Δ3: Αποτελέσματα DSC καθαρού στεατικού οξέος

SA	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	72.9	265.9	63.6	273.4	9.3
2	73	265.9	63.7	272.6	9.3
3	73	266.1	63.3	271.7	9.7
4	73	265.7	63.3	272.4	9.7

Ακολουθούν τα δεδομένα από τα σύνθετα υλικά. Αρχικά δίνονται τα διαγράμματα DSC των σύνθετων υλικών (Σχήμα Δ11) και στη συνέχεια οι πίνακες με τα αποτελέσματα (Πίνακας Δ4).



Σχήμα Δ11: Διαγράμματα DSC των σύνθετων υλικών α)GO SA-PCM, β)GO-ADMA SA-PCM, γ) GO-APTEOS

Πίνακας Δ4: Αποτελέσματα DSC a)GO SA-PCM, b)GO-ADMA SA-PCM, c) GO-APTEOS

GO SA	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	70.6	104.7	64.9	105.3	5.7
2	70.2	104	64.7	105.2	5.5
3	70	101.2	64.8	105.2	5.2
4	69.9	101.8	64.9	105.2	5
GO-ADMA SA	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	72.1	165.3	62.8	163.9	9.3
2	69.3	165.6	62.7	163.1	6.6
3	69.5	144.3	62.7	163.3	6.8
4	69.4	164.7	62.9	162.7	6.5
GO-APTEOS SA	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	70.1	51.4	63.7	48.8	6.4
2	69.5	51.3	63.7	48.8	5.8
3	69.5	50.1	63.5	48.9	6
4	69.4	51	63.4	48.9	6

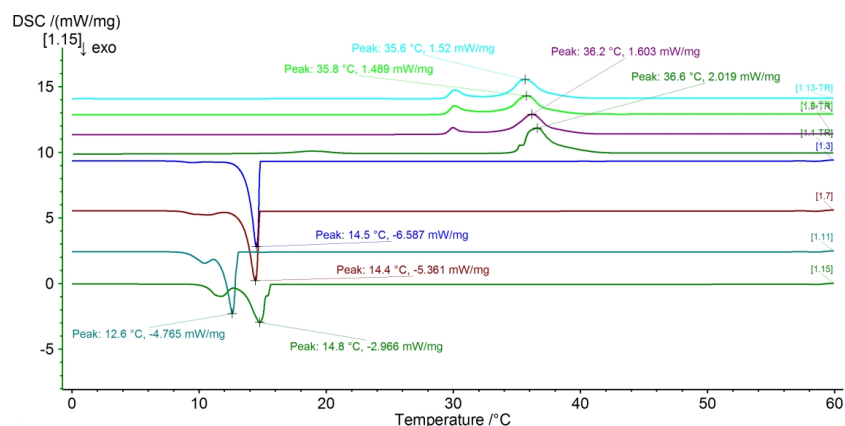
Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το στεατικό οξύ έχει αρκετά υψηλή ενθαλπία τήξης, όσο και ενθαλπία κρυστάλλωσης. Τα σύνθετα υλικά που έχουμε παρασκευάσει έχουν αρκετά χαμηλότερες τιμές από αυτές του καθαρού PCM. Ωστόσο, εμφανίζουν τιμές, οι οποίες είναι αρκετά υψηλότερες από τη βιβλιογραφία [119]. Συγκεκριμένα, το GO-ADMA SA εμφανίζει αρκετά ικανοποιητικές ενθαλπίες τήξης και ψύξης (περίπου 100J/g κάτω από τις ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης του στεατικού οξέος), σε αντίθεση με τα GO SA και GO-APTEOS SA, όπου το δεύτερο εμφανίζει τα λιγότερο

ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αρκετά ικανοποιητική είναι και η μείωση της έκτασης υπερψύξης η οποία προκύπτει από τη διαφορά της θερμοκρασίας τήξης με τη θερμοκρασία ψύξης σε όλα τα υλικά που συντέθηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά καθιστούν τα υλικά αυτά αρκετά ενδιαφέροντα για περαιτέρω έρευνα, (αύξηση ή μείωση των ποσοτήτων). Εκτενέστερη μελέτη θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και για υλικά που βασίζονται στο οξείδιο του γραφενίου, τα οποία θα λειτουργούσαν βελτιώνοντας τις ιδιότητες του στεατικού οξέος, ως υλικού αλλαγής φάσης.

Δ1.5: Ανάλυση των ανόργανων PCM (GO ZN-PCM, GO-ADMA ZN-PCM και GO-APTEOS ZN-PCM) με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Στο **Σχήμα Δ12** παρουσιάζονται τα διαγράμματα DSC, καθώς και τα αποτελέσματα, τόσο του καθαρού εξαένδρου νιτρικού ψευδαργύρου, όσο και των σύνθετων ανόργανων PCM. Στα διαγράμματα DSC, καθώς και στα αποτελέσματα παρουσιάζονται 4 κύκλοι διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Οι αριθμοί 1.1, 1.5, 1.9, 1.13 αντιστοιχούν στις καμπύλες θέρμανσης ενώ οι αριθμοί 1.3, 1.7, 1.11, 1.15 αντιστοιχούν στις καμπύλες ψύξης.

Αρχικά εμφανίζεται το διάγραμμα DSC του καθαρού $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (**Σχήμα Δ12**, καθώς και ο πίνακας με τα αποτελέσματα (**Πίνακας Δ5**).

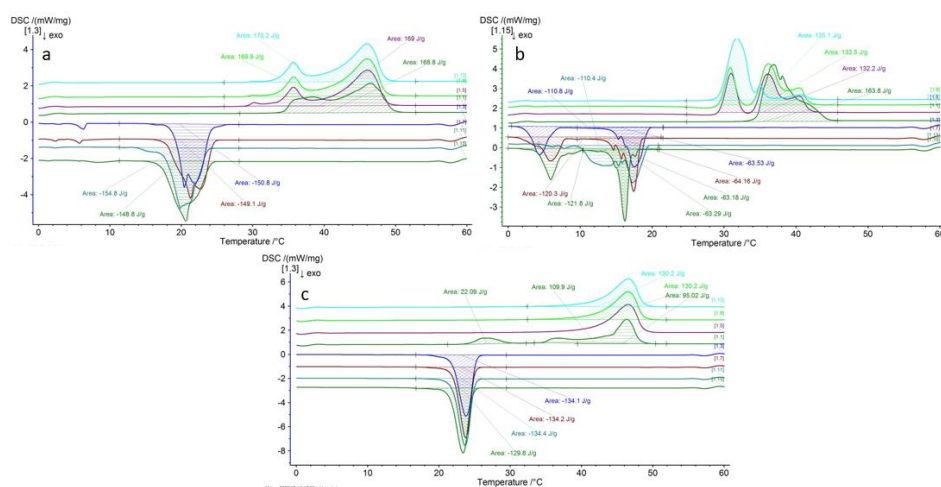


Σχήμα Δ12: Διάγραμμα DSC καθαρού εξαένδρου νιτρικού ψευδαργύρου

Πίνακας Δ5: Αποτελέσματα DSC του $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

ZN	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	36.6	130.3	14.5	108.6	22.1
2	36.2	130.3	14.4	106.6	21.8
3	35.8	68,63	12,6	104,3	23,2
4	35.6	83,97	14,8	103	20,8

Ακολουθούν τα διαγράμματα DSC (**Σχήμα Δ13**) και τα δεδομένα σε πίνακα από τα σύνθετα υλικά (**Πίνακας Δ6**).



Σχήμα Δ13: Διαγράμματα DSC a)GO-ZN-PCM, b)GO-ADMA-ZN-PCM, c)GO-APTEOS-ZN-PCM

Πίνακας Δ6: Αποτελέσματα DSC α)GO ZN-PCM, β)GO-ADMA ZN-PCM, γ)GO-APTEOS ZN-PCM

GO ZN	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	46,5	168,8	20,4	150,8	26,1
2	46,1	169	21,2	149,1	24,9
3	45,9	169,9	20	154,8	25,9
4	46	170,2	20,8	148,8	25,2
GO-ADMA ZN	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	36.9	159.8	17.5	122.7	19.4
2	36	152.5	17.4	120.3	18.6
3	36.2	133.5	17.3	110.4	18.9
4	31.7	135.1	16.2	121.8	15.5
GO-APTEOS ZN	Melting Temperature T_m (°C)	Latent heat of melting ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature T_f (°C)	Latent heat of freezing ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling $T_m - T_f$ (°C)
1	46.4	109.9	23.8	134.1	22.6
2	46.5	130.2	23.7	134.2	22.8
3	46.5	130.2	23.7	134.4	22.8
4	46.5	130.2	23.5	129.8	23

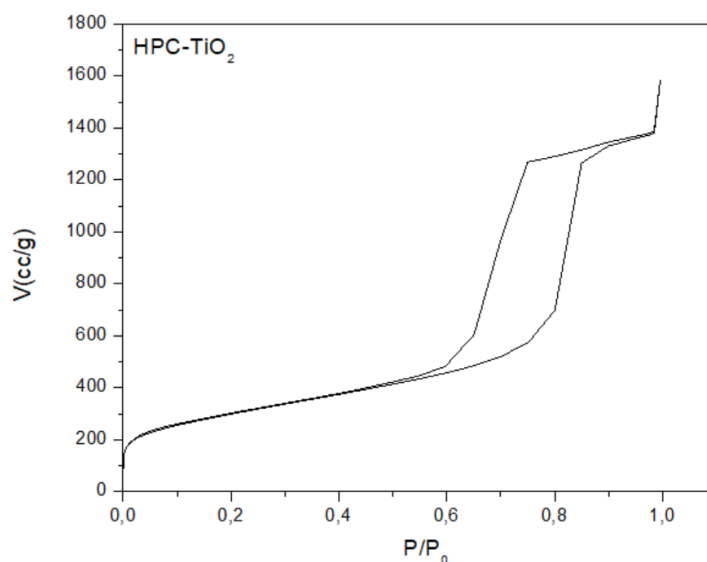
Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι και τα τρία σύνθετα υλικά εμφανίζουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Το GO-APTEOS, όπως και στην περίπτωση με το οργανικό PCM, φαίνεται να εμφανίζει τα λιγότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ακολουθεί το GO-ADMA, το οποίο ενισχύει σε μεγάλο βαθμό το ανόργανο άλας, όπως φαίνεται από την αύξηση και της ενθαλπίας τήξης και (σε λιγότερο βαθμό) της

ενθαλπίας κρυστάλλωσης. Ωστόσο, τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα παρατηρούνται στο GO ZN-PCM, το οποίο εμφανίζει μεγάλη αύξηση και στην ενθαλπία τήξης και στην ενθαλπία ψύξης. Αξίζει, ωστόσο, να αναφερθεί και η έκταση υπερψύξης, η οποία φαίνεται να μειώνεται κατά περίπου δυο βαθμούς στο GO-ADMA ZN, σε σχέση με το καθαρό εξαένυδρο νιτρικό ψευδάργυρο, κάτι που δεν συμβαίνει με το GO ZN-PCM, όπου φαίνεται να αυξάνεται 2-3 °C και το GO-APTEOS ZN-PCM που η έκταση παραμένει περίπου ίδια.

Δ2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ (HPC)

Δ2.1: Χαρακτηρισμός ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα με ενσωματωμένα νανοσωματίδια τιτανίας στο εσωτερικό των πόρων του (HPC-TiO₂)

Το υλικό HPC, στο οποίο ενσωματώθηκαν νανοσωματίδια τιτανίας μελετήθηκε με ποροσιμετρία αζώτου στους 77 K και με τη μέθοδο BET υπολογίστηκε η ειδική του επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων, καθώς επίσης και η κατανομή των πόρων με τη μέθοδο DFT. Στο **Σχήμα Δ14** παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου για το υλικό αυτό. Οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης είναι τύπου II με σιγμοειδή βρόχο υστέρησης τύπου A.



Σχήμα Δ14: Ισόθερμος καμπύλη προσρόφησης και εκρόφησης του HPC-TiO₂

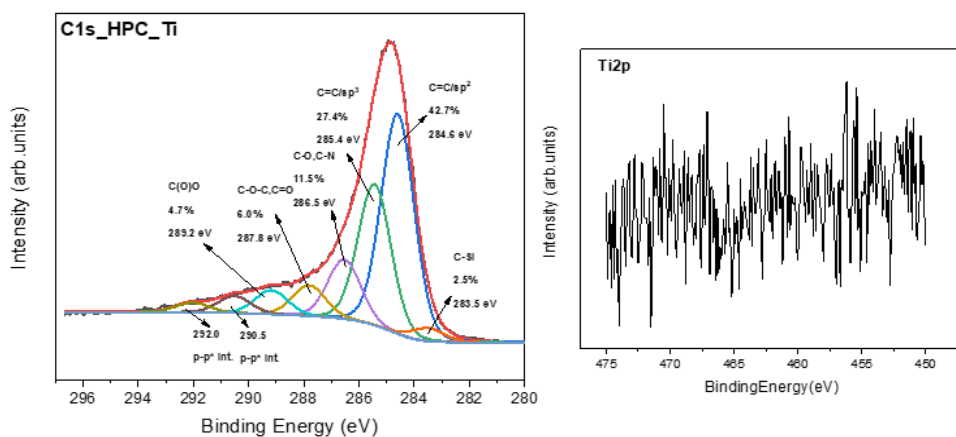
Από τη κλίση της ισόθερμου BET, η οποία παριστάνεται γραφικά από τις τιμές $P/[V(P_0-P)]$ σε συνάρτηση του λόγου P/P_0 , προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια, η οποία

είναι $S_{\text{BET}}=1061.178\text{m}^2/\text{g}$. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του συνολικού όγκου πορώδους που βρέθηκε σε σχετική πίεση $P/P_0=0.99576$ να είναι ίσος με $V_{\text{TPV}}=2.454\text{cc/g}$, ενώ ο όγκος του μικροπορώδους βρέθηκε, σε σχετική πίεση $P/P_0=0.00404$, ίσος με $V_{\text{micro}}=0.2482\text{cc/g}$. Επομένως, ο όγκος του μεσοπορώδους προκύπτει από τη διαφορά τους και είναι ίσος με $V_{\text{meso}}=2.2058\text{cc/g}$. Τέλος, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της διαμέτρου των πόρων που βρέθηκε ίσος με $D=16.1416\text{nm}$ (Πίνακας Δ7).

Πίνακας Δ7: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας του υλικού HPC-TiO₂

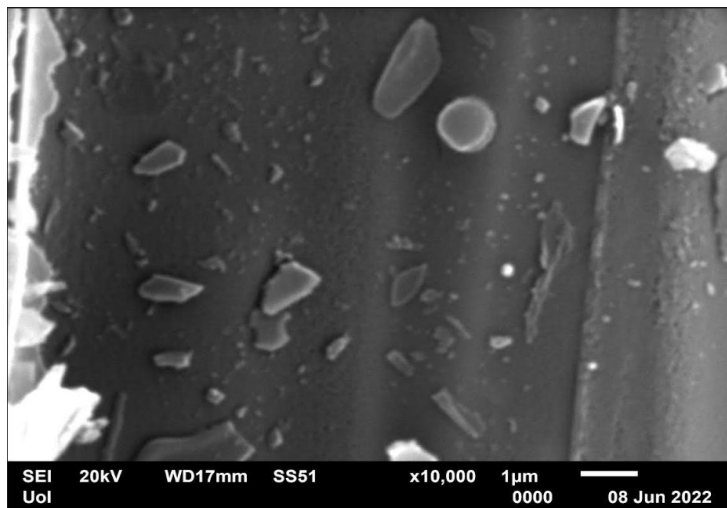
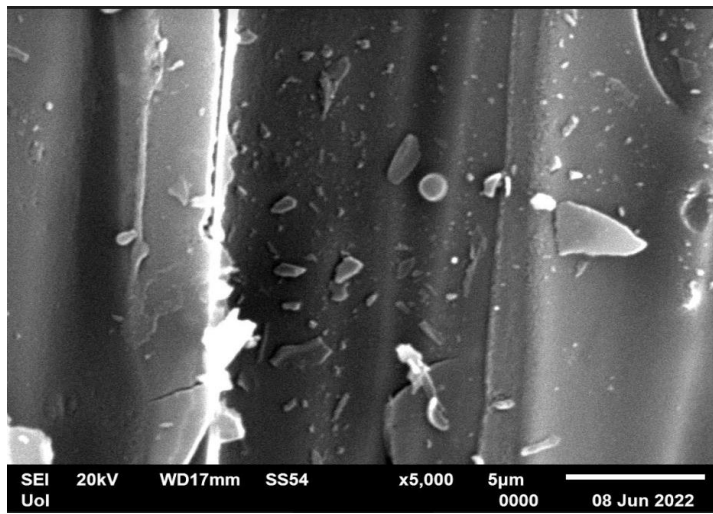
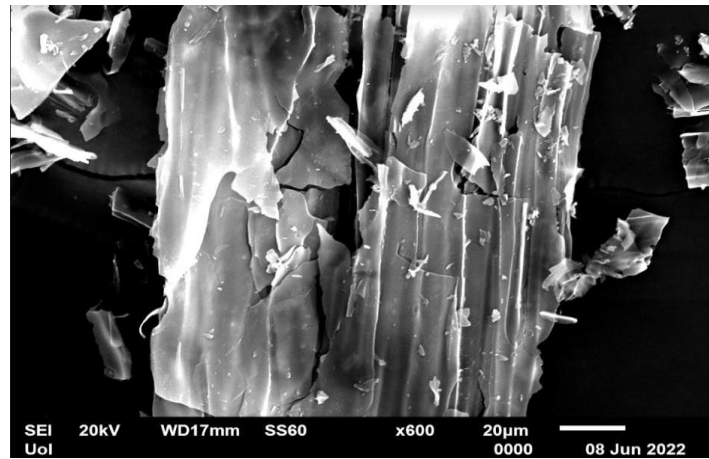
	S_{BET} (m ² /g)	Total Pore Volume (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)	Pore width (διάμετρος D) (nm)
<u>HPC-TiO₂</u>	1061.178	2.454	0.2482	2.2058	16.1416

Ακολουθεί το φάσμα XPS για το υλικό HPC-TiO₂ (Σχήμα Δ15). Για το υλικό αυτό δεν ήταν εφικτή η παρατήρηση της χαρακτηριστικής κορυφής του τιτανίου. Αυτό μπορεί να συμβαίνει είτε γιατί τα νανοσωματίδια τιτανίας είναι αρκετά καλά κρυμμένα μέσα στο πορώδες πλέγμα του HPC είτε γιατί το ατομικό τους ποσοστό είναι κάτω από 1%, ποσοστό που αποτελεί και το κατώτερο όριο διακριτικής ικανότητας του οργάνου. Όσον αφορά την ανάλυση του C1s για το HPC-TiO₂ διακρίνουμε 8 διαφορετικές συνιστώσες. Ανάμεσα σε αυτές έχουμε ένα πολύ μικρό ποσοστό άνθρακα δεσμευμένο με σίλικα που είχε απομείνει μετά τη διαδικασία της χάραξης. Η κορυφή στα 284.6 eV αποδίδεται στους άνθρακες που συμμετέχουν σε sp^2 υβριδισμό ενώ η επόμενη κορυφή στα 285.5 eV είναι υπεύθυνη για τους άνθρακες σε sp^3 υβριδισμό. Οι επόμενες κορυφές που παρουσιάζονται στα διαγράμματα αποδίδονται στον δεσμό C-N (286.5 eV) καθώς και δεσμούς C-O (286.5 eV), C-O-C, C=O (287.8 eV) και COOH (289.2 eV). Αυτοί οι δεσμοί δηλώνουν ένα πλήρως λειτουργικό υλικό με διάφορες ομάδες οξυγόνου. Σε πολύ υψηλές ενέργειες (6-8 eV μακριά από την κύρια C-C κορυφή) διακρίνουμε κορυφές που σχετίζονται με ηλεκτροστατικούς δεσμούς $\pi-\pi^*$ μεταξύ των sp^2 ομάδων.



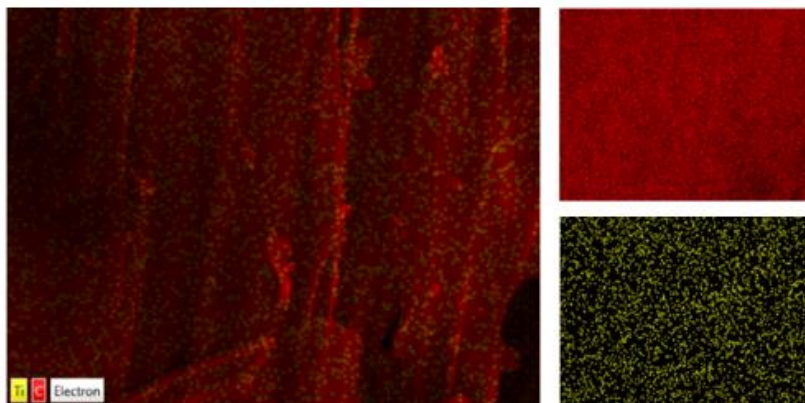
Σχήμα Δ15: Φάσμα XPS HPC-TiO₂

Τέλος, παρουσιάζεται ο μορφολογικός χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) (Σχήμα Δ16). Οι εικόνες παρουσιάζουν έναν μονόλιθο, όπου σε ορισμένα σημεία φέρει τη χαρακτηριστική δομή που φέρουν οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες δηλαδή τη δομή “fishbone”. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση μπορούμε να διακρίνουμε το μακροπορώδες, ωστόσο δε μπορούμε να διακρίνουμε το μέσο- και το μικρο- πορώδες.



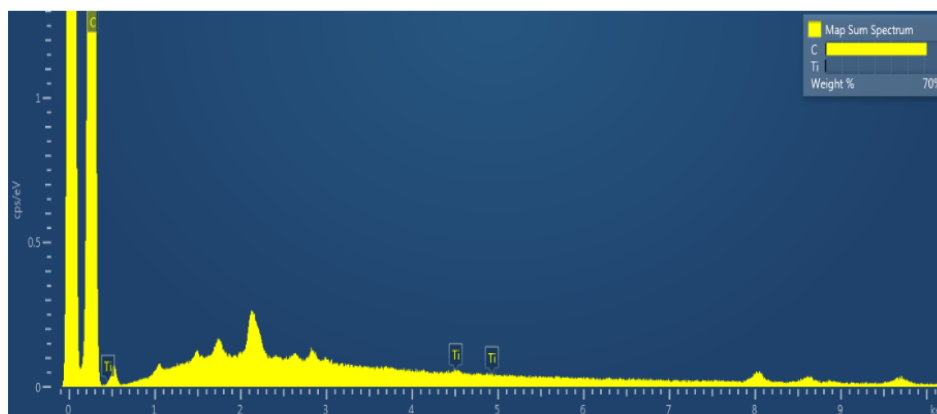
Σχήμα Α16: Εικόνες SEM του HPC-TiO₂ σε μεγέθυνση 20μm, 5μm και 1μm.

Στο **Σχήμα Δ17** παρουσιάζονται οι εικόνες από τη χαρτογράφηση (mapping) των νανοσωματιδίων της τιτανίας, καθώς και το γράφημα υπολογισμού των ποσοστών. Από τα γραφήματα αυτά καταλαβαίνουμε ότι τα νανοσωματίδια τιτανίας είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα σε όλη τη μάζα του υλικού.



Σχήμα Δ17: Mapping HPC-TiO₂. Με κόκκινο χρώμα εμφανίζεται ο άνθρακας ενώ με κίτρινο το τιτάνιο.

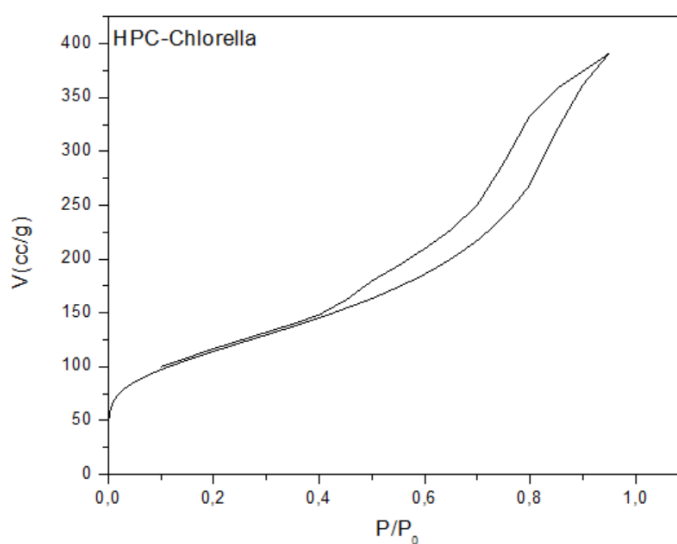
Από τους υπολογισμούς του EDX (**Σχήμα Δ18**) προκύπτει ότι το ποσοστό νανοσωματιδίων τιτανίας στο εσωτερικό των πόρων του HPC είναι περίπου 0.23% κατά βάρος. Για την εφαρμογή για την οποία προορίζεται (φωτοκατάλυση), το ποσοστό αυτό είναι αρκετά κάτω από το όριο του 1%, ωστόσο η συγκεκριμένη έρευνα θα συνεχιστεί για την πιθανή αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων τιτανίας στο εσωτερικό των πόρων του HPC. Ένας από τους κύριους λόγους της εύρεσης χαμηλού ποσοστού τιτανίας κατά βάρος είναι κατά κύριο λόγο, τα πολύ χαμηλά ποσοστά νανοσωματιδίων τιτανίας που χρησιμοποιήσαμε σε σχέση με τα ποσοστά κolloειδούς σίλικας, αλλά και ο τρόπος με τον οποίο τα μόρια σουκρόζης παγιδεύουν τα νανοσωματίδια Τιτανίας στο εσωτερικό τους χωρίς αυτά να δραπετεύουν.



Σχήμα Δ18: Διάγραμμα EDX εύρεσης ποσοστού κατά βάρος στοιχείων άνθρακα και τιτανίου.

Δ2.2: Χαρακτηρισμός πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση χλωρέλλας αντί σουκρόζης (HPC-Chlorella)

Το υλικό HPC με τη χλωρέλλα μελετήθηκε με ποροσιμετρία αζώτου στους 77 K και με τη μέθοδο BET υπολογίστηκε η ειδική του επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων, καθώς επίσης και η κατανομή των πόρων. Παρακάτω, παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου για το υλικό αυτό (**Σχήμα Δ19**). Οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης είναι τύπου II με σιγμοειδή βρόχο υστέρησης τύπου A.



Σχήμα Δ19: Ισόθερμος καμπύλη προσρόφησης και εκρόφησης του HPC-Chlorella

Από τη κλίση της ισόθερμου BET, η οποία παριστάνεται γραφικά από τις τιμές $P/[V(P_0-P)]$ σα συνάρτηση του λόγου P/P_0 , προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια, η οποία είναι $S_{BET}=411.145 \text{ m}^2/\text{g}$. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος πορώδους, ο οποίος σε σχετική πίεση $P/P_0=0.94972$, βρέθηκε να ισούται με $V_{TPV}=0.606\text{cc/g}$. Στη

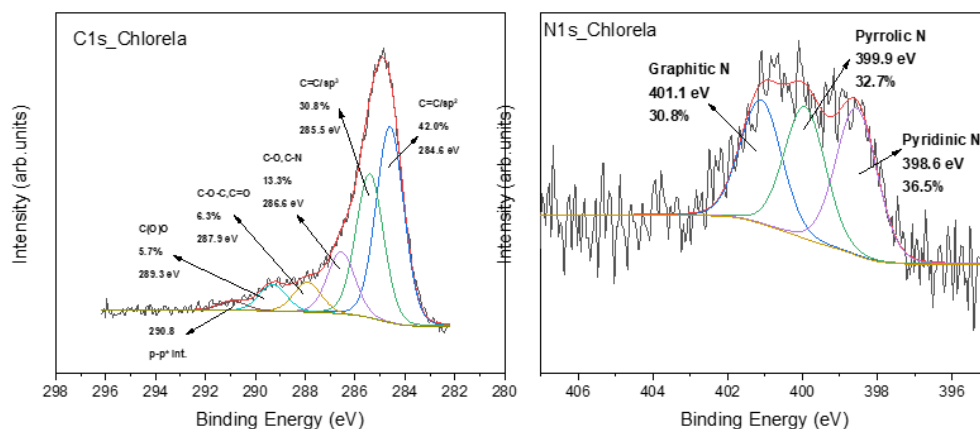
συνέχεια, υπολογίζεται όγκος του μικροπορώδους, ο οποίος σε σχετική πίεση $P/P_0=0.00404$ βρέθηκε $V_{\text{micro}}=0.09133\text{cc/g}$ και μετά από αφαίρεση των δύο τιμών προκύπτει $V_{\text{meso}}=0.51467\text{cc/g}$. Τέλος, με τη μέθοδο DFT υπολογίστηκε η διάμετρος πόρων, η οποία είναι $D=16.1416\text{nm}$ (Πίνακας Δ8).

Πίνακας Δ8: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας του υλικού HPC-Chlorella

	S_{BET} (m^2/g)	Total Pore Volume (cc/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
<u>HPC-Chlorella</u>	411.145	0.606	0.09133	0.51467	16.1416

Για να αποσπάσουμε περισσότερες πληροφορίες για τον συντεθειμένο πορώδη άνθρακα HPC-Chlorella, όπως η δομή του και οι λειτουργικές του ομάδες, προχωρήσαμε σε φασματοσκοπία υψηλής ανάλυσης (HRXPS) για τις κορυφές C1s και N1s, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα Δ20**.

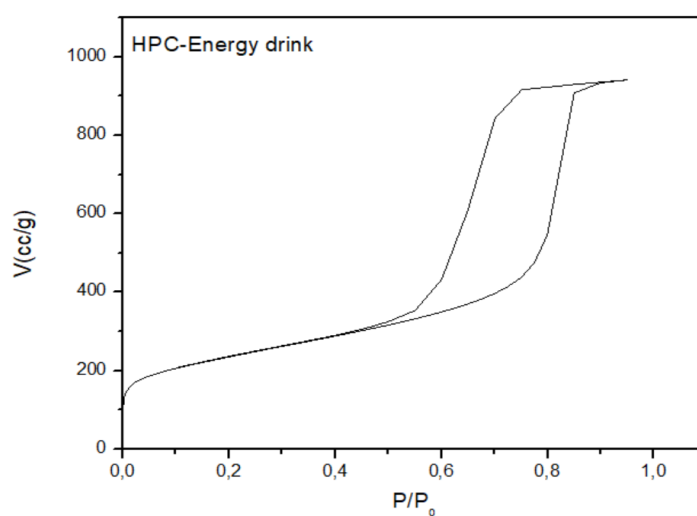
Στη φασματοσκοπία υψηλής ανάλυσης της κορυφής C1s διακρίνουμε 6 διαφορετικές συνιστώσες. Η πρώτη στα 284.6 eV αποδίδεται στους άνθρακες που συμμετέχουν σε sp^2 υβριδισμό και αυτό υποδηλώνει επίσης και το βαθμό γραφικότητας αυτών των πορώδων υλικών. Η επόμενη κορυφή στα 285.5 eV είναι υπεύθυνη για τους άνθρακες σε sp^3 υβριδισμό. Οι επόμενες κορυφές που φαίνονται στα διαγράμματα αφορούν τον δεσμό C-N καθώς και δεσμούς C-O, C-O-C, C=O και COOH. Αυτοί οι δεσμοί δηλώνουν ένα πλήρως λειτουργικό υλικό με διάφορες ομάδες οξυγόνου. Σε πολύ υψηλές ενέργειες (6-8 eV μακριά από την κύρια C-C κορυφή) βρίσκουμε κορυφές που σχετίζονται με ηλεκτροστατικούς δεσμούς $\pi-\pi^*$ μεταξύ των sp^2 ομάδων. Από την N1s κορυφή φωτοηλεκτρονίων λαμβάνουμε πληροφορίες για το είδος του ντόπινγκ που δημιουργείται. Τα είδη ντόπινγκ που διακρίνουμε είναι πυριδινικό, πυρολλικό και γραφικό άζωτο. Τα ποσοστά που βρέθηκαν είναι 80.9% που αντιστοιχεί στο στοιχείο του άνθρακα, 15.3% που αποδίδεται στο στοιχείο του αζώτου και τέλος 3% που αποδίδεται στο άτομο του αζώτου.



Σχήμα Δ20: Φάσμα XPS του υλικού HPC-Chlorella

Δ2.3: Χαρακτηρισμός πορώδους ιεραρχημένου άνθρακα με χρήση ενεργειακού ποτού α-ντί σουκρόζης (HPC-Energy Drink)

Το υλικό HPC με το ενεργειακό ποτό μελετήθηκε με ποροσιμετρία αζώτου στους 77 K και με τη μέθοδο BET υπολογίστηκε η ειδική του επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων, καθώς επίσης και η κατανομή των πόρων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου για το υλικό αυτό (Σχήμα Δ21). Οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης είναι τύπου II με σιγμοειδή βρόχο υστέρησης τύπου A. Στην περιοχή σχετικών πιέσεων $P/P_0=0,4-0,6$ εμφανίζεται το φαινόμενο της συμπύκνωσης του αζώτου σε τριχοειδείς πόρους.



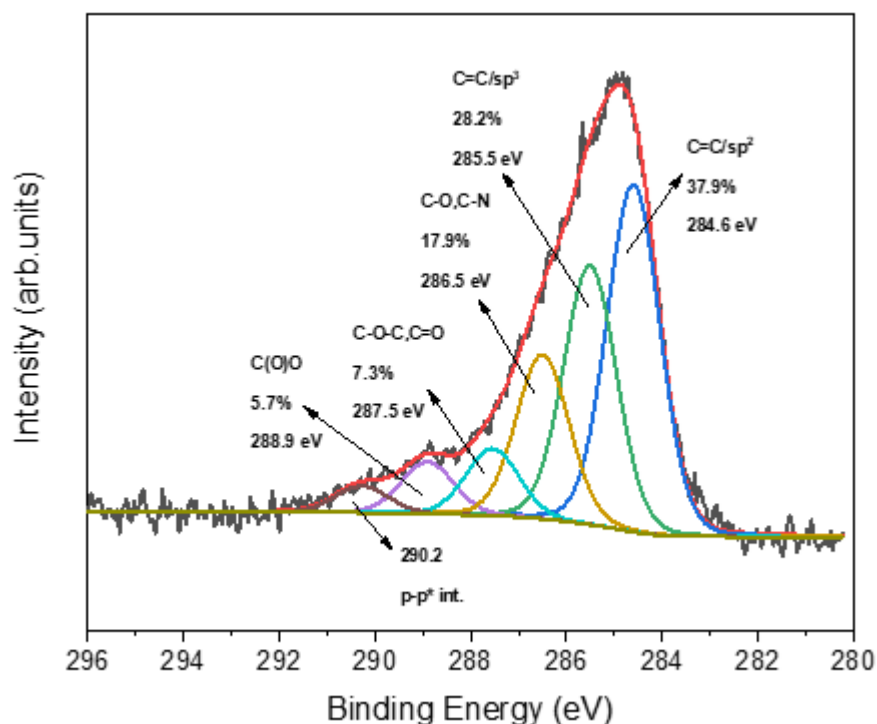
Σχήμα Δ21: Ισόθερμος καμπύλη προσρόφησης και εκρόφησης του HPC-ενεργειακού ποτού

Από τη κλίση της ισόθερμου BET, η οποία παριστάνεται γραφικά από τις τιμές $P/[V(P_0-P)]$ σαν συνάρτηση του λόγου P/P_0 , προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια, η οποία είναι $S_{BET}=841.774 \text{ m}^2/\text{g}$. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε, μέσω του προγράμματος, ο συνολικός όγκος πορώδους, ο οποίος σε σχετική πίεση $P/P_0=0.94941$ βρέθηκε $V_{TPV}=1.46\text{cc/g}$. Έπειτα, υπολογίστηκε ο όγκος του μικροπορώδους σε σχετική πίεση $P/P_0=0.00403$ $V_{\text{micro}}=0,2128\text{cc/g}$ και από τη διαφορά τους βρέθηκε ο όγκος του μεσοπορώδους $V_{\text{meso}}=1.2472\text{cc/g}$. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος DFT προκειμένου να υπολογιστεί η διάμετρος πόρων, η οποία βρέθηκε $D=16.1416\text{nm}$ (ΠίνακαςΔ9).

Πίνακας Δ9: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας του HPC-Energy Drink

	$S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)}$	Total Pore Volume (cc/g)	$V_{\text{micro}} \text{ (cc/g)}$	$V_{\text{meso}} \text{ (cc/g)}$	Pore width (nm)
<u>HPC-Energy drink</u>	841.774	1.46	0,2128	1.2472	16.1416

Τέλος ακολουθεί το φάσμα XPS του υλικού HPC-Energy drink (Σχήμα Δ22). Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε 6 συνιστώσες. Στα 284.6 eV εμφανίζεται μια κορυφή που αντιστοιχεί στους άνθρακες σε sp^2 υβριδισμό. Ακολουθεί η κορυφή στα 285.5 eV που αποδίδεται στους άνθρακες σε sp^3 υβριδισμό. Στα 286.5 eV εμφανίζεται μια κορυφή που αποδίδεται στον δεσμό C-O ενώ ακολουθούν οι κορυφές για τις ομάδες C-O-C, C=O στα 287.5 eV και η ομάδα καρβοξυλικού οξέος στα 288.9 eV. Σε υψηλότερες ενέργειες από την κύρια C-C κορυφή εμφανίζεται μια κορυφή που σχετίζεται με ηλεκτροστατικούς δεσμούς $\pi-\pi^*$ μεταξύ των sp^2 ομάδων (290.2 eV) Τέλος δεν εμφανίζεται η κορυφή N1s γεγονός που σημαίνει ότι το υλικό μας δεν είναι N-doped ωστόσο είναι πλήρως λειτουργικό μιας και φέρει οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες. Ενδεικτικά τα ποσοστά που βρέθηκαν είναι 74.7% που αποδίδεται στον άνθρακα και 25.3% που αποδίδεται στο οξυγόνο.



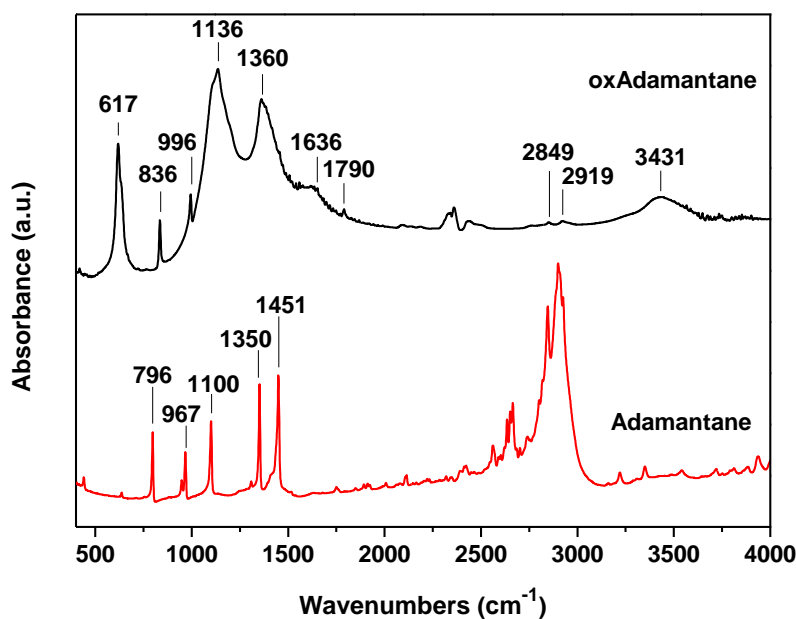
Σχήμα Δ22: Φάσμα XPS του υλικού HPC-Energy Drink

Δ3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟΥ ΑΔΑΜΑΝΤΑΝΙΟΥ (Ox.Adamantane)

Στο **Σχήμα Δ23** παρατίθεται το φάσμα υπερύθρου IR του αδαμαντανίου μαζί με το φάσμα IR του οξειδωμένου αδαμαντανίου.

Αρχικά, στο φάσμα FT-IR του αδαμαντανίου εμφανίζονται 11 κορυφές. Οι δύο κορυφές στα 441 cm^{-1} και 638 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-C-C. Ακολουθεί η κορυφή στα 796 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-C. Η κορυφή στα 967 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης των ομάδων CH_2 , καθώς και στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-C και κάμψης των δεσμών H-C-C. Εν συνεχεία, ακολουθεί η κορυφή στα 1100 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης του δεσμού H-C-C, ενώ οι κορυφές στα 1310 cm^{-1} και 1350 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-C και κάμψης των δεσμών H-C-C αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1451 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης του δεσμού H-C-H, ενώ τέλος οι κορυφές στα 2846 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} και 2925 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H στις ομάδες CH_2 [120].

Στο φάσμα IR του οξειδωμένου αδαμαντανίου παρατηρούμε την δημιουργία κάποιων νέων κορυφών, καθώς και την διεύρυνση κορυφών που υπάρχουν στο αδαμαντάνιο. Αρχικά εμφανίζεται μια διευρυμένη κορυφή (σε σχέση με τις κορυφές του αδαμαντανίου) στα 617 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-C-C, καθώς και σε δονήσεις υδροξυλομάδων. Η κορυφή που εμφανιζόταν για το αδαμαντάνιο στα 796 cm^{-1} δεν υπάρχει στο οξειδωμένο αδαμαντάνιο, ενώ εμφανίζεται μια κορυφή στα 836 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις υδροξυλομάδων. Στη συνέχεια, η διευρυμένη κορυφή στα 1136 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης των δεσμών H-C-C, ενώ η κορυφή στα 1360 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις H-C-C. Η κορυφή στα 1636 cm^{-1} αποδίδεται, πιθανώς, στην κάμψη των μορίων του νερού, καθώς είναι αρκετά υδρόφιλο υλικό. Τέλος, η διευρυμένη κορυφή στα 3431 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις υδροξυλομάδων. Οι μικρές κορυφές που παρατηρούνται στα 2849 και 2919 cm^{-1} οφείλονται πιθανώς σε μόρια αδαμαντανίου που δεν οξειδώθηκαν [112].



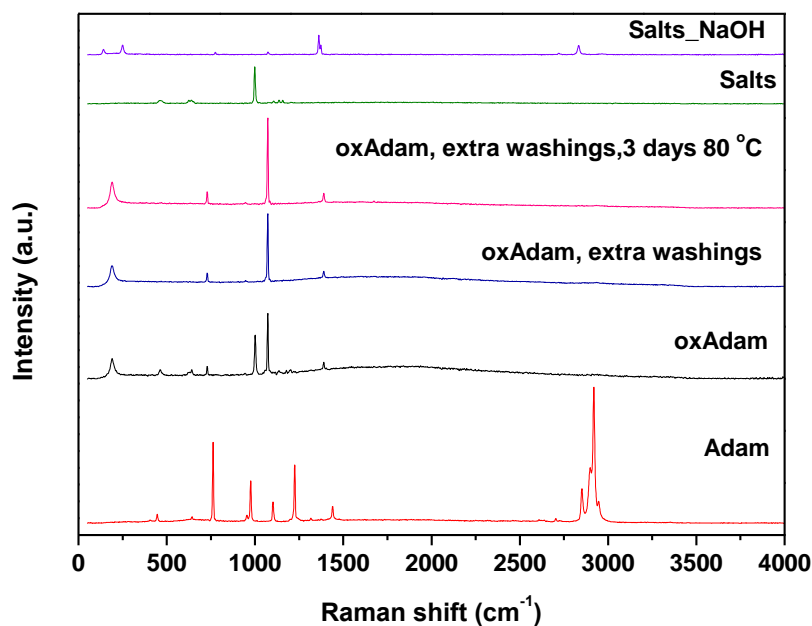
Σχήμα Δ23: Φάσμα IR αδαμαντανίου και οξειδωμένου αδαμαντανίου

Στη συνέχεια (**Σχήμα Δ24**) παρουσιάζεται το φάσμα Raman του αδαμαντανίου, του οξειδωμένου αδαμαντανίου, του οξειδωμένου αδαμαντανίου με περισσότερες εκπλύσεις, χωρίς αλλά και με θέρμανση (80°C) κατά το στάδιο της ξήρανσης. Επιπλέον, παρουσιάζονται και τα φάσματα Raman των αλάτων, είτε εκείνων που προέκυψαν κατά το στάδιο της οξείδωσης, είτε εκείνων από τη χρήση NaOH στο στάδιο των εκπλύσεων, με σκοπό να διαπιστωθεί η πιθανή ύπαρξη τους στο τελικό προϊόν.

Ξεκινώντας από το φάσμα Raman του αδαμαντανίου αρχικά παρατηρούμε μια κορυφή στα 762 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης του δεσμού C-C. Ακολουθεί η κορυφή στα 976 cm^{-1} που αποδίδεται σε δόνηση κάμψης του δεσμού CH₂. Η κορυφή στα 1102 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης H-C-C. Στη συνέχεια ακολουθεί μια κορυφή στα 1224 cm^{-1} που αντιστοιχεί και αυτή σε δόνηση κάμψης του δεσμού H-C-C και μια κορυφή στα 1439 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης (scissor) της ομάδας CH₂. Τέλος, εμφανίζονται 2 κορυφές, η μια στα 2852 cm^{-1} και η άλλη στα 2919 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-H [121, 122].

Παρατηρώντας τα φάσματα Raman, τόσο από το οξειδωμένο αδαμαντάνιο, στο οποίο πραγματοποιήθηκε μια έκπλυση, όσο και στα άλλα δυο δείγματα που πραγματοποιήθηκαν περισσότερες, απουσιάζουν οι δυο κορυφές στα 2852 cm^{-1} και 2919 cm^{-1} των

δονήσεων τάσης του δεσμού C-H. Τα 3 φάσματα του οξειδωμένου αδαμαντανίου είναι σχεδόν ίδια μεταξύ τους, με εξαίρεση κάποιες κορυφές που υπάρχουν στο οξειδωμένο αδαμαντάνιο μίας έκπλυσης. Σε αυτό, εμφανίζονται 3 κορυφές, 2 αρκετά μικρές στα 462 cm^{-1} , 643 cm^{-1} και μια μεγάλη στα 1000 cm^{-1} , οι οποίες δεν εμφανίζονται στα άλλα 2 δείγματα οξειδωμένου αδαμαντανίου και συγκρίνοντας αυτές με τα φάσματα Raman των αλάτων προκύπτει ότι οφείλονται σε άλατα που είχαν παραμείνει στο δείγμα. Στα 3 αυτά φάσματα διακρίνουμε 3 κορυφές. Η πρώτη στα 729 cm^{-1} μπορούμε να υποθέσουμε ότι οφείλεται στη δόνηση τάσης του C-C, ωστόσο έχει αρκετά χαμηλή ένταση σε σχέση με την κορυφή του αδαμαντανίου στα 762 cm^{-1} . Η επόμενη κορυφή βρίσκεται στα 1072 cm^{-1} και αποδίδεται, πιθανώς, σε μετατόπιση της κορυφής που εμφανίζει το αδαμαντάνιο στα 1102 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης H-C-C). Παρατηρούμε, επίσης, ότι η κορυφή στα 976 cm^{-1} που υπήρχε στο αδαμαντάνιο και αντιστοιχούσε στην κάμψη του δεσμού H-C-H έχει πλήρως εξαφανιστεί. Τέλος, εμφανίζεται μια κορυφή στα 1390 cm^{-1} , η οποία πιθανώς αποδίδεται σε μετατόπιση της κορυφής που εμφανιζόταν στο αδαμαντάνιο στα 1439 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης της ομάδας CH_2), μικρότερης όμως έντασης από αυτή που προϋπήρχε στο αρχικό υλικό. Είναι φανερό από το FT-IR και σε σύγκριση με το Raman ότι έχει πραγματοποιηθεί οξείδωση του μορίου στα σημεία όπου υπήρχαν οι ομάδες $-\text{CH}_2$. Αυτό φαίνεται από την τεράστια μείωση του αριθμού των ομάδων αυτών, με εμφάνιση πολύ μικρών κορυφών στα σημεία που αντιστοιχεί η ομάδα αυτή στο παραγόμενο προϊόν. Οι μικρές κορυφές που εμφανίζονται για την ομάδα $-\text{CH}_2$, πιθανώς οφείλονται σε μη οξείδωση κάποιων μορίων αδαμαντανίου.



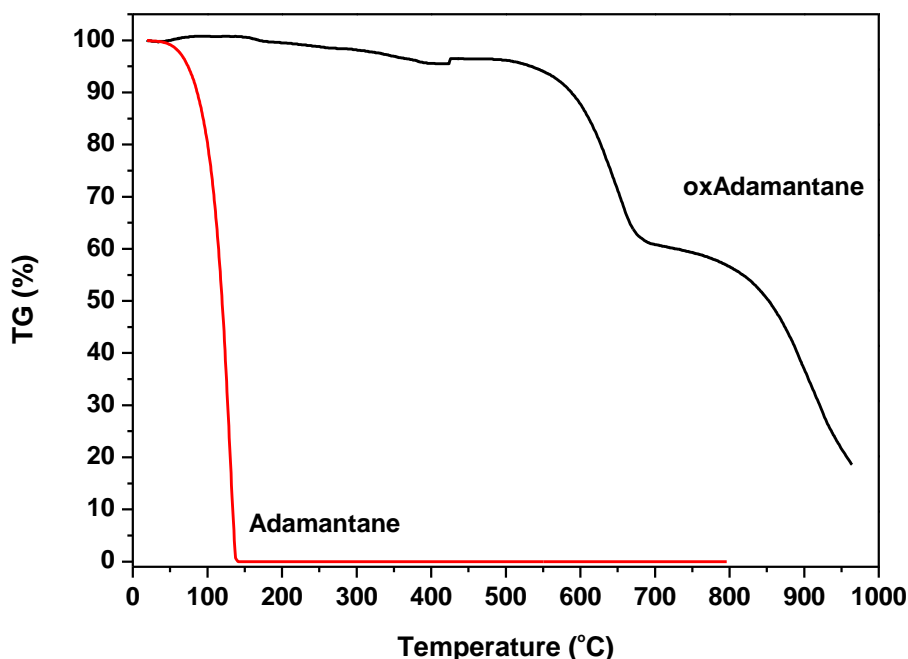
Σχήμα Δ24: Φάσμα Raman Αδαμαντανίου, οξειδωμένου αδαμαντανίου, οξειδωμένου αδαμαντανίου με περισσότερες εκπλύσεις, οξειδωμένου αδαμαντανίου με περισσότερες εκπλύσεις και πυριαντήριο για 3 μέρες και φάσματα Raman αλάτων.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του αδαμαντανίου, καθώς και του οξειδωμένου παραγώγου του (**Σχήμα Δ25**). Η βιβλιογραφία δεν παρέχει δεδομένα για θερμική ανάλυση του αδαμαντανίου παρά μόνο για τα παράγωγά του.

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι το αδαμαντάνιο είναι ένα αρκετά ευαίσθητο μόριο, όσον αφορά τη θερμοκρασία, καθώς όπως είναι εμφανές από το διάγραμμα ήδη από τους 50°C ξεκινάει η απώλεια μάζας, η οποία σε διάστημα μόλις περίπου 50 βαθμών γίνεται μηδενική (στους 140°C).

Ωστόσο, δε συμβαίνει το ίδιο με το οξειδωμένο αδαμαντάνιο. Όπως παρατηρείται το οξειδωμένο αδαμαντάνιο εμφανίζει μία υψηλή θερμική σταθερότητα. Η απώλεια μάζας μέχρι τους 520°C είναι περίπου της τάξης του 5%. Η μικρή αυτή απώλεια οφείλεται στην απομάκρυνση μορίων νερού και διμέθυλοφορμαμιδίου που χρησιμοποιήθηκε για τις εκπλύσεις. Από τους 520 °C μέχρι τους 700 °C υπάρχει μια απώλεια μάζας της τάξης του 35% που αποδίδεται στην καύση των ομάδων οξυγόνου που έχουν δημιουργηθεί λόγω της οξείδωσης του αδαμαντανίου, ενώ από τους 800 °C ξεκινάει μια δεύτερη απώλεια μάζας της τάξης του 40% όπου εκεί πιθανώς αποδομείται

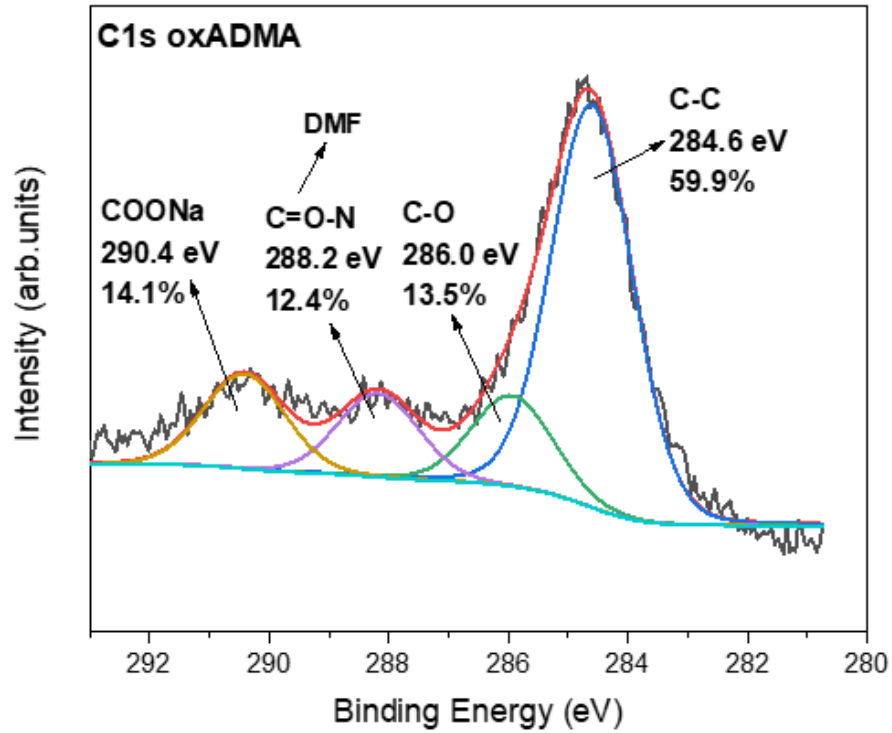
ολοκληρωτικά η δομή. Το 20% που απομένει, πιθανώς, αποδίδεται σε άλατα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [123], η προσθήκη αμινομάδων στο μόριο του αδαμαντανίου, οδηγεί σε αποτελέσματα περίπου ίδια με τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης του αδαμαντανίου. Ωστόσο, όταν στο μόριο προστεθούν υδροξυλομάδες ή ομάδες καρβοξυλικού οξέος, τότε παρατηρούμε την αύξηση της θερμικής σταθερότητας του μορίου. Είναι φανερό ότι το προϊόν που λαμβάνουμε μετά την οξείδωση του αδαμαντανίου έχει εξαιρετική θερμική σταθερότητα.



Σχήμα Δ25: Διάγραμμα θερμοβαρυντομετρικής ανάλυσης του αδαμαντανίου και του οξειδωμένου αδαμαντανίου

Τέλος παρουσιάζονται τα δεδομένα από τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) του οξειδωμένου αδαμαντανίου (Σχήμα Δ26). Αναλύοντας το φάσμα C1s του οξειδωμένου αδαμαντανίου παρατηρούμε τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις του άνθρακα. Στα 284.6 eV έχουμε την συμβολή των δεσμών C-C και C-C-C που αποτελεί το 59.9% της συνολικής ποσότητας άνθρακα. Το υψηλό αυτό ποσοστό σημαίνει ότι η κύρια ραχοκοκαλιά του αρχικού αδαμαντανίου διατηρήθηκε. Ακολουθεί στα 286 eV η κορυφή που αποδίδεται στους δεσμούς C-OH ενώ στα 290.4 eV παρατηρούμε μια κορυφή που οφείλεται στις ομάδες -COONa. Το νάτριο εμφανίζεται λόγω της διαδικασίας αύξησης του pH μέχρι το 12. Τέλος παρατηρούμε μια συνιστώσα στα 288.2 eV που οφείλεται στις N-C=O. Η κορυφή αυτή πιθανώς να οφείλεται σε ποσότητα DMF

που παρέμεινε και πρέπει να καθαριστεί περαιτέρω προκειμένου να παραλάβουμε α-κόμα πιο καθαρό οξ. Adamantane.



Σχήμα Δ26: Φάσμα XPS του οξειδωμένου αδαμαντανίου

ΜΕΡΟΣ Ε΄:
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ
ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η ερευνητική εργασία είχε ως στόχο τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό διάφορων δομών άνθρακα για χρήση σε μελλοντικές τεχνολογικές εφαρμογές. Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκε σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου και τροποποίηση του με 1-αδαμαντυλαμίνη και κύβους (3-αμινοπροπυλ-)τριαιθόξυσιλανίου (APTEOS), με σκοπό την ενίσχυση υλικών αλλαγής φάσης, όπως είναι το στεατικό οξύ και ο εξαένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των υλικών αυτών, με τεχνικές, όπως είναι η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η ποροσιμετρία αζώτου, η φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), καθώς και θερμική ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά και στο ανόργανο και στο οργανικό PCM. Συγκεκριμένα στα PCM που περιείχαν στεατικό οξύ καλύτερα αποτελέσματα έδειξε το GO-ADMA SA-PCM στις ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης και το GO SA-PCM εμφάνιζε τη μεγαλύτερη μείωση της έκτασης υπερψύξης ενώ για τα PCM του εξαένυδρο νιτρικού ψευδαργύρου εκπληκτικά αποτελέσματα έδειξε το GO ZN-PCM στις ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης όπως και το GO-ADMA ZN-PCM (σε λιγότερο βαθμό αλλά με εμφανή μείωση της έκτασης υπερψύξης). Μελλοντικά τα υλικά αυτά θα χαρακτηριστούν περαιτέρω με σκοπό την χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές αποθήκευσης θερμικής ενέργειας όπως είναι τα φωτοβολταϊκά συστήματα [49], σαν βιοϋλικά [60], σε μπαταρίες με σκοπό την ψύξη καθώς και στον τομέα των τροφίμων σε ντουλάπια μείωσης θερμοκρασίας [61] καθώς και σε πακέτα αποθήκευσης που κρατούν τη θερμοκρασία σταθερή κατά τη μεταφορά τους [62].

Στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPC). Η πρώτη κατηγορία υλικών που συντέθηκε έγινε με σκοπό την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας (TiO_2) στη δομή του HPC. Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί έναν αρκετά δημοφιλή φωτοκαταλύτη [92], παρόλα αυτά εμφανίζει κάποια μειονεκτήματα (περιορισμός της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας λόγω αναποτελεσματικής αξιοποίησης του ορατού φωτός [93, 94], καθώς και μη δυνατή επανάκτηση όταν χρησιμοποιηθεί σε μορφή σκόνης [95]). Ωστόσο η χρήση σε δομές άνθρακα, όπως το γραφένιο [92] αλλά και σε πιο ιεραρχημένες δομές, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα [96] δείχνουν την αύξηση της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας της τιτανίας. Γι' αυτόν τον λόγο, πραγματοποιήθηκε σύνθεση μιας ιεραρχημένης δομής πορώδους άνθρακα με ενσωμάτωση της τιτανίας στο εσωτερικό των πόρων. Για τον χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της ποροσιμετρίας BET, η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), καθώς και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX). Λόγω της μικρής αρχικής ποσότητας τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν

αρκετά δύσκολος ο εντοπισμός της ποσότητας στο τελικό προϊόν. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X δεν κατάφερε να δείξει την ύπαρξη τιτανίας στο τελικό προϊόν, ωστόσο η μείωση της ειδικής επιφάνειας στο μισό, σε σχέση με το μη τροποποιημένο HPC, αλλά και η μέτρηση με SEM/EDX έδειξε την ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού τιτανίας, καθώς και την ομοιόμορφη κατανομή της στο εσωτερικό του πορώδους άνθρακα (αρκετά κάτω από το μέγιστο όριο του 1% που χρειαζόταν). Μελλοντικά θα πραγματοποιηθούν περαιτέρω χαρακτηρισμοί πάνω στο υλικό αυτό και θα μελετηθεί η δράση του σε εφαρμογές φωτοκατάλυσης, καθώς επίσης θα γίνουν προσπάθειες αύξησης του ποσοστού της ενσωματωμένης τιτανίας σε τέτοιου είδους δομές.

Η δεύτερη κατηγορία υλικών HPC που συντέθηκε ήταν ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες με χρήση βιομάζας (άλγη με τη μορφή γλωρέλλας), καθώς και με χρήση ενός ενεργειακού ποτού του εμπορίου. Τα υλικά αυτά περιέχουν πολυσακχαρίτες και γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιήθηκαν ως υποκατάστατα της σουκρόζης (άλγη ως υλικό βιομάζας, ενώ το ενεργειακό ποτό ως ένα καταναλωτικό προϊόν). Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της ποροσιμετρίας BET καθώς και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Η ποροσιμετρία έδειξε ότι μειώνεται αρκετά η ειδική επιφάνεια και στο HPC-Energy drink αλλά πολύ περισσότερο στο HPC-Chlorella. Από το XPS είδαμε ότι το υλικό HPC-Chlorella που συντέθηκε χαρακτηρίζεται ως N-doped γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί μελλοντικά να χρησιμοποιηθεί σε μια πληθώρα εφαρμογών όπως στο χώρο της ενέργειας (υπερπυκνωτές, μπαταρίες θείου-λιθίου), στο περιβάλλον για την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα ενώ πιθανή μπορεί να είναι η χρήση του στην αντικατάσταση διαφόρων καταλυτών υψηλού κόστους στις μπαταρίες και σε κυψέλες καυσίμων. Το υλικό HPC-Energy drink από την άλλη δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως N-doped όπως αποδείχτηκε από το φάσμα XPS ότι δεν είναι N-doped αλλά έχει διπλάσια ειδική επιφάνεια από το HPC-Chlorella. Ωστόσο και τα δύο υλικά φέρουν λειτουργικές ομάδες για χρήση τους σε περισσότερες εφαρμογές αλλά και για την περαιτέρω μελέτη τους στον κλάδο της ενέργειας (μπαταρίες, στηρίγματα ανόργανων και οργανικών PCM)

Τέλος πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά οξείδωση του μορίου του αδαμαντανίου. Ακολουθώντας την μέθοδο οξείδωσης των φουλερενίων [112] συντέθηκε το οξειδωμένο αδαμαντάνιο και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) και θερμοσταθμική ανάλυση (Tg). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η οξείδωση πραγματοποιήθηκε στους

άνθρακες που φέρουν δύο άτομα υδρογόνου. Συγκεκριμένα στα φάσματα του οξειδωμένου αδαμαντανίου φαίνεται η τεράστια μείωση του αριθμού των ομάδων (CH₂) (ένα μικρό ποσοστό διακρίνεται στο IR λόγω πιθανής μερικής ή μη οξείδωσης μορίων αδαμαντανίου). Η μέθοδος καθαρισμού που χρησιμοποιούταν στα οξειδωμένα φουλερένια δεν ήταν συμβατή με το υλικό μας λόγω σχηματισμού μεγάλων ποσοτήτων αλάτων. Ωστόσο η χρήση DMF για τον καθαρισμό ήταν ιδανική και αυτό φαίνεται και από το φάσμα Raman που εκτός από τις αλλαγές που παρατηρήσαμε μετά την οξείδωση είδαμε και την απομάκρυνση των κορυφών των αλάτων. Από τη θερμική ανάλυση παρατηρήσαμε ότι η θερμική σταθερότητα του μορίου παρουσιάζει τεράστια αύξηση. Συγκεκριμένα το οξειδωμένο αδαμαντάνιο παρουσιάζει απώλεια μάζας μόλις 5% μέχρι τους 520 °C σε σχέση με το αδαμαντάνιο το οποίο έχει απώλεια μάζας 100% ήδη στους 140 °C γεγονός που συνάδει με τη βιβλιογραφία καθώς η προσθήκη ομάδων όπως υδροξυλομάδων ή ομάδων καρβοξυλικών οξέων δείχνει να αυξάνει την θερμική σταθερότητα του μορίου [123]. Επίσης η εύρεση των ομάδων -COONa μέσω της φασματοσκοπίας XPS είναι ακόμα ένας λόγος αύξησης της θερμικής σταθερότητας.

Τα αδαμαντάνια είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην φαρμακολογία [9] και στην νανοτεχνολογία [9, 10], ωστόσο οι αρχικές ενώσεις από τις οποίες προέρχονται όπως το αδαμαντάνιο δεν βρίσκουν αρκετές εφαρμογές καθώς αποτελούν υδρόφοβα μόρια. Έτσι με την οξείδωση του μορίου του αδαμαντανίου αυτό μετετρέπεται σε ένα υδρόφιλο μόριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλές εφαρμογές στην ιατρική και την νανοτεχνολογία. Μελλοντικά θα πραγματοποιηθούν περαιτέρω χαρακτηρισμοί του υλικού ενώ θα γίνει χρήση του σε εφαρμογές στον χώρο της ενέργειας (μπαταρίες) καθώς και στην ιατρική (αντιική δράση, Parkinson, Alzheimer). Τέλος θα δοκιμαστεί η ενσωμάτωση τους στο οξείδιο του γραφενίου, καθώς η πιθανή σύνθεση διαφόρων PCM για εφαρμογή σε μπαταρίες και η σύνθεση οξειδωμένων δομών από διαμαντάνιο και τριαμαντάνιο.

ΜΕΡΟΣ ΣΤ΄
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
2. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
3. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-9.
4. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
5. Balandin, A.A., et al., *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. Nano Letters, 2008. **8**(3): p. 902-907.
6. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-8.
7. Nair, R.R., et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science, 2008. **320**(5881): p. 1308-1308.
8. Mansoori, G.A., *Diamondoid Molecules*. 2017.
9. Ramezani, H. and G.A. Mansoori, *Diamondoids as Molecular Building Blocks for Nanotechnology*, in *Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications*, G.A. Mansoori, et al., Editors. 2007, Springer New York: New York, NY. p. 44-71.
10. Dahl, J.E., S.G. Liu, and R.M. Carlson, *Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules*. Science, 2003. **299**(5603): p. 96-9.
11. Park, S.J., *Carbon Fibers*. 2014: Springer Netherlands.
12. Georgakilas, V., et al., *Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures*. Chemical Reviews, 2015. **115**(11): p. 4744-4822.
13. Brodie, B.C., *On the Atomic Weight of Graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859. **149**: p. 249-259.
14. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
15. Staudenmaier, L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*. European Journal of Inorganic Chemistry, 1898. **31**: p. 1481-1487.
16. Liang, Y., et al., *Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions*. Advanced Materials, 2009. **21**(17): p. 1679-1683.
17. Paredes, J.I., et al., *Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*. Langmuir, 2008. **24**(19): p. 10560-10564.
18. Hofmann, U. and R. Holst, *Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1939. **72**(4): p. 754-771.
19. Ruess, G. and F. Vogt, *Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd*. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1948. **78**(3): p. 222-242.
20. He, H., et al., *A new structure model for graphite oxide*. Chemical Physics Letters, 1998. **287**: p. 53-56.
21. He, H., et al., *Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(51): p. 19954-19958.
22. Lerf, A., et al., *Structure of Graphite Oxide Revisited*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(23): p. 4477-4482.
23. Lerf, A., et al., *¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives*. Solid State Ionics, 1997: p. 857-862.

24. Boehm, H.P., M. Eckel, and W. Scholz, *Untersuchungen am Graphitoxid V. Über den Bildungsmechanismus des Graphitoxids*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1967. **353**(5-6): p. 236-242.
25. Nakajima, T. and Y. Matsuo, *Formation process and structure of graphite oxide*. Carbon, 1994. **32**(3): p. 469-475.
26. Schafhaeutl, C., *LXXXVI. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1840. **16**(106): p. 570-590.
27. Bourlinos, A.B., et al., *Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids*. Langmuir, 2003. **19**(15): p. 6050-6055.
28. Dekany, I., R. Kruger-Grasser, and A. Weiss, *Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures*. Colloid and Polymer Science, 1998. **276**(7): p. 570-576.
29. Liu, Z., et al., *PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(33): p. 10876-10877.
30. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
31. Pause, B., *9 - Phase change materials and their application in coatings and laminates for textiles*, in *Smart Textile Coatings and Laminates*, W.C. Smith, Editor. 2010, Woodhead Publishing. p. 236-250.
32. Lane, G.A., *Low temperature heat storage with phase change materials*. International Journal of Ambient Energy, 1980. **1**(3): p. 155-168.
33. Abhat, A., *Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials*. Solar Energy, 1983. **30**(4): p. 313-332.
34. Liu, M., W. Saman, and F. Bruno, *Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(4): p. 2118-2132.
35. Pielichowska, K. and K. Pielichowski, *Phase change materials for thermal energy storage*. Progress in Materials Science, 2014. **65**: p. 67-123.
36. Marinković, M., et al., *Thermochromic complex compounds in phase change materials: Possible application in an agricultural greenhouse*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998. **51**(3): p. 401-411.
37. Wang, X., et al., *Heat storage performance of the binary systems neopentyl glycol/pentaerythritol and neopentyl glycol/trihydroxy methyl-aminomethane as solid-solid phase change materials*. Energy Conversion and Management, 2000. **41**(2): p. 129-134.
38. Nagano, K., et al., *Thermal characteristics of manganese (II) nitrate hexahydrate as a phase change material for cooling systems*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**(2): p. 229-241.
39. Chandra, D., R. Chellappa, and W.-M. Chien, *Thermodynamic assessment of binary solid-state thermal storage materials*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(2): p. 235-240.
40. Li, Y., R. Liu, and Y. Huang, *Synthesis and phase transition of cellulose-graft-poly(ethylene glycol) copolymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **110**(3): p. 1797-1803.
41. Jiang, Y., E. Ding, and G. Li, *Study on transition characteristics of PEG/CDA solid-solid phase change materials*. Polymer, 2002. **43**(1): p. 117-122.

42. Guo, Y., et al., *Solution miscibility and phase-change behavior of a polyethylene glycol–diacetate cellulose composite*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(3): p. 652-658.
43. Guo, Y.-Q. and X.-H.L. Lclc, *The miscibility of cellulose-polyethylene glycol blends*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1999. **38**(4): p. 439-447.
44. Ding, E.-Y., Y. Jiang, and G.-K. Li, *COMPARATIVE STUDIES OF THE STRUCTURES AND TRANSITION CHARACTERISTICS OF CELLULOSE DIACETATE MODIFIED WITH POLYETHYLENE GLYCOL PREPARED BY CHEMICAL BONDING AND PHYSICAL BLENDING METHODS**. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2001. **40**(6): p. 1053-1068.
45. Su, J.-C. and P.-S. Liu, *A novel solid–solid phase change heat storage material with polyurethane block copolymer structure*. Energy Conversion and Management, 2006. **47**(18): p. 3185-3191.
46. Cao, Q. and P. Liu, *Crystalline-amorphous phase transition of hyperbranched polyurethane phase change materials for energy storage*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(14): p. 5661-5665.
47. Cao, Q. and P. Liu, *Hyperbranched polyurethane as novel solid–solid phase change material for thermal energy storage*. European Polymer Journal, 2006. **42**(11): p. 2931-2939.
48. Tyagi, V.V. and D. Buddhi, *PCM thermal storage in buildings: A state of art*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(6): p. 1146-1166.
49. Patil, D., et al. *Design and Analysis of Phase Change Material based thermal energy storage for active building cooling: a Review*. 2012.
50. Vadiee, A. and V. Martin, *Thermal energy storage strategies for effective closed greenhouse design*. Applied Energy, 2013. **109**: p. 337-343.
51. Kürklü, A., *Energy storage applications in greenhouses by means of phase change materials (PCMs): a review*. Renewable Energy, 1998. **13**(1): p. 89-103.
52. Kürklü, A., A. Özmerzi, and S. Bilgin, *Thermal performance of a water-phase change material solar collector*. Renewable Energy, 2002. **26**(3): p. 391-399.
53. Ait Hammou, Z. and M. Lacroix, *A hybrid thermal energy storage system for managing simultaneously solar and electric energy*. Energy Conversion and Management, 2006. **47**(3): p. 273-288.
54. Faraji, M., H. El Qarnia, and E.K. Lakhal, *Thermal analysis of a phase change material based heat sink for cooling protruding electronic chips*. Journal of Thermal Science, 2009. **18**(3): p. 268-275.
55. Kim, K.-b., et al., *Feasibility study on a novel cooling technique using a phase change material in an automotive engine*. Energy, 2010. **35**(1): p. 478-484.
56. Blüher, P., *Latentwärmespeicher erhöht den Fahrkomfort und die Fahrsicherheit*. Automobiltechnische Zeitschrift, 1991. **93**(10).
57. Zubkova, N., *Phase change technology outlasts lofted fabrics*. Technical Textile International, 1995. **4**(7): p. 28-29.
58. Colvin, D.P. and Y.G. Bryant. *Protective clothing containing encapsulated phase change materials*. in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 1998. American Society of Mechanical Engineers.
59. Nelson, G., *Application of microencapsulation in textiles*. International Journal of Pharmaceutics, 2002. **242**(1): p. 55-62.
60. Zhang, X., *3 - Heat-storage and thermo-regulated textiles and clothing*, in *Smart Fibres, Fabrics and Clothing*, X. Tao, Editor. 2001, Woodhead Publishing. p. 34-57.

61. Lu, Y.L., et al., *Experimental study of heat transfer intensification by using a novel combined shelf in food refrigerated display cabinets (Experimental study of a novel cabinets)*. Applied Thermal Engineering, 2010. **30**(2): p. 85-91.
62. Johnston, J.H., et al., *Composite nano-structured calcium silicate phase change materials for thermal buffering in food packaging*. Current Applied Physics, 2008. **8**(3): p. 508-511.
63. Cui, H., X. Yuan, and X. Hou, *Thermal performance analysis for a heat receiver using multiple phase change materials*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**(18): p. 2353-2361.
64. Wu, W.-f., et al., *Study on the effect of shape-stabilized phase change materials on spacecraft thermal control in extreme thermal environment*. Energy Conversion and Management, 2013. **69**: p. 174-180.
65. Fu, R.-w., et al., *Hierarchical porous carbons: design, preparation, and performance in energy storage*. New Carbon Materials, 2011. **26**(3): p. 171-179.
66. Wang, X., et al., *Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(20): p. 7067-7098.
67. Zhou, X.-L., et al., *Preparation and Application of Hierarchical Porous Carbon Materials from Waste and Biomass: A Review*. Waste and Biomass Valorization, 2021. **12**(4): p. 1699-1724.
68. Usachov, D., et al., *Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties*. Nano Letters, 2011. **11**(12): p. 5401-5407.
69. Mao, X., et al., *Direct synthesis of nitrogen and phosphorus co-doped hierarchical porous carbon networks with biological materials as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(22): p. 10341-10350.
70. Lu, A.-H., et al., *Chemical Synthesis of Carbon Materials With Intriguing Nanostructure and Morphology*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012. **213**(10-11): p. 1107-1131.
71. Wei, -Z., et al., - *A review of porous carbons produced by template methods for supercapacitor applications*. - NEW CARBON MATERIALS, 2021. - **36**(- 1): p. - 69.
72. Zhang, Z., et al., *Rational design of tailored porous carbon-based materials for CO₂ capture*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(37): p. 20985-21003.
73. Xue, C., B. Tu, and D. Zhao, *Facile Fabrication of Hierarchically Porous Carbonaceous Monoliths with Ordered Mesostructure via an Organic-Organic Self-Assembly*. Nano Research, 2009. **2**: p. 242-253.
74. Xing, W., et al., *Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons*. Carbon, 2006. **44**: p. 216-224.
75. Wang, J. and S. Kaskel, *KOH activation of carbon-based materials for energy storage*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(45): p. 23710-23725.
76. Mittelmeijer-Hazeleger, M.C. and J.M. Martín-Martínez, *Microporosity development by CO₂ activation of an anthracite studied by physical adsorption of gases, mercury porosimetry, and scanning electron microscopy*. Carbon, 1992. **30**(4): p. 695-709.
77. Chen, W., et al., *A fish scale based hierarchical lamellar porous carbon material obtained using a natural template for high performance electrochemical capacitors*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(23): p. 4773-4775.
78. Ahmadpour, A. and D.D. Do, *The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation*. Carbon, 1996. **34**(4): p. 471-479.

79. Qi, F., et al., *Nitrogen/sulfur co-doping assisted chemical activation for synthesis of hierarchical porous carbon as an efficient electrode material for supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2017. **246**: p. 59-67.
80. Hu, Y., et al., *3D hierarchical porous N-doped carbon aerogel from renewable cellulose: an attractive carbon for high-performance supercapacitor electrodes and CO₂ adsorption*. *RSC Advances*, 2016. **6**(19): p. 15788-15795.
81. Chung, D.Y., et al., *Coffee Waste-Derived Hierarchical Porous Carbon as a Highly Active and Durable Electrocatalyst for Electrochemical Energy Applications*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. **9**(47): p. 41303-41313.
82. Wang, D.-W., et al., *3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(2): p. 373-376.
83. Liang, Y., et al., *Construction of a hierarchical architecture in a wormhole-like mesostructure for enhanced mass transport*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(19): p. 8852-8856.
84. Estevez, L., et al., *A facile approach for the synthesis of monolithic hierarchical porous carbons – high performance materials for amine based CO₂ capture and supercapacitor electrode*. *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(6): p. 1785-1790.
85. Sahore, R., et al., *High-rate lithium–sulfur batteries enabled by hierarchical porous carbons synthesized via ice templation*. *Journal of Power Sources*, 2015. **297**: p. 188-194.
86. Lee, K., Lytle, J., Ergang, N., Oh, S., & Stein, A. . *Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries*. *Advanced Functional Materials.*, 2005. **15**(4): p. 547-556.
87. Oh, H., et al., *Hydrogen adsorption properties of platinum decorated hierarchically structured templated carbons*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. **177**: p. 66-74.
88. Kim, J.H., et al., *Facile synthesis of bimodal porous silica and multimodal porous carbon as an anode catalyst support in proton exchange membrane fuel cell*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(26): p. 7628-7633.
89. Chai, G.S., I.S. Shin, and J.-S. Yu, *Synthesis of Ordered, Uniform, Macroporous Carbons with Mesoporous Walls Templated by Aggregates of Polystyrene Spheres and Silica Particles for Use as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cells*. *Advanced Materials*, 2004. **16**(22): p. 2057-2061.
90. Liu, H., et al., *A novel fabrication approach for three-dimensional hierarchical porous metal oxide/carbon nanocomposites for enhanced solar photocatalytic performance*. *Catalysis Science & Technology*, 2017. **7**(9): p. 1965-1970.
91. Matos, I., M. Bernardo, and I. Fonseca, *Porous carbon: A versatile material for catalysis*. *Catalysis Today*, 2017. **285**: p. 194-203.
92. Wang, Z.-M., et al., *Advantaging Synergy Photocatalysis with Graphene-Related Carbon as a Counterpart Player of Titania*. *The Chemical Record*, 2019. **19**(7): p. 1393-1406.
93. Lee, D., et al., *Facile fabrication of anatase TiO₂ nanotube arrays having high photocatalytic and photovoltaic performances by anodization of titanium in mixed viscous solvents*. *Journal of Materials Science*, 2014. **49**(9): p. 3414-3422.
94. He, Y., et al., *Ag nanoparticle embedded TiO₂ composite nanorod arrays fabricated by oblique angle deposition: toward plasmonic photocatalysis*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013. **5**(22): p. 11818-27.

95. Cheng, X., et al., *Preparation of graphene film decorated TiO₂ nano-tube array photoelectrode and its enhanced visible light photocatalytic mechanism*. Carbon, 2014. **66**: p. 450-458.
96. Woan, K., G. Pyrgiotakis, and W. Sigmund, *Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites*. Advanced Materials, 2009. **21**(21): p. 2233-2239.
97. Mary, A.J.C., C. Nandhini, and A.C. Bose, *Hierarchical porous structured N-doped activated carbon derived from Helianthus Annuus seed as a cathode material for hybrid supercapacitor device*. Materials Letters, 2019. **256**: p. 126617.
98. Liu, F., et al., *Nitrogen, oxygen and sulfur co-doped hierarchical porous carbons toward high-performance supercapacitors by direct pyrolysis of kraft lignin*. Carbon, 2019. **149**: p. 105-116.
99. Xia, L., et al., *Nitrogen and oxygen dual-doped hierarchical porous carbon derived from rapeseed meal for high performance lithium–sulfur batteries*. Journal of Solid State Chemistry, 2019. **270**: p. 500-508.
100. Ren, G., et al., *Soybean-derived hierarchical porous carbon with large sulfur loading and sulfur content for high-performance lithium–sulfur batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(42): p. 16507-16515.
101. Sun, F., et al., *Highlighting the role of nitrogen doping in enhancing CO₂ uptake onto carbon surfaces: a combined experimental and computational analysis*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(47): p. 18248-18252.
102. Kumaresan, T.K., et al., *Promising nature-based nitrogen-doped porous carbon nanomaterial derived from borassus flabellifer male inflorescence as superior metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(47): p. 25918-25929.
103. Hirschfeld, T. and B. Chase, *FT-Raman Spectroscopy: Development and Justification*. Applied Spectroscopy, 1986. **40**(2): p. 133-137.
104. Bubert, H., J.C. Rivière, and W.S.M. Werner, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, in *Surface and Thin Film Analysis*. 2011. p. 7-41.
105. Mendoza, S.M., *Exploiting molecular machines on surfaces*. 2007, University of Groningen.
106. Watts, J.F.a.J.W., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2005: John Wiley & Sons, Ltd.
107. Σδούκος, Α.Θ., Πομώνης, Φ.Ι., *Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας*. 2010, Ιωάννινα: Εκδόσεις Τζιόλα.
108. Haynie, D.T., *Biological thermodynamics*. 2001: Cambridge University Press.
109. Haines, P., M. Reading, and F. Wilburn, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Principles and Practice, 1998. **1**: p. 279.
110. Danley, R.L., *New heat flux DSC measurement technique*. Thermochemica acta, 2002. **395**(1-2): p. 201-208.
111. Zucca, N., et al., *An analytical expression of the output of a power-compensated DSC in a wide temperature range*. Thermochemica acta, 2004. **413**(1-2): p. 117-125.
112. Zygouri, P., et al., *A facile approach to hydrophilic oxidized fullerenes and their derivatives as cytotoxic agents and supports for nanobiocatalytic systems*. Sci Rep, 2020. **10**(1): p. 8244.
113. Susumu Yoshimura , R.P.H.C., *Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications*. Springer.
114. Oh, J., et al., *Graphene oxide porous paper from amine-functionalized poly(glycidyl methacrylate)/graphene oxide core-shell microspheres*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(41): p. 9200-9204.

115. Acik, M., et al., *The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(40): p. 19761-19781.
116. Herrera-Alonso, M., et al., *Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes*. Langmuir, 2007. **23**(21): p. 10644-10649.
117. Krishnan, D., et al., *Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities*. Nano Today, 2012. **7**(2): p. 137-152.
118. Kim, F., et al., *Self-Propagating Domino-like Reactions in Oxidized Graphite*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(17): p. 2867-2873.
119. Li, C., et al., *Enhanced performance and interfacial investigation of mineral-based composite phase change materials for thermal energy storage*. Scientific Reports, 2013. **3**(1): p. 1908.
120. Bagrij, E.I., *Adamantanes: synthesis, properties, applications*. 1989: Hayka.
121. W. May, P., et al., *Interactive Raman spectra of adamantane, diamantane and diamond, and their relevance to diamond film deposition*. PhysChemComm, 1998. **1**(4): p. 35-44.
122. Jenkins, T.E. and J. Lewis, *A Raman study of adamantane (C₁₀H₁₆), diamantane (C₁₄H₂₀) and triamantane (C₁₈H₂₄) between 10 K and room temperatures*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1980. **36**(3): p. 259-264.
123. Wang, J.-W., et al., *Structural Insights into the Host–Guest Complexation between β -Cyclodextrin and Bio-Conjugatable Adamantane Derivatives*. Molecules, 2021. **26**(9): p. 2412.

ΜΕΡΟΣ Ζ: ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός απλών και σύνθετων νανοπορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα

Μπαμπατσούλης Δημήτριος-Ιωάννης

Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (M.Sc.)

*Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός διάφορων πορώδων νανοδομών άνθρακα. Αρχικά πραγματοποιήθηκε σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO), με σκοπό την υποστύλωσή του με 1-αδαμαντυλαμίνη (ADMA) και κύβους (3-αμινοπροπυλ-)τριαιθόξυσιλανίου (APTEOS) και την χρήση τους με σκοπό την ενίσχυση ενός οργανικού (στεατικού οξέος) και ενός ανόργανου (εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου) υλικού αλλαγής φάσης (phase change materials, PCM). Στη συνέχεια έγινε σύνθεση τριών δομών πορώδων ιεραρχημένων ανθράκων (HPC). Η μία δομή συντέθηκε με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων τιτανίας (TiO₂) στο εσωτερικό των πόρων του HPC, ενώ στις άλλες 2 δομές πραγματοποιήθηκε αντικατάσταση της σουκρόζης με χλωρέλλα (άλγη) και ενεργειακό ποτό που περιέχουν πολυσακχαρίτες. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύνθεση οξειδωμένου αδαμαντανίου από αδαμαντάνιο, με σκοπό την αύξηση του αριθμού των πιθανών εφαρμογών στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Για το χαρακτηρισμό των υλικών μερικές από τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης (DTA/TGA, DSC), η φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η ποροσιμετρία αζώτου, και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS).

**Synthesis and characterization of simple and complex
nano porous carbon-based materials**

Bampatsoulis Dimitrios-Ioannis

M.Sc. Thesis

Department of Materials Science and Engineering

University of Ioannina, Greece

In the present research work, synthesis and characterization of various porous carbon nanostructures were performed. Synthesis of graphene oxide (GO) initially took place and then GO intercalation occurred using 1-adamantylamine (ADMA) and silsesquioxanes cubes of (3-Aminopropyl-) triethoxysilane (APTEOS). Pillared structures were evaluated for improvement of behavior of two phase change materials (PCMs), one organic (stearic acid) and one inorganic (zinc nitrate hexahydrate). In the second part, three hierarchical porous carbon (HPC) structures were synthesized. The first structure was synthesized by incorporating titanium nanoparticles (TiO_2) inside the HPC pores while in the other two cases sucrose was replaced with chlorella (algae) and an energy drink containing polysaccharides. Finally, oxidation of adamantane molecules was performed using a simple and facile experimental procedure in order to increase its possible applications since the derived structure becomes highly hydrophilic. A detailed characterization of materials was performed using a combination of analytical techniques such as thermal analysis techniques (DTA / TGA, DSC), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), nitrogen porosimetry, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).