

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΝΕΑ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

εγμορφία διαμαντή

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

 $I\Omega ANNINA\ 2014$

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

Ημερομηνία αίτησης της κας. Διαμαντή Ευμορφίας: 27/02/2009.

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 06/03/2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

<u>Επιβλέπων</u>

Δημήτριος Γουρνής, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

<u>Μέλη</u>

Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θεόδωρος Στεριώτης, Ερευνητής Α΄, Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων (Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ.), ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ».

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 06/03/2009

Νέα Νανοπορώδη Υλικά με βάση το Γραφένιο: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ιδιοτήτων

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 16/01/2014

Δ. Γουρνής, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.

Μ. Καρακασίδης, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.

Δρ. Θ. Στεριώτης, Ερευνητής Α', Ινστιτούτου Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» **Γ. Φρουδάκης,** Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Κρήτης

Δ. Μπικιάρης, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας της Σ.Θ.Ε. του Α.Π.Θ.

Δρ. Γ. Χαραλαμποπούλου, Ερευνήτρια Β", Ινστιτούτο Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Α. Μπουρλίνος, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 22/01/2014

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Καρακασίδης Μιχαήλ Καθηγητής



ΠΡΑΚΤΙΚΟ

της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την αναγόρευση σε διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων της κ. Ευμορφίας Διαμαντή.

Η Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύνθεσης (Γ.Σ.Ε.Σ) του Τμήματος Μηγανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στη συνεδρίαση της αριθμ. 258/16-01-2014 ύστερα από την κρίση της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής ότι η ερευνητική εργασία της υποψήφιας διδάκτορος κ. Ευμορφίας Διαμαντή έχει ολοκληρωθεί και έχει κατατεθεί στο Τμήμα, όρισε σύμφωνα με το άρθρο 12 παρ.5 εδ. Β του Ν.2083/92, και το άρθ. 9 παρ.4 εδ. α του Ν. 3685/2008 Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή που αποτελείται από τους κ.κ. Δημήτριο Γουρνή Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Μιχαήλ Καρακασίδη Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Θεόδωρο Στεριώτη Ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ. του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Αθανάσιο Μπουρλίνο Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Γεωργία Χαραλαμποπούλου Ερευνήτρια Β' του Ινστιτούτου Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», Γεώργιο Φρουδάκη Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, Δημήτριο Μπικιάρη Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, για να αναπτύξει ενώπιον της ο υποψήφια διδάκτορας κ. Ευμορφία Διαμαντή τη διατριβή της με θέμα: «Νέα Νανοπορώδη Υλικά με βάση το Γραφένιο: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη ιδιοτήτων».

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή, συνήλθε σήμερα 22 Ιανουαρίου 2014 ημέρα Τετάρτη και ώρα 12:00 μ.μ. στο χώρο του Νέου Κτιρίου του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για να εξετάσει την διδακτορική διατριβή της υποψήφιας διδάκτορος κ. Ευμορφίας Διαμαντή.

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

Στο σημείο αυτό, τίθεται υπόψη της 7μελούς Εξεταστικής Επιτροπής το αρθ. 36 του Ν.1268/82, τα άρθ. 12 και 13 του Ν. 2083/92 και το άρθ. 9 παρ.4 εδ. α του Ν. 3685/2008 και τα αρθ. 40 και 41 του Εσωτερικού Κανονισμού Λειτουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 310/10.03.05 τ. 2°). Τα μέλη της Επιτροπής έλαβαν εγκαίρως (01 Δεκεμβρίου 2013) και μελέτησαν τη διατριβή της υποψήφιας.

Η υποψήφια κ. Ευμορφία Διαμαντή ανέπτυξε ενώπιον της Επιτροπής τη διατριβή της με θέμα: «Νέα Νανοπορώδη Υλικά με βάση το Γραφένιο: Σύνθεση,

Χαρακτηρισμός και Μελέτη ιδιοτήτων» τονίζοντας τα σημεία, στα οποία κατά τη γνώμη της η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί συμβολή στην επιστήμη.

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής απηύθυναν ερωτήσεις στην υποψήφια, μετά την προφορική ανάπτυξη απ' αυτήν του θέματος. Η ανάπτυξη και οι ερωτήσεις έγιναν σε δημόσια συνεδρίαση.

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

Πρότειναν, δε, με ψήφους επτά (7) έναντι μηδενός (0) το βαθμό Άριστα εφαρμόζοντας την παρ. 6 του αρθ. 40 του Εσωτερικού Κανονισμού Λειτουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 310/10.03.05 τ. 2°).

Ιωάννινα, 22 Ιανουαρίου 2014

Η Εξεταστική Επιτροπή

and
1. Δημήτριος Γουρνής, Ανατίλ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων
2. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων
3. Θεόδωρος Στεριώτης, Ερευνητής Α', Ινστ. Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
4. Αθανάσιος Μπουρλίνος, Επικ. Καθ. του Τμ. Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων
5. Γεωργία Χαραλαμποπούλου, Ερευνήτρια Β', Ινστ. Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
6. Γεώργιος Φρουδάκης, Καθ. του Τμ. Χημείας του Παν/μίου Κρήτης
7. Δημήτριος Μπικιάρης, Αναπλ. Καθ. Του Τμ. Χημείας του Α.Π.Θ

<u>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</u>

«Σα βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη, να εύχεσαι να ναι μακρύς ο δρόμος, γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις»

Δέκα χρόνια διήρκησε το ταξίδι του Οδυσσέα για την Ιθάκη, δώδεκα χρόνια διήρκησε συνολικά η πορεία μου προς την δική μου Ιθάκη, με πολλές περιπέτειες αλλά σίγουρα γεμάτη **γνώση**. Γνώση που απέκτησα με μεγάλη προσωπική προσπάθεια αλλά και πολύ βοήθεια κυρίως από τον επιβλέποντα καθηγητή μου, τον δάσκαλό μου, τον εμπνευστή μου **κ. Δημήτριο Γουρνή** Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από τα βάθη της καρδίας μου για την επιστημονική καθοδήγηση, για όλα όσα μου έμαθε αυτά τα χρόνια και ιδιαιτέρως για την ενθάρρυνση και την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε, παράγοντες οι οποίοι ήταν για μένα καταλυτικοί ώστε να συνεχίσω και να ολοκληρώσω την παρούσα διατριβή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής, τον κ. Θεόδωρο Στεριώτη Ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» για την για την άριστη φιλοξενία στο εργαστήριο του, την επιστημονική συνεργασία που μου πρόσφερε και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου και τον κ. Μιχαήλ Καρακασίδη Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις θεωρητικές και εμπειρικές του γνώσεις, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς μου επιτροπής, για το χρόνο που αφιέρωσαν για τη διδακτορική μου διατριβή και για το ταξίδι τους μέχρι τα Ιωάννινα για την παρουσίαση της. Την κα. Γεωργία Χαραλαμποπούλου Ερευνήτρια Β' του Ινστιτούτου Πυρηνικών και Ραδιολογικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ενέργειας και Ασφάλειας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», τον κ. Γεώργιο Φρουδάκη Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, τον κ. Δημήτριο Μπικίαρη Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και τον **κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο** Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Petra Rudolf Καθηγήτρια στο Πανεπιστήμιο του Groningen στην Ολλανδία για την για την άψογη συνεργασία και τις χρήσιμες συζητήσεις που είχαμε κατά την διάρκεια της επίσκεψής μου στο εργαστήριο της.

Για την ολοκλήρωση της διατριβής μου με βοήθησαν επίσης και μερικοί σημαντικοί άνθρωποι τους οποίους θέλω να αναφέρω και να τους ευχαριστήσω για την δουλειά τους και την πολύ καλή συνεργασία μας. Τον κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών πόρων του Πανεπιστημίου Πάτρας, καθώς και την υποψήφια Διδάκτωρ Ελένη Σερεστατίδου για την μελέτη τις προσρόφησης φαινολών. Τον κ. Χαράλαμπο Σταμάτη Καθηγητή του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και την υποψήφια διδάκτωρ Βασιλική-Μιχαέλα Πατίλα για την μελέτης της ακινητοποίησης ενζύμων. Τους διδάκτορες της Ιατρικής σχολής Ιωάννη Βεργινάδη και Αναστασία Βελαλοπούλου για την κυτταροτοξική μελέτη. Touς Prof. Raffaele Giuseppe Agostino και Dr. Enrico Maccallini του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου της Calabria στην Ιταλία για τις μετρήσεις αποθήκευσης υδρογόνου και την λήψη εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Τον Prof. Francesco Zerbetto του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Bologna στην Ιταλία για τους θεωρητικούς υπολογισμούς στην μελέτη της αλληλεπίδρασης των αρωματικών αμινών με το οξείδιο του γραφενίου. Τον κ. Παντελή Τρικαλίτη Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του πανεπιστημίου Κρήτης για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (ΤΕΜ), καθώς και τους Δήμητρα Γιασαφάκη, Χρήστο Ταμπαξή και την υπόλοιπη ερευνητική ομάδα του Ινστιτούτου Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ. του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος» για τις μετρήσεις προσρόφησης H₂, CO₂ και CH₄ και ορισμένες μετρήσεις ειδικής επιφάνειας ΒΕΤ.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστώ θερμά και τα άλλα μέλη ΔΕΠ του εργαστήριου, αναφέρομαι στους κ. Συμεών Αγαθόπουλο, κ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο και κ. Δημήτριο Παπαγιάννη για την ηθική τους συμπαράστασή, την κατανόηση και ευαισθησία που έδειχναν σε καθημερινά θέματα που προέκυπταν και φυσικά τη βοήθεια που μου παρείχαν ανά πάσα στιγμή.

Επίσης, ευχαριστώ το Οριζόντιο Δίκτυο Διατμηματικών Εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την προσφορά των οργάνων.

Φτάνοντας λοιπόν στο τέλος, νοιώθω την ανάγκη να πω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους συναδέλφους μου στο CCL και πολύ καλούς μου φίλους για την καταπληκτική παρέα, την αγάπη τους και την βοήθεια τους σε επιστημονικό επίπεδο όποτε χρειάστηκε. Στους παλιούς που έχουν φύγει: Αποστόλη Ενωτιάδη, Αφροδίτη Τόμου, Βάσω Κοσμά, Εντέλα Διαμάντη, Νάνσυ Σαράντη, Δημήτρη Σιούλα, στους παλιούς που έχουν μείνει: Κώστα Δήμο, Μαρία Μπαϊκούση, Κώστα Βασιλόπουλο, στους νέους: Γεωργία Πότση, Αντώνη Κουλουμπή που με άντεξαν στο ίδιο γραφείο παρά τις φωνές μου, Γιούλη Ζυγούρη, Μυρσίνη Αντωνίου, Κλαίρη Σοφιανοπούλου, Μαρία Αναστασοπούλου, Λευτέρη Μουζουράκη, Βασίλη Κώστα, Ανδρέα Ρώσσο, σε αυτούς που αν και έμειναν λίγο έδωσαν πολλά: Ελίνα Μπλέτσα και Κώστα Σπύρου, ο οποίος βοήθησε ουσιαστικά για την ολοκλήρωση της διατριβής κυρίως με στις μετρήσεις και την ανάλυση των φασμάτων XPS και δεν θα γλιτώσει εύκολα από εμένα σε όποια χώρα και να πάει!, αλλά και τις Ελένη Πεταλά και Μαρία Κατσιαφλάκα που είναι μόνο χιλιομετρικά μακριά μας. Και φυσικά την Σουζάνα Παππά που αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο του εργαστηρίου και της παρέας. Είστε το καλύτερο κεφάλαιο της διατριβής μου και μην ξεχνάτεΣΑΣ ΑΓΑΠΩ!!

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω και τους φίλους μου εκτός εργαστηρίου Κωστή, Αναστασία, Μαρία, Κώστα, Μαρία και Κέλλυ που ο καθένας με τον δικό του τρόπο με βοήθησαν να ξεπερνώ τις δυσκολίες και να συνεχίζω με αισιοδοξία.

Τέλος, το πιο μεγάλο ευχαριστώ για την ηθική και οικονομική στήριξη το οφείλω στην οικογένεια μου, την μαμά μου Ελένη που ήμουν μακριά της όλα αυτά τα χρόνια αλλά η αγάπη της και η συμπαράσταση της ήταν τόσο μεγάλη που την ένοιωθα συνεχώς δίπλα μου και τον αδερφό μου Γιώργο για την ασφάλεια που με έκανε να νοιώθω όλα αυτά τα χρόνια.! Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευμορφία Κ. Διαμαντή

Στην μητέρα μου Ελένη και στον αδερφό μου Γιώργο

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
	ΣΚΟΠΟΣ	5
В	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
B1	ΆΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	11
	Β1.1 Διαμάντι	11
	Β1.2 Γραφίτης	12
	Β1.3 Φουλερένια	14
	Β1.4 Νανοσωλήνες άνθρακα	16
B2	ΓΡΑΦΕΝΙΟ	19
	Β2.1 Δομή του Γραφενίου	19
	Β2.2 Σύνθεση του Γραφενίου	20
	B2.3 Ιδιότητες του Γραφενίου	22
	B2.4 Εφαρμογές του Γραφενίου	24
B3	ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	22
	B3.1 Σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου	26
	Β3.2 Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου	28
	Β3.3 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου	29
	B3.4 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου	31
	Β3.5 Χημική τροποποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου	32
	Β3.6 Εφαρμογές του Οξειδίου του Γραφενίου	36
B4	ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ -ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	38
B5	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	47
	B5.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)	47

	Β5.2 Θερμική Ανάλυση (DTA/TGA)	48
	B5.3 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (IR)	50
	B5.4 Φασματοσκοπία μ-Raman	51
	B5.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)	52
	Β5.6 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία Ν ₂	53
	B5.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	57
	B5.8 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	58
	B5.9 Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (AFM)	59
Γ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	61
Г1	ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ - ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	61
	Γ1.1 Χημικά αντιδραστήρια	63
	Γ1.2 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου	64
Г2	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΟΥΣ ΚΥΒΟΥΣ	67
	<u>Γ2.1 Σύνθεση οργανοπυριτικών κυβικών δομών</u>	67
	Γ2.2 Ένθεση οργανοπυριτικών κύβων ΑΡΤΕΟS σε οξείδιο του γραφενίου	67
	Γ2.3 Δημιουργία συμπλόκων οργανοπυριτικών κύβων EDATMOS	69
	Γ2.4 Ένθεση συμπλόκων οργανοπυριτικών κύβων EDATMOS στο οξείδιο του γραφενίου	69
	Γ2.5 Πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ροφητικής ικανότητας σε υδρογόνο	70
	Γ2.6 Πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ροφητικής ικανότητας σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο	72
Г3	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΠΟΛΥΟΞΟΚΑΤΙΟΝΤΑ ΑΡΓΙΛΙΟΥ	73
	Γ3. 1 Σύνθεση διαλύματος υποστύλωσης	73
	Γ3.2 Ένθεση πολυοξοκατιόντων Al ₁₃ στο οξείδιο του γραφενίου και δημιουργία υποστυλωμένου γραφενίου	73

Γ4	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΑΔΑΜΑΝΤΥΛΑΜΙΝΗ- ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΛΩΡΟΦΑΙΝΟΛΩΝ-ΚΥΤΤΑΡΟΚΑΛΙΕΡΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	75
	Γ4.1 Σύνθεση υβριδικών υλικών	75
	Γ4.2 Μετρήσεις προσρόφησης των οργανικών ρυπαντών	76
	Γ4.3 Κυτταρικές σειρές και κυτταροκαλλιέργεια	76
	Γ4.4 Υπολογισμός αναστολής του κυτταρικού πολλαπλασιασμού με τη χρήση ΜΤΤ	77
Г5	ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΟΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΩΝ	79
	Γ5.1 Σύνθεση εξαμεθυλάμινο διθειοκαρβαμίδιο (DTC)	79
	Γ5.2 Ένθεση οργανικών ενώσεων σε οξείδιο του γραφενίου	80
	Γ5.3 Ακινητοποίηση ενζύμου σε υπόστρωμα με φυσική προσρόφηση	80
Г6	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ	83
	Γ6.1 Σύνθεση Νιτρικού γραφίτη	83
	Γ6.2 Ένθεση φουλερενίων σε νιτρικό γραφίτη	83
Γ7	ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΜΙΝΩΝ ΣΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	84
Г8	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ & ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	86
Δ	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	91
Δ1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	93
Δ2	ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΟΥΣ ΚΥΒΟΥΣ	102
	Δ2.1 Νανοπορώδη υλικά του γραφενίου	103
	Δ2.1.1 Αποτελέσματα-ανάλυση των μετρήσεων υδρογόνου	116
	Δ2.2 Υποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους EDAPTMOS	121
	Δ2.2.1 Μελέτη ροφητικής ικανότητας αερίων ρύπων	124
Δ3	ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΜΕ ΠΟΛΥΟΞΟΚΑΤΙΟΝΤΑ ΑΡΓΙΛΙΟΥ	128

Δ4	ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΑΔΑΜΑΝΤΥΛΑΜΙΝΗ-ΜΕΛΕΤΗ ΡΟΦΗΣΗΣ ΧΛΩΡΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΚΑΙ ΚΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	135
	Δ4.1 Χαρακτηρισμός υβριδικού υλικού	136
	Δ4.2 Μελέτη της ικανότητας για την προσρόφηση οργανικών ρύπων	143
	Δ4.3 In Vitro μελέτη της κυτταροτοξικής δράσεως	146
Δ5	ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΟΡΓΑΝΟΤΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΓΡΑΦΕΝΙΑ	149
	Δ5.1 Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών	149
	Δ5.2 Μελέτη της επίδρασης των υβριδικών υλικών στην δραστικότητα και σταθερότητα του κυτοχρώματος-c	156
Δ6	ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΜΕ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ	163
Δ7	ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΜΙΝΩΝ ΣΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	174
Е	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	189
ΣΤ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	197
Z	ПЕРІЛНΨН	209
Н	ABSTRACT	211
Θ	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ	213
Ι	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΑΔΑΜΑΝΤΟΕΙΔΗ - ΑΔΑΜΑΝΤΑΝΙΟ	219
IA	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΕΝΖΥΜΑ-ΚΥΤΟΧΡΩΜΑ-C	225

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχει στραφεί σε ένα σχετικά νέο υλικό του άνθρακα με την ονομασία **γραφένιο**. Το γραφένιο αν και είναι γνωστό εδώ και πολλά χρόνια μόλις το 2004 οι Novoselov και Geim κατάφεραν να το απομονώσουν για πρώτη φορά από τον γραφίτη με απλό μηχανικό τρόπο και μελέτησαν τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Για το επίτευγμά τους αυτό τιμήθηκαν με το Νόμπελ Φυσικής το 2010. Μέτα από την ανακάλυψη του γραφενίου ξέσπασε μια πραγματική επιστημονική επανάσταση στους τομείς της Φυσικής, της Χημείας, της Επιστήμης Υλικών κ.α. ώστε να βρεθεί ένας αποτελεσματικός τρόπος για την παραγωγή του, να μελετηθούν πλήρως οι ιδιότητες του και να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές.

Τα γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό που αποτελείται από sp² υβριδισμένα άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό πλέγμα σε σχήμα κερήθρας (honeycomb). Η δομή αυτή είναι υπεύθυνη τόσο για τις εξαιρετικές του μηχανικές ιδιότητες, μιας που θεωρείται το ανθεκτικότερο υλικό του κόσμου, όσο και για τις εξαιρετικές και ιδιάζουσες ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Η έρευνα γύρω από το γραφένιο δεν εντοπίζεται αποκλειστικά και μόνο σε αυτό αλλά και στα παράγωγα που προκύπτουν μετά την χημική του τροποποίηση. Από τα πιο δημοφιλή παράγωγα του είναι το **οξείδιο του γραφενίου** το οποίο σχηματίζεται κατά την χημική κατεργασία του γραφίτη με ισχυρά οξέα. Η δομή του οξειδίου του γραφενίου αποτελείται και αυτή από το εξαγωνικό γραφιτικό πλέγμα το οποίο πλέον διαθέτει πλήθος ομάδων οξυγόνου όπως υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες, εποξυ-ομάδες κ.α. Οι ομάδες αυτές προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου έναν ισχυρά υδρόφιλο χαρακτήρα με αποτέλεσμα την δημιουργία ομογενών υδατικών αιωρημάτων και το πλεονέκτημα να μπορεί να λαμβάνει χώρα σε πλήθος χημικών αντιδράσεων για την περαιτέρω τροποποίησή του και την δημιουργία νέων υβριδικών υλικών.

Βασικό αντικείμενο έρευνας της παρούσας διατριβής ήταν η σύνθεση νέων υποστυλωμένων υβριδικών υλικών μέσω της χημείας ένθεσης (intercalation chemistry) κάνοντας χρήση της πολύ γνωστής για άλλα φυλλόμορφα υλικά μεθόδου υποστύλωσης (pillaring method). Τα παραγόμενα υλικά χαρακτηρίστηκαν πλήρως με έναν συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού (XRD, FT-IR, Raman, XPS, DTA/TG κ.α.) ενώ μελετήθηκαν ως δυνητικά σύστημα για περιβαλλοντικές και βιολογικές εφαρμογές. Το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως φυλλόμορφο υποστηρικτικό υλικό (host material) και ένα πλήθος από οργανικά και ανόργανα μόρια έπαιξαν τον ρόλο του υποστυλωτή. Αναλυτικότερα η διατριβή αποτελείται από τρεις κύριες ενότητες.

Η πρώτη ενότητα αποτελεί το θεωρητικό μέρος στο οποίο επιχειρείται η ανάπτυξη και η ανάλυση μέσα από την βιβλιογραφία τον αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα με έμφαση στο γραφένιο και το παράγωγό του οξείδιο του γραφενίου καθώς και μια συνοπτική παρουσίαση ορισμένων κατηγοριών νέων υλικών που έχουν βάση το γραφένιο και σχετίζονται με τα υλικά που παρήθχησαν μέσα από αυτή την διατριβή. Τέλος, αναφέρονται οι βασικές έννοιες των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιηθήκαν για την μελέτη των υλικών που συντέθηκαν.

Η επόμενη ενότητα αποτελεί το πειραματικό μέρος στο οποίο αναφέρονται αναλυτικά τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές πορείες που ακολουθήθηκαν για την σύνθεση των υποστυλωμένων υβριδικών υλικών που πρόεκυψαν από την παρούσα διατριβή. Τέλος, παραθέτονται οι πειραματικές διατάξεις των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Η τελευταία κύρια ενότητα είναι η ανάλυση των αποτελεσμάτων που ξεκινά με τον αναλυτικό και πλήρη χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφενίου και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του κάθε υβριδικού συστήματος που παρασκευάστηκε. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται δομικός 0 και μορφολογικός χαρακτηρισμός μιας νέας κατηγορίας υποστυλωμένων γραφενίων που προέρχεται από την ένθεση **οργανοπυριτικών κύβων** στο οξείδιο του γραφενίου. Οι οργανοπυριτικοί κύβοι σχηματίζονται έπειτα από την ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση οργανοσιλανίων. Τα υλικά που προέκυψαν θερμάνθηκαν, τόσο για την απομάκρυνση του οργανικού τμήματος όσο και για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μόνιμο πορώδες. Αντιπροσωπευτικά δείγματα των υλικών αυτών μελετήθηκαν ως προς την ροφητική τους ικανότητα σε υδρογόνο. Επίσης, ορισμένα υλικά πριν την θέρμανσή τους δοκιμάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να προσροφούν άλλα αέρια (π.χ. CO₂ και CH₄).

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό υποστυλωμένου γραφενίου το οποίο παρασκευάστηκε από την ένθεση **πολυοξοκατιόντων αργιλίου** στο οξείδιο του γραφενίου. Το υλικό θερμάνθηκε σε επιλεγμένες θερμοκρασίες για τον σχηματισμό οξειδίων του αργιλίου (κυρίως Al₂O₃) αλλά και την θερμική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο.

Ακολουθεί ο πλήρης δομικός χαρακτηρισμός ενός νέου πολύλειτουργικού υβριδικού υλικού το οποίο αποτελείται από οξείδιο του γραφενίου και ένα κυκλοαλκάνιο, την **αδαμαντυλαμίνη**. Το υβριδικό υλικό εφαρμόστηκε σε δύο διαφορετικά επιστημονικά πεδία για να αποδειχτεί ο πολύ-λειτουργικός του χαρακτήρας. Αρχικά μελετήθηκε σε μια περιβαλλοντολογική εφαρμογή για την ικανότητα δέσμευσης χλωροφαινολών από υδατικά διαλύματα και στην συνέχεια στο πεδίο της βιοϊατρικής δοκιμάστηκε in vitro για την αντικαρκινική του δράση.

Η ενότητα συνεχίζει με την ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό των οργανοτροποποιημένων γραφενίων. Τα οργανοτροποποιημένα γραφένια παρήχθησαν μετά από την χημική πρόσδεση *οργανικών ενώσεων*, οι οποίες διαθέτουν τουλάχιστον μία πρωτοταγή ελεύθερη αμινομάδα, στο οξείδιο του γραφενίου μέσω του μηχανισμού πυρηνόφιλης υποκατάστασης SN₂ έπειτα από την διάνοιξη του εποξυδικού δακτυλίου. Ορισμένα από τα υλικά που παρήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν σαν φορείς ακινητοποίησης ενζύμων και μελετήθηκε η επίδραση τους στην δραστικότητα και σταθερότητα των ενζύμων.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ένας εναλλακτικός τρόπος για την παραγωγή υψηλής ποιότητας υποστυλωμένο γραφένιο με **φουλερένια**. Η πρωτοτυπία, σε σχέση με τα όσα έχουν παρατεθεί στα προηγούμενα κεφάλαια είναι ότι χρησιμοποιείται ο νιτρικός γραφίτης (Graphite Nitrate, GN) ως φυλλόμορφο υποστηρικτικό υλικό και όχι το οξείδιο του γραφενίου.

Τέλος, περιγράφεται ο μηχανισμός ένθεσης των αρωματικών ενώσεων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου και κατ' επέκταση ο χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών που προέκυψαν. Για την πειραματική

4 Μέρος Α Εισαγωγή

μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα αμινο-παράγωγα των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ), ενώ πραγματοποιήθηκε και θεωρητική μελέτη σε δύο από αυτά.

Η διατριβή ολοκληρώνεται με τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη μελέτη ενώ αναφέρονται οι προοπτικές καθώς και κάποιες νέες ιδέες για μελλοντική εργασία.

ΣΚΟΠΟΣ

Ο γενικός στόχος αυτή της διατριβής είναι η σύνθεση και η μελέτη νέων νανοδομικών υλικών με βάση το γραφένιο τα οποία αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλήθος εφαρμογών όπως σαν υλικά αποθήκευσης στην ετερογενή κατάλυση, στο διαχωρισμό υδρογόνου, αερίων, ως νανοαισθητήρες και άλλα. Κάτι τέτοιο μπορεί να επιτευχθεί μέσω της σύνθεσης υλικών που ονομάζονται «υποστυλωμένα γραφένια» (Pillared graphenes, PILGs), που ως τώρα δεν έχουν συντεθεί πειραματικά και επομένως δεν έχουν ερευνηθεί οι εφαρμογές τους. Πρόσφατα, θεωρητικές μελέτες έδειξαν ότι η σύνθεση αυτών των υλικών είναι εφικτή, δεδομένου ότι είναι υλικά θερμοδυναμικά σταθερά. Η παρασκευή των υποστυλωμένων γραφενίων στηρίζεται στην χημεία ένθεσης (intercalation chemistry) και τα υλικά αυτά αναμένεται να έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια και πορώδες το οποίο ρυθμίζεται με βάση το μέγεθος και τον αριθμό των υποστυλωτών. Επιπλέον η χημική δραστικότητα της επιφάνειας των PILGs μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί και έτσι αναμένεται να καλύψει τις απαιτήσεις των εφαρμογών. Από αυτή την άποψη, ο κύριος στόχος της διατριβής είναι η ανάπτυξη υποστυλωμένων γραφενίων βασισμένα σε χαμηλού κόστους και υψηλής ασφάλειας υλικά και η εξερεύνηση της εφαρμογής τους σε μία σειρά καινοτόμων τεχνολογιών συμπεριλαμβανομένων της αποθήκευσης υδρογόνου, της διασποράς μεταλλικών νανοσωματιδίων όπως Pt, Au, Rh ή κράματα για καταλυτικές εφαρμογές, του μοριακού διαχωρισμού, κ.ά.

Σε αυτό το πλαίσιο χρησιμοποιώντας μια θεωρητική πολυδιάστατη προσέγγιση,¹ η ερευνητική ομάδα του Καθ. Γ. Φρουδάκη (Παν/μιο Κρήτης) σχεδίασε μία νέα τρισδιάστατη νανοδομή αποτελούμενη από παράλληλα στρώματα γραφενίου που σταθεροποιούνται χρησιμοποιώντας ως υποστυλωτές νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Αυτό το σύστημα αποτελείται μόνο από sp² υβριδοποιημένα άτομα άνθρακα και παρουσιάζει εξαιρετική δομική σταθερότητα, έχει ιδανικό πορώδες και βελτιωμένες ιδιότητες αποθήκευσης. Εντυπωσιακά όμως είναι κάποια αποτελέσματα μας όπου το υλικό που περιέχει προσμίξεις κατιόντων λιθίου μπορεί και αποθηκεύει μέχρι και 41g H₂/L υπό συνθήκες περιβάλλοντος και η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στις ογκομετρικές απαιτήσεις που έθεσε το Αμερικάνικο Υπουργείο Ενέργειας (DOE). Το υποστυλωμένο με νανοσωλήνες άνθρακα γραφένιο συνδυάζει υψηλή ειδική επιφάνεια, στενή και ιδανική κατανομή μεγέθους πόρων με διαθέσιμες αρωματικές λειτουργίες που προκύπτουν και από τα στρώματα του γραφενίου αλλά και από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ακριβώς αυτός ο συνδυασμός κάνει αυτή την κατηγορία υλικών κατάλληλη ως προσροφητές για την αποθήκευση σημαντικών αερίων όπως το H2. Επιπλέον, η διαφοροποίηση των υποστυλωτών (π.χ. χρησιμοποίηση διαφόρων οργανικών ή/και ανόργανων μορίων που συνδέουν τα φύλλα γραφενίου) μπορεί να προσδώσει ενισχυμένες ή/και διαφορετικές ιδιότητες για π.χ. την αποθήκευση αερίων, κατάλυση κ.λπ. ενώ περαιτέρω «χημική τροποποίηση» μπορεί να πραγματοποιηθεί με γνωστές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη χημεία του άνθρακα. Από αυτή την άποψη η υποστυλωμένη φυλλόμορφη δομή με βάση το γραφένιο είναι ένα κρίσιμο βήμα προς την πλήρη εκμετάλλευση των μοναδικών ιδιοτήτων του γραφενίου (τα δισδιάστατα απλά μονοατομικά στρώματα μπορούν να μετασχηματιστούν σε τρισδιάστατα μακροσκοπικά συστήματα) αλλά ταυτόχρονα εκπληρώνουν μία σειρά από επιθυμητές ιδιότητες (ελαφριά, ιδανική νανο-πορώδη αρχιτεκτονική, πολωμένη αρωματικότητα, ακόρεστες μεταλλικές θέσεις και σημειακά φορτία, εκλεκτική και ιδανική χημική ενεργότητα, διαφορετική χημική επιφάνεια, μηχανική και θερμική σταθερότητα, αδράνεια κ.λπ.) σε ένα υλικό.

Πιο συγκεκριμένα, <u>οι σπουδαιότεροι στόχοι</u> είναι:

 Μετατροπή του γραφίτη σε απομονωμένα φύλλα γραφενίου χρησιμοποιώντας απλές χημικές και φυσικές τεχνικές προκειμένου να ληφθούν φύλλα γραφενίου εύκολα στο χειρισμό και που θα αποτελούν την βάση για την κατασκευή των PILGs.

2. Υποστυλωμένο Γραφένιο, δηλαδή η ανάπτυξη της απαιτούμενης πειραματικής μεθοδολογίας που είναι οικονομικά εφαρμόσιμη σε εργαστηριακή κλίμακα για την παρασκευή των PILGs. Διάφοροι υποστυλωτές θα χρησιμοποιηθούν, ενώ ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στην ανάπτυξη πόρων διαφορετικής αρχιτεκτονικής (από την άποψη π.χ. του μεγέθους, του όγκου, της τοπολογίας κ.λπ.).

3. Μελέτη των PILGs ως προηγμένα υλικά σε καινοτόμες εφαρμογές. Τα μονοατομικά φύλλα γραφενίου έχουν θεωρητικά την ιδανική ενεργή ειδική επιφάνεια, χαμηλό βάρος, χημική αδράνεια και θερμική σταθερότητα που υπόσχονται σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων προσρόφησης/διάχυσης. Από την άλλη πρόσθετες ενεργές θέσεις μπορούν να δημιουργηθούν προκαλώντας καινοτόμες λειτουργίες. Για παράδειγμα, η παρουσία αλκαλίων/ μετάλλων μετάπτωσης έχει βρεθεί ότι ενισχύει σημαντικά την προσρόφηση Η2, τα κατιόντα των μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να βελτιώσουν την εκλεκτικότητα ολεφίνης-παραφίνης, ενώ λεπτή διασπορά η των νανοσωματιδίων Pt, Au, Rh προσδίδει καταλυτική δραστικότητα (π.χ. ηλεκτρόδια για κελιά καυσίμων ή υδρογόνωση ολεφινών).

4. Θεμελιώδης ερμηνεία των παραμέτρων που ελέγχουν την προσρόφηση και την διάχυση στα PILGs, συμπεριλαμβανομένης της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής του μεγέθους των πόρων, την χημεία των υποστυλωτών (οργανικών ή ανόργανων), την χημεία του γραφενίου (ακόρεστες μεταλλικές περιοχές, σημειακά φορτία).

ΜΕΡΟΣ Β: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

Β1 ΆΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας, ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την αρχαιότητα, είναι το 4° πιο άφθονο χημικό στοιχείο (κατά μάζα) στο σύμπαν, μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο και είναι αδιαμφισβήτητα το πιο ενδιαφέρον στοιχείο του περιοδικού πίνακα μιας και αποτελεί την βάση του DNA και ολόκληρης της ζωής πάνω στην γη. Διαθέτει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, για το λόγο αυτό μπορεί να ενωθεί με άτομα άλλων στοιχείων και μπορεί να σχηματίσει αναρίθμητες οργανικές ενώσεις. Ένα άλλο χαρακτηριστικό του άνθρακα είναι ότι εμφανίζεται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές που είναι πολύ σταθερές χημικά και απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσουν με το οξυγόνο ή άλλα στοιχεία και ενώσεις.

Η ικανότητα ενός στοιχείου να σχηματίζει αλλοτροπικές (allotropic) μορφές δεν είναι αποκλειστικό χαρακτηριστικό του άνθρακα. Άλλα στοιχεία της τέταρτης ομάδας του περιοδικού πίνακα, όπως το πυρίτιο ή το γερμάνιο έχουν επίσης αυτήν την ιδιότητα. Ωστόσο, ο άνθρακας είναι ιδιαίτερος ως προς τον αριθμό και την ποικιλία των αλλοτροπικών μορφών που σχηματίζει. Οι σημαντικότερες αλλοτροπικές μορφές του είναι:

B1.1 Διαμάντι

Ιδιαίτερης σημασίας μορφή άνθρακα είναι το διαμάντι καθώς χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές ιδιότητες:

- Έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από οποιοδήποτε στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού
- Είναι ιδανικό οπτικό υλικό ικανό να μεταδώσει φως από το μακρύ υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες ενώ έχει ασυνήθιστα μεγάλο δείκτη διάθλασης
- Είναι με διαφορά το σκληρότερο γνωστό υλικό



Σχήμα B1.1: Το διαμάντι και η κρυσταλλική δομή του.

Στο διαμάντι κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τα γειτονικά του μέσω υβριδικών sp^3 δεσμών σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες (Σχήμα B1.1). Τα άτομα ισαπέχουν μεταξύ τους με μήκος δεσμού 0.154nm και ενέργεια 711k J/mol. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού μπορεί να αναπαρασταθεί ως από ένα εδροκεντρωμένο πλέγμα Bravais με βάση δύο όμοια άτομα στις θέσεις (0,0,0) και (1/4,1/4,1/4). Κάθε μοναδιαία κυψελίδα διαμαντιού έχει επομένως 8 άτομα. Τέτοια δομή εκτός από το διαμάντι είναι κοινή και στους ημιαγωγούς, όπως το γερμάνιο ή το πυρίτιο. Επιπλέον, η πυκνότητα του, ίση με 3.515 g / cm^3 , είναι μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, ίση με 2.26 g / cm^3 .

B1.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης (graphite) είναι ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα. Η ονομασία του γραφίτη δόθηκε από τον Abraham Gottlob Werner το 1789 και προήλθε από το αρχαίο ελληνικό 'γράφειν' που σημαίνει να γράφεις, λόγω της χρήσης του στο μολύβι όπου κοινώς ονομάζεται μόλυβδος (δεν πρέπει να συγχέεται με το μεταλλικό στοιχείο, μόλυβδος).

Ακόμη, ο γραφίτης αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή του άνθρακα αλλά και την πιο σταθερή δομή υπό κανονικές συνθήκες². Η δομή του σχηματίζεται όταν άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς σχηματίζοντας έτσι ένα εξαγωνικό πλέγμα. Έτσι σχηματίζονται τα επίπεδα φύλλα γραφίτη που στέκονται παράλληλα το ένα πάνω στο άλλο δεμένα με ασθενείς δυνάμεις van der Waals (Σχήμα B1.2). Αυτό έχει ως συνέπεια, ο γραφίτης να εμφανίζεται μαλακός και να σχίζεται σε φυλλάρια (νιφάδες) πολύ εύκολα, ενώ οι συνήθεις σχηματισμοί του στη φύση είναι επίσης πλακώδεις. Εμφανίζεται, όμως, και σε στηλοειδείς, ακτινωτές και ακανόνιστες συμπαγείς μάζες.

Πιο συγκεκριμένα, στον γραφίτη κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται ομοιοπολικά με τρία άτομα άνθρακα έτσι ώστε να σχηματίζεται τριγωνική γεωμετρία. Η γωνία μεταξύ του δεσμού αυτού είναι 120°. Κάθε άτομο άνθρακα στον γραφίτη έχει sp² υβριδισμό. Τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό δεσμού με τρία άλλα άτομα άνθρακα, ενώ το τέταρτο ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο να κινηθεί μέσα στη δομή του γραφίτη. Βασικές τριγωνικές μονάδες ενώνονται ώστε να δώσουν βασικό εξαγωνικό δακτύλιο. Στον εξαγωνικό δακτύλιο, το μήκος δεσμού C-C είναι 1.42 Å. Στον γραφίτη οι δακτύλιοι αυτοί σχηματίζουν επίπεδα, τα οποία είναι τοποθετημένα παράλληλα το ένα πάνω στο άλλο. Η απόσταση μεταξύ αυτών των επιπέδων είναι 3.35 Å και συγκρατούνται μεταξύ τους μόνο με ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Τα επίπεδα αυτά μπορούν να ολισθαίνουν το ένα πάνω στο άλλο. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο κάθε ατόμου άνθρακα σχηματίζει απεντοπισμένους π-δεσμούς, που απλώνονται ομοιόμορφα πάνω από όλα τα άτομα άνθρακα. Λόγω αυτού, ο γραφίτης άγει τον ηλεκτρισμό^{2, 3}.



Σχήμα B1.2: Η δομή του γραφίτη.

14 Μέρος Β Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Οι ιδιότητες του γραφίτη συνοψίζονται ως εξής :

Είναι κρυσταλλικό στερεό και έχει χρώμα σκούρο γκρι, ενώ έχει και θαμπή μεταλλική λάμψη.

Είναι χημικά αδρανές υλικό, δηλαδή δεν αντιδρά με χημικά αντιδραστήρια, όπως οξέα, οργανικές ενώσεις, οξειδωτικά, κ.ά.

- Είναι μαλακό (τα φύλλα ολισθαίνουν μεταξύ τους) και αδιαφανές υλικό.
- Είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.
- Είναι καλό υλικό για λίπανση.
- Η πυκνότητα του είναι 2.2 g/cm³.

Ενώ, οι χρήσεις του γραφίτη έχουν ως εξής :

Χρησιμοποιείται ως λιπαντικό.

Χρησιμοποιείται στην προετοιμασία ηλεκτροδίων, αφού άγει τον ηλεκτρισμό.

Χρησιμοποιείται σαν μετριαστής στους πυρηνικούς αντιδραστήρες.

Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξης, χρησιμοποιείται σε χυτήρια για την παρασκευή χάλυβα υψηλής ποιότητας³.

B1.3 Φουλερένια

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Η. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl και R. E. Smalley ^{4, 5}, όπου το 1996 τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας για αυτή τους την ανακάλυψη. Αναφορές στα μόρια αυτά υπήρχαν από διάφορους ερευνητές και πριν το 1985, όμως δεν είχε δοθεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω του ότι αυτές στερούνταν πειραματικών δεδομένων. Σε αντίθεση με το διαμάντι και τον γραφίτη όπου η δομή τους παράγεται από ένα εκτεταμένο τρισδιάστατο συνδυασμό των ατόμων άνθρακα που μπορεί θεωρητικά να λάβει απεριόριστη έκταση, τα φουλερένια διαθέτουν συγκεκριμένες διαστάσεις που καθορίζονται από τον αριθμό του κάθε μέλους της ομόλογης σειράς.

Τα φουλερένια αποτελούνται από ένα συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων. Οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι υπεύθυνοι για την
εμφάνιση της καμπυλότητας, η οποία λείπει από τον αποτελούμενο μόνο από εξαμελείς δακτυλίους γραφίτη. Το μικρότερο σταθερό και συγχρόνως το μεγαλύτερης αφθονίας φουλερένιο είναι το C₆₀ (Buckmisterfullerene) που έχει σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου (Σχήμα B1.3).



Σχήμα B1.3: Το C₆₀-Buckmisterfullerene και ίδιου σχήματος μπάλα ποδοσφαίρου.

Η ανακάλυψη του C₆₀ ήταν στην ουσία ένα τυχαίο γεγονός: ο R. E. Smalley μελετούσε των σχηματισμό συσσωματωμάτων κατά την εξάχνωση φύλλων γραφίτη με ακτινοβολία laser⁶. Ωστόσο το καθοριστικό βήμα που σήμανε και την απαρχή για την έρευνα στο πεδίο των φουλερενίων πραγματοποιήθηκε το 1990 όταν οι W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos και D. R. Huffman⁷ απομόνωσαν για πρώτη φορά το C₆₀ και προχώρησαν σε χαρακτηρισμό του με φασματοσκοπία υπερύθρου και περίθλαση ακτινών Χ. Η τεχνική αυτή βασίστηκε στη θέρμανση ράβδων γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες υπό ατμόσφαιρα Ηε κατάλληλης πίεσης και το προϊόν απομονώθηκε με εξάχνωση ή εκχύλιση με βενζόλιο⁸.

Ο συνδυασμός των μοναδικών δομικών, φυσικοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των φουλερενίων σε συνδυασμό με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ομάδων που μπορούν να προστεθούν κατά τη χημική τροποποίηση τους μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων υλικών με τεράστια δυναμική σε ευρέως διαδεδομένες και εντυπωσιακές τεχνολογικές και βιολογικές εφαρμογές⁹. Έχει παρασκευαστεί πλήθος οργανοφουλερενικών υλικών με ευοίωνες προοπτικές αναφορικά με εφαρμογές στη νανοτεχνολογία

16 Μέρος Β Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

και τη βιοτεχνολογία. Όπως σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές¹⁰, φωτοβολταϊκά¹¹, LEDs (light emitting diodes), θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, αισθητήρες, μέσα αποθήκευσης της πληροφορίας, καθώς και στη φωτοδιάσπαση του DNA, στην παρεμπόδιση της HIV πρωτεάσης¹², της φωτοδυναμικής θεραπείας του καρκίνου και την πυρηνική ιατρική.

B1.4 Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes ή εν συντομία CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Dr. Sumio Iijima¹³ ως προϊόν της εκκένωσης τόξου επάνω στα ηλεκτρόδια γραφίτη. Συγκεκριμένα παρατήρησε πως στα ηλεκτρόδια εναποτίθενται ίνες άνθρακα με εξωτερικές διαμέτρους μεταξύ 4-30 μm και μήκος περίπου 1 mm. Η δομή των ινών αυτών, που εμφάνιζαν υψηλό βαθμό γραφιτοποίησης, αποτελούνταν από κοίλους, διαδοχικούς, ομοαξονικούς γραφιτικούς κυλίνδρους διαφορετικής διαμέτρου, με τον στενότερο εξ αυτών να έχει διάμετρο που σε ορισμένες περιπτώσεις έφτανε και τα 2.2 nm. Ο ίδιος, έδωσε στην νέα αυτή δομή την ονομασία «νανοσωλήνες άνθρακα» καθώς η διάμετρος των νέων αυτών υλικών ήταν της τάξης των νανομέτρων.



Σχήμα B1.4. Κατηγορίες νανοσωλήνων άνθρακα: μονού, διπλού και πολλαπλού τοιχώματος

Με βάση τον αριθμό των γραφιτικών τοιχωμάτων που τους απαρτίζουν, οι CNTs ταξινομούνται σε τρείς κατηγορίες (Σχήμα B1.4) :

- τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία SWCNTs),
- τους νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία DWCNTs) και τέλος

τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Carbon Nanotubes ή εν συντομία MWCNTs).

Μεταξύ των διάφορων μεθόδων ανάπτυξης CNTs που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα, οι τρεις πιο διαδεδομένες παραμένουν: Η **ηλεκτρική εκκένωση τόξου** είναι η τεχνική με την οποία οι νανοσωλήνες παρήχθησαν για πρώτη φορά⁷. Η **εξάχνωση με laser** η οποία τροποποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή φουλερενίων και CNTs από τον Smalley και τους συνεργάτες του^{7, 14}. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως η υψηλή ποιότητα των παραγόμενων CNTs, ο έλεγχος της διαμέτρου τους και η διερεύνηση των δυναμικών παραμέτρων ανάπτυξή τους. Και τέλος, η *καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών* που αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη μέθοδο σύνθεσης CNTs, κατά την οποία ένας επιλεγμένος αέριος υδρογονάνθρακας αποσυντίθεται θερμικά παρουσία μεταλλικού καταλύτη. Γενικά, παρέχει την δυνατότητα να ελεγχθούν και να προσαρμοσθούν πολλαπλές δομικές παράμετροι των συντιθέμενων CNTs όπως η διάμετρος^{15, ¹⁶(και ως εκ τούτου η χειρικότητα¹⁷), το μήκος^{18, 19} και η διευθέτησή τους^{20, 21}.}

Οι ιδιότητες των CNTs καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την σχεδόν μονοδιάστατη δομή τους και την διευθέτηση του γραφιτικού πλέγματος κατά μήκος του διαμήκη άξονά τους. Οι μηχανικές ιδιότητες κατατάσσουν τους νανοσωλήνες άνθρακα ανάμεσα στα πιο ανθεκτικά και δύσκαμπτα υλικά με μεγάλη ελαστικότητα, εξαιτίας των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα καθορίζονται από τον τρόπο που είναι δομημένα τα εξάγωνα στο πλέγμα του κυλίνδρου, δηλαδή από τον αριθμό των ελίκων. των τοιχωμάτων στους MWNTs. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των νανοσωλήνων είναι η μεγάλη θερμική σταθερότητα²². Επίσης, παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από αυτή του διαμαντιού και του γραφίτη.

Μία ακόμη ιδιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η μικρή χημική δραστικότητα, η οποία οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια είναι απεντοπισμένα και όσο μεγαλώνει η επιφάνεια τόσο μειώνεται η δραστικότητα, αφού μειώνεται και η πιθανότητα να βρεθεί θέση με θετικό φορτίο ώστε να γίνει δεσμός. Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν ελάχιστη ή καθόλου διαλυτότητα, γεγονός

18 Μέρος Β

Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

που οφείλεται στο μέγεθός τους, στη χαμηλή χημική δραστικότητα αλλά και στην τάση που έχουν να σχηματίζουν μεταξύ τους συσσωματώματα.

Λόγω των ιδιοτήτων τους οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογές:

- > Σαν νάνο-ανιχνευτές (nano-probes)και νάνο-αισθητήρες(nano-sensors)^{23, 24}.
- Σαν νανο-υλικά ενίσχυσης (nano-fillers) πολυμερικών, κεραμικών και μεταλλικών μητρών^{25, 26}.
- Σαν νανο-υλικά για ενεργειακές εφαρμογές (ηλεκτρόδια μπαταριών²⁷, υλικά αποθήκευσης υδρογόνου²⁸, κελιά καυσίμου²⁹).
- Σαν νανο-εκμαγεία (nano-templates)³⁰ για την σύνθεση υβριδικών και μη νανοδομών.
- Σαν νάνο-υλικά για βιοτεχνολογικές εφαρμογές³¹.
- Σαν νανο-υλικά για την κατασκευή διατάξεων εκπομπής ηλεκτρονίων³².

Β2 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Το γραφένιο (Graphene) είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη με πάχος μικρότερο από ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστού. Ουσιαστικά είναι ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα που τακτοποιούνται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Αυτή η δομή δημιουργεί ένα πάρα πολύ ισχυρό δισδιάστατο υλικό, τόσο ισχυρό όσο διακόσιες φορές την αντοχή του χάλυβα καθιστώντας το γραφένιο το ανθεκτικότερο υλικό στη φύση.

Ο όρος γραφένιο επινοήθηκε το 1962 από τον Hans-Peter Boehm, σαν ένας συνδυασμός της ονομασίας του γραφίτη (graphite) με μία κατάληξη –ene, περιγράφοντας έτσι μοοστρωματικά φύλλα άνθρακα³³. Το γραφένιο είναι γνωστό εδώ και αρκετές δεκαετίες³⁴⁻³⁹ η δυσκολία όμως της απομόνωσης του δεν άφηνε περιθώρια για την μελέτη των εξαιρετικών του ιδιοτήτων καθώς και την χρήση του σε διάφορες εφαρμογές.

Το 2004 ήταν η χρόνια που οι Α. Geim και Κ. Novoselov⁴⁰ κατάφεραν να απομονώσουν ένα φύλλο γραφενίου και μελέτησαν τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Από τότε και μετά έγινε μια πραγματική επανάσταση στην επιστήμη για την μελέτη αυτού του υλικού. Το 2010 οι δύο αυτοί επιστήμονες τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής.

B2.1 Δομή του Γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείτε από ένα δισδιάστατο (2D) μονοατομικού πάχους φύλλο sp²-υβριδισμένων ατόμων άνθρακα σε εξαγωνική διάταξη με πάχος μόλις 0.34 nm⁴¹ και αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο του γραφίτη (3D), των νανοσωλήνων άνθρακα (1D) και των φουλερενίων (0D) (Σχήμα B2.1).



Σχήμα B2.1: Σχηματική απεικόνιση των διάφορων υπερδομών άνθρακα που σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφενίου.³³

B2.2 Σύνθεση του Γραφενίου

Μεγάλο πλήθος τεχνικών και μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια. Η πιο διάσημη και εύκολη μέθοδος για να παράγει κάποιος ένα ατομικό φύλλο γραφενίου είναι αυτή της μικρομηχανικής αποφυλλοποίησης. Σε αυτή την μέθοδο, το αρχικό υλικό είναι ο υψηλού βαθμού διάταξης πυρολυτικός γραφίτης (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) από τον οποίο αποκολλείται με χρήση κολλητικής ταινίας ένα φύλλο γραφίτη και στην συνέχεια μεταφέρεται σε ένα υπόστρωμα πυριτίου για περαιτέρω μελέτη και εφαρμογή⁴⁰. Παρά την ευκολία αυτής της μεθόδου δεν είναι δυνατόν να παραχθεί καλής ποιότητας και μεγάλου μεγέθους γραφένιο, για τον λόγο αυτό έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες και προσπάθειες για μια πιο αποτελεσματική μέθοδο.



Σχήμα B2.2: Σύνθεση γραφενίου με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών.

Σημαντικές μελέτες έχουν γίνει για την παραγωγή του γραφενίου με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) με διαφορετικά υποστρώματα μέταλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co και Ru) καθώς επίσης και με διαφορετικούς υδρογονάνθρακες (Σχήμα B2.2)^{42, 43}. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με αυτή την μέθοδο μπορεί να επιτευχτεί η λήψη ενός ή δύο φύλλων γραφενίου. Υπάρχει όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα, τα παραγόμενα φύλλα γραφενίου δεν μπορούν να απομονωθούν-αποκολληθούν από το υπόστρωμα.

Από της πιο διαδεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή γραφενίου είναι η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου (Graphite Oxide) είναι ένα φυλλόμορφο υλικό που παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη και περιέχει σημαντική ποσότητα οξυγόνου υπό την μορφή λειτουργικών ομάδων (υδροξυ-, εποξυ-, καρβοξυ-ομάδες) στην επιφάνεια των φύλλων του (αναλύεται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο). Η αναγωγή περιλαμβάνει χημικές ή και άλλες μεθόδους στις οποίες, έχουμε την αποχώρηση των ομάδων που περιέχουν οξυγόνου λαμβάνοντας έτσι φύλλα γραφενίου. Το γραφένιο που λαμβάνεται με αυτή την μέθοδο περιέχει αρκετές ατέλειες στο γραφιτικό πλέγμα και υβριδισμένα sp³ άτομα άνθρακα. Για την αποκατάσταση του γραφιτικού πλέγματος ακολουθούνται συνήθως διαδικασίες ανοπτήσεως σε υψηλή θερμοκρασία υπό κενό ή υπό ροή αέριων υδρογονανθράκων.

Άλλες τεχνικές με τις οποίες μπορούμε να παράγουμε από ένα ή μέχρι δέκα φύλλα γραφενίου είναι με επιταξιακή ανάπτυξη σε SiC ή σε μεταλλικά υποστρώματα⁴⁴⁻⁴⁸, με εκκένωση τόξου^{49,50}, ύστερα από τον σχισμό (κατά μήκος) των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος με διάφορες τεχνικές⁵¹⁻⁵³, με μια παραλλαγή της υδροθερμικής μεθόδου (solvothermal procedure)⁵⁴ και με μετατροπή σκόνης νανοδιαμαντιού με θερμική κατεργασία^{55, 56}. Επίσης έχει πραγματοποιηθεί χημική σύνθεση γραφενίου με την μορφή κορδέλας-ταινίας (ribbon)⁵⁷. Απλή και αρκετά αποτελεσματική είναι η παραγωγή γραφενίου που προκύπτει από την διασπορά του γραφίτη σε διάφορους διαλύτες (σήμερα οι δύο πιο διαδεδομένοι διαλύτες είναι το διμεθυλοφορμαμίδιο και η πυριδίνη)^{58, 59}. Τέλος, μονοατομικά υμένια γραφενίου έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας την τεχνική Langmuir-Blodgett^{60, 61}. Στο Σχήμα B2.3 παρουσιάζονται γραφικά σχεδόν όλες οι τεχνικές με τις οποίες έχει παραχθεί γραφένιο⁶².



Σχήμα B2.3: Τεχνικές παραγωγής υψηλής ποιότητας γραφενίων⁶²

B2.3 Ιδιότητες του Γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα υλικό με εξέχουσες ιδιότητες³³, πράγμα που το καθιστά συναρπαστικό τόσο για βασικές μελέτες όσο και για μελλοντικές εφαρμογές. Οι κύριες ιδιότητές του παρουσιάζονται παρακάτω.

• Φυσικές ιδιότητες:

Η ειδική επιφάνεια του γραφενίου έχει βρεθεί θεωρητικά ότι είναι (2.630 m²g⁻¹)⁶³. Ενώ, η τιμή που έχει μετρηθεί με την μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET) σε δείγματα που έχουν παραχθεί με διάφορες τεχνικές κυμαίνεται από 270 μέχρι 1550 m²g^{-1 64}. Η πυκνότητα του έχει υπολογιστεί ίση με 0.77 mg m⁻² εφόσον, κάθε εξαγωνική μονάδα του πλέγματος του γραφενίου περιλαμβάνει δύο άτομα άνθρακα και έχει εμβαδόν 0.052 nm² (Σχήμα B2.4).



Σχήμα B2.4: Η μοναδιαία εξαγωνική μονάδα στο φύλλο του γραφενίου

• Οπτικές ιδιότητες:

Το γραφένιο είναι σχεδόν διαφανές⁶⁵, έχει εξαιρετική οπτική διαπερατότητα 97.7% (απορροφά μόνο 2.3 % της έντασης του φωτός), ανεξάρτητα από το μήκος κύματος της οπτικής περιοχής. Η τιμή αυτή δίνεται από τον πολύ απλό τύπο π α, οπού το $α = e^2/\hbar c \approx 1/137$. Έτσι, υπάρχουν υπόνοιες ότι το γραφένιο δεν έχει χρώμα.

• Μηχανικές ιδιότητες:

Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου έχει χρησιμοποιηθεί ένα νανοσκληρόμετρο μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (Σχήμα B2.5) και βρέθηκε ότι έχει μέτρο Ελαστικότητας 1.0 TPa και η αντοχή σε θραύση 42 N m⁻².



Σχήμα B2.5: Σχηματική απεικόνιση της μέτρησης των μηχανικών ιδιοτήτων ενός φύλλου γραφενίου με χρήση νανοσκληρόμετρου AFM.

• Ηλεκτρικές ιδιότητες:

Το γραφένιο είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Είναι ένα ημιμέταλλο ή μηδενικού χάσματος ημιαγωγός και παρουσιάζει αμφιπολικό φαινόμενο επίδρασης πεδίου όπου οι φορείς μεταφοράς φορτίου μπορούν να εναλλάσσονται μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών⁴⁰, ενώ η κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας είναι 200 000 cm²v⁻¹s⁻¹ 66, 67

• Θερμικές ιδιότητες:

Όλες οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα εξαιτίας του ισχυρού δεσμού C-C παρουσιάζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Μέχρι πρόσφατα οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος παρουσίαζαν την υψηλότερη τιμή θερμικής αγωγιμότητας με 3500 Wm⁻¹ K⁻¹. Πλέον το γραφένιο κατέχει τα πρωτεία με την υψηλότερη τιμή που είναι περίπου 5000 Wm⁻¹ K⁻¹⁶⁸.

B2.4 Εφαρμογές του Γραφενίου

Το γραφένιο εξαιτίας των εξαιρετικών του ιδιοτήτων είναι πολλά υποσχόμενα για πλήθος εφαρμογών:

Στον χώρο της νανοηλεκτρονικής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων (Σχήμα B2.6A), ταχύτερων και μικρότερων τρανζίστορς με λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια θερμότητας σε σχέση με τα τρανζίστορ πυριτίου (Σχήμα B2.6B)^{69, 70}

- Επίσης σαν διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια για φωτοβολταϊκά συστήματα και διατάξεις υγρών κρυστάλλων 71,72
- Ως χημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων
 (NO₂, NH₃) ή ατόμων⁷³
- Σε βιο-εφαρμογές για την κατασκευή βιο-διατάξεων για την ανίχνευση βακτηρίων και ως αισθητήρες DNA (Σχήμα B2.7C)⁷⁴. Επίσης έχει μελετηθεί και η αντιβακτηριδιακή δράση⁷⁵ για την χρήση του σε διάφορα βιοϋλικά.
- Ο υψηλός λόγος επιφάνεια /μάζα το καθιστά κατάλληλο για την κατασκευή πυκνωτών με μεγάλη χωρητικότητα⁷⁶ αλλά και για μπαταρίες⁷⁷.
- Το γραφένιο αποτελεί το τέλειο υλικό για την κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής^{78, 79}.



Σχήμα B2.6: Εφαρμογές γραφενίου σε (Α) εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις, (Β) τρανζίστορ και (C) σχηματική αναπαράσταση μιας βιο-διάταξης

Β3 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το οξείδιο του γραφενίου (Graphite Oxide) είναι ένα φυλλόμορφο υλικό που παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη ⁸⁰⁻⁸² περιέχει σημαντική ποσότητα οξυγόνου υπό την μορφή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες (HO, COOH και C-O-C) προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα αυτό να διασπείρεται σε νερό καθώς και σε αρκετούς πολικούς οργανικούς διαλύτες.^{59, 83}

B3.1 Σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου

Γενικά, ο γραφίτης εμφανίζεται με διαφορετικές μορφολογίες και η πιο συνηθισμένη για τη καλύτερη οξείδωση του είναι αυτή των "νιφάδων γραφίτη" (flake graphite) η οποία περιέχει ένα μεγάλο αριθμό εντοπισμένων ατελειών που εξυπηρετούν κατά τη διαδικασία οξείδωσης.

Η οξείδωση του γραφίτη, είχε γίνει αντιληπτή από το 1840 από τον C. Schathaeutl⁸⁴, ο οποίος μελετούσε την συμπεριφορά διαφόρων μετάλλων κυρίως του σιδήρου και των χυτοσιδήρων. Σε μία φιλοσοφική μελέτη του αναφέρει ότι ο γραφίτης σε επαφή με ισχυρό θειικό οξύ αλλάζει χρώμα και από γκριζόμαυρος γίνεται καφέ.

Το οξείδιο του γραφενίου συντέθηκε για πρώτη φορά το 1859 από τον B. C. Brodie⁸⁰, ο οποίος μελετούσε τη δομή του γραφίτη. Η σύνθεση περιλαμβάνει την οξείδωση του γραφίτη με 'ατμίζον' νιτρικό οξύ (fuming HNO₃) και χλωριούχο κάλιο (KClO₃), ο χρόνος της αντίδρασης ήταν 3-4 ημέρες σε θερμοκρασία 60° C. Το αποτέλεσμα ήταν η αύξηση της μάζας του αρχικού υλικού (γραφίτη). Μετά από τέσσερις διαδοχικές χημικές κατεργασίες η αναλογία C : H : Ο προσδιορίστηκε ίση με 61.04 : 1.85 : 37.11, δηλαδή η ατομική αναλογία C : Ο είναι ~2.1. Το υλικό αυτό με μοριακό τύπο C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00} μπορεί να διασπαρθεί σε νερό ή βασικό διάλυμα αλλά όχι σε όξινο μέσο. Έπειτα από θερμική κατεργασία στους 220° C, η αναλογία C : H : Ο μεταβάλλεται σε 80.13 : 0.58 : 19.29 και ο μοριακός τύπος σε C_{5.51}H_{0.48}O_{1.00}. 40 χρόνια αργότερα το 1899 ο L. Staudermaier⁸¹ βελτίωσε την μέθοδο του Brodie, χρησιμοποιώντας μείγμα οξέων θειικού και νιτρικού (H_2SO_4/HNO_3), σε αναλογία 2:1 v/v, επιτυγχάνοντας έτσι την οξείδωση του γραφίτη σε ένα μόνο στάδιο διατηρώντας την ατομική αναλογία C: 0 ~ 2.1.

Σχεδόν 60 χρόνια μετά οι Hummers και Offeman⁸² το 1858 ανέπτυξαν έναν εναλλακτικό τρόπο οξείδωσης του γραφίτη χρησιμοποιώντας υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄), νιτρικό νάτριο (NaNO₃) και πυκνό θειικό οξύ (H₂SO₄). Αυτή η διαδικασία απαιτούσε λιγότερο από 2 ώρες και χαμηλές θερμοκρασίες (> 45° C) για την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Συμπερασματικά, έχουν ερευνηθεί και άλλες παρόμοιες μέθοδοι οξείδωσης του γραφίτη αλλά αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η οξείδωση του γραφίτη εξαρτάται από τα οξειδωτικά, που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις, από το είδος γραφίτη και από τις συνθήκες αντίδρασης. Για να γίνουν κατανοητές οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην οξείδωση του γραφίτη, είναι πιο εύκολο να μελετήσουμε τις αντιδράσεις των οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση οξείδωσης του γραφίτη. Οι Brodie και Staudenmaier χρησιμοποιούν το νιτρικό οξύ που χρησιμοποιείται ευρέως ως οξειδωτικό στην τροποποίηση επιφανειών με αρωματικούς δακτυλίους όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα με τη δημιουργία ομάδων όπως καρβοξυλο-ομάδες με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίων NO₂ /N₂O₄⁸⁵. Αντίθετα, στην μέθοδο του Hummers το υπερμαγγανικό κάλιο και το θειϊκό οξύ αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας το επτοξείδιο του μαγγανίου όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις που θεωρείται ισχυρό οξειδωτικό μέσο όταν έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις

 $KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K^+ + MnO_3 + H_3O_+ + 3HSO_4^ MnO_3^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn_2O$

Αν και έχουν αναπτυχθεί και άλλες τροποποιημένες εκδοχές, οι παραπάνω μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια για την σύνθεση του Οξειδίου του γραφενίου (GO) από φυσικό γραφίτη.

B3.2 Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου

Η ακριβής χημική δομή του Οξειδίου του Γραφενίου υπήρξε το αντικείμενο συζήτησης για πάρα πολλά χρόνια. Ακόμα και τώρα δεν υπάρχει ένα αδιαμφισβήτητο δομικό μοντέλο εξαιτίας της πολυπλοκότητάς του και της μη στοιχειομετρικής του σύστασης από δείγμα σε δείγμα, καθώς επίσης και λόγο έλλειψης επακριβών αναλυτικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό αυτών των υλικών. Παρόλο αυτά έχουν γίνει σημαντικές μελέτες, με μεγάλη επιτυχία, για την ανάλυσης της δομής του.

Οι Hofmann και Holst ⁸⁶ήταν οι πρώτοι που πρότειναν ένα δομικό μοντέλο του Οξειδίου του Γραφενίου, στο οποίο υπάρχουν επόξυ ομάδες (C2O) επάνω στο φύλλο του γραφίτη (Σχήμα B3.1A). Μια παραλλαγή του μοντέλου αυτού προτάθηκε το 1946 από τον Ruess⁸⁷ στο οποίο τοποθετούνται υδροξυλο-ομάδες κατά το μήκος των φύλλων GO. Με αυτό το μοντέλο επιβεβαιώνεται επιτυχώς το ποσοστό του υδρογόνου σύμφωνα με την στοιχειομετρική ανάλυση, όπως αναφέραμε και πιο πάνω, καθώς επίσης συμπεριλαμβάνει και τη παρουσία υβριδισμένων ατόμων άνθρακα sp³ σε σχέση με προηγούμενο μοντέλο που αποτελείται μόνο από sp² άτομα άνθρακα (Σχήμα B3.1B). Το 1969, Scholz και Boehm⁸⁸ πρότειναν ένα μοντέλο με κετονο- και υδροξυλο-ομάδες, καθώς επίσης επέφεραν αλλαγές στο γραφιτικό πλέγμα όπως φαίνεται στο Σχήμα B3.1C.. Ένα ακόμα μοντέλο παρουσιάστηκε το 1994 από τους Nakajima και Matsuo⁸⁹ (Σχήμα B3.1D).



Σχήμα B3.1: Σχηματική απεικόνιση μερικών μοντέλων που έχουν προταθεί για την δομή του Οξειδίου του γραφενίου



Σχήμα B3.2: Το μοντέλο της δομής του οξειδίου του γραφενίου που προτάθηκε από τους Lerf και Klinowski.Π

Οι Lerf και Klinowski έχουν δημοσιεύσει αρκετές εργασίες⁹⁰⁻⁹³ πάνω στη δομή του οξειδίου του γραφενίου κάνοντας χρήση κυρίως της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητισμού(NMR). Στο Σχήμα B3.2 παρουσιάζεται το μοντέλο που προτείνουν, στο οποίο υπάρχουν υδροξυ- εποξυ και καρβοξυλ –ομάδες επάνω και στις άκρες του φύλλου, καθώς επίσης και άλλες ατέλειες που προέρχονται από το στάδιο της οξείδωσης. Οι ίδιοι πρότειναν ένα ελαφρώς παραλλαγμένο μοντέλο, που είναι το πλέον επικρατέστερο, στο οποίο οι εποξυ- ομάδες και υδροξυλομάδες βρίσκονται κατά μήκος του κάθε φύλλου και οι καρβοξυλικές ομάδες δημιουργούνται μόνο στα άκρα των φύλλων του υλικού.

Συμπερασματικά, το οξείδιο του γραφίτη είναι ένα παράγωγο του γραφίτη, που περιέχει ομάδες οξυγόνου (υδροξυ-, εποξυ- και καρβοξυλ- ομάδες), οι οποίες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες πάνω στην επιφάνεια του, ενώ το υλικό αυτό συγκρατεί την φυλλόμορφη δομή του με μεγαλύτερο ενδοστρωματικό χώρο από τον αρχικό γραφίτη, εξαιτίας της παρουσίας των μορίων του νερού ανάμεσα στα φύλλα του.

B3.3 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου

Η δομή του οξειδίου του γραφίτη είναι αρκετά παρόμοια με αυτή των αργίλων⁶², οι οποίοι μοιράζονται μια σειρά από ιδιότητες, όπως αυτές της διόγκωσης (ενυδάτωσης) και της ένθεσης. Επίσης, η παρουσία των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του, το καθιστά ένα εξαιρετικό υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει ένα πλήθος από μόρια (οργανικά και ανόργανα) στο ενδοστρωματικό χώρο του όπως αλυσίδες υδρογονανθράκων⁹⁴, ιόντα μετάλλων

μετάπτωσης⁹⁵, πολυμερή και άλλα υδρόφιλα μόρια⁹⁶, παρασκευάζοντας έτσι υβριδικά υλικά, τα οποία είναι πολλά υποσχόμενα για διάφορες εφαρμογές και με 'έξυπνες' ιδιότητες

Η διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε διάλυμα, είναι σημαντική για την σχηματισμό των παράγωγων και εξαρτάται από το είδος του διαλύτη, αλλά και από την επιφανειακή τροποποίηση του, που συμβαίνει κατά την διάρκεια της οξείδωσης. Μέχρι σήμερα έχει βρεθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η διασπορά^{83, 97}. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα B3.3) παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση του οξειδίου του γραφενίου σε νερό καθώς και σε άλλους διαλύτες. Αρχικά το οξείδιο του γραφενίου διασπείρεται σε 10 mL διαλύτη και εκτίθεται σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα και στην συνέχεια αφήνεται σε ηρεμία για 3 εβδομάδες.





Όσο αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, το οξείδιο του γραφενίου λειτουργεί ως μονωτής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τιμή περίπου 1 x10⁻⁹ S/cm - 5 x10⁻³S/cm ανάλογα με το ποσοστό οξείδωσης ενώ καθώς ανάγεται προς γραφένιο και απομακρύνονται οι υδρόφιλες ομάδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται από 3 έως 9 τάξεις μεγέθους και φτάνει στα 1.2 S/cm.

Β3.4 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου υπάρχουν λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο. Κατά την διαδικασία της αναγωγής οι ομάδες αυτές αποχωρούν σε μεγάλο βαθμό, λαμβάνοντας έτσι γραφένιο (rGO) όπως φαίνεται στο Σχήμα B3.4.



Σχήμα B3.4: Σχηματική αναπαράσταση ενός φύλλου οξειδίου του γραφενίου (GO) πριν και μετά την αναγωγή (rGO).

Έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι για την αναγωγή του Οξειδίου του γραφενίου η κυριότερες είναι:

Η χημική αναγωγή περιλαμβάνει την έκθεση του οξειδίου του γραφενίου σε διάφορες χημικές ουσίες, όπως υδραζίνη (hydrazine monohydrate^{98, 99}, dimethylhydrazine^{100, 101}, anhydrous hydrazine¹⁰²), υδρίδια (sodium sodium borohydride^{94,} ¹⁰³, hydride¹⁰⁴), υδροκινόνη^{94,} ¹⁰⁵ και πφαινυλενοδιαμίνη¹⁰⁶, υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία και χρόνος). Στο Σχήμα Β3.5 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η αναγωγή στις εποξειδικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου με το μόριο της υδραζίνης.



Σχήμα B3.5: Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη

32 Μέρος ΒΟξείδιο του γραφενίου

Η θερμική αναγωγή αποτελεί μία αποδοτική και οικονομική μέθοδο για παραγωγή γραφενίου με υψηλή ειδική επιφάνεια^{107, 108}. Θερμαίνοντας το οξείδιο του γραφενίου στους 1050 °C απελευθερώνεται αέριο CO₂, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης. Έχει υπολογιστεί ότι η πίεση αυξάνει κατά 40 MPa όταν η θερμοκρασία είναι 300 °C και στους 1000 °C η πίεση φτάνει τα 130 MPa. Δεδομένου ότι η αύξηση της πίεσης κατά μόνο 2.5 MPa είναι ικανή για να διαχωριστούν δύο φύλλα οξειδίου του γραφενίου αντιλαμβανόμαστε ότι το υλικό υπόκειται σε πλήρη αποφυλλοποίηση. Το παραγόμενο υλικό "TEGO" έχει βρεθεί μέσω της μεθόδου BET ότι έχει ειδική επιφάνεια 600-900 m² g⁻¹.

Άλλες μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου είναι η ηλεκτροχημική αναγωγή¹⁰⁹ και η φωτοθερμική αναγωγή¹¹⁰.

B3.5 Χημική τροποποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου

Το αντίστροφο της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου είναι η προσθήκη διαφόρων ομάδων στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μέσω ομοιοπολικών ή μη ομοιοπολικών δεσμών, με αποτέλεσμα την παραγωγή χημικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (chemically modified graphenes-CMGs), με σκοπό τη χρήση του υλικού σε πληθώρα εφαρμογών εξαιτίας των εξαιρετικών του ιδιοτήτων.

Οι χημικές πορείες που ακολουθούνται για την χημική τροποποίηση αυτών των δισδιάστατων νανο-δομών συνοψίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες: 111

(i) Προσκόλληση χημικών ομάδων στις λειτουργικές ομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών (covalent).

Στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου υπάρχουν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως εποξυ- ομάδες, υδροξυλομάδες και καρβοξυλικές ομάδες.⁹⁷ Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας του οξειδίου του γραφενίου με διάφορα μόρια μπορεί να επιτευχθεί με διαφορετικούς τρόπους, εξαιτίας της ιδιότητας των μορίων να προσκολλούν «επιλεκτικά» σε μία ή περισσότερες από τις λειτουργικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου⁹⁷ με τους εξής τρόπους:

 <u>Ομοιοπολική σύνδεση οργανικών μορίων με τις καρβοξυλομάδες που έχουν</u> <u>αναπτυχθεί στις άκρες του οξειδίου του γραφενίου.</u>

Μικρά οργανικά μόρια συνδέονται ομοιοπολικά με τις καρβοξυλικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα B3.6). Η αντιδράσεις σύζευξης αυτές συχνά απαιτούν την ενεργοποίηση των όξινων [acid] θέσεων. Με τη συνεχή προσθήκη νουκλεοφιλικών μορίων [αμίνες ή υδροξύλια] δημιουργούνται ομοιοπολικοί δεσμοί με τις ενεργές ομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου μέσω των σχηματισμένων αμιδίων ή εστέρων.¹⁰⁶



Σχήμα Β3.6.Ομοιοπολική σύνδεση της πορφυρίνης και Φουλερενίων με τις καρβοξυλομάδες του οξειδίου του γραφενίου

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

34 Μέρος ΒΟξείδιο του γραφενίου

Οι ομάδες που κυριαρχούν σε τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι οι επόξυομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου ως εξής: οι τερματικές αμινομάδες (-NH₂) διαφόρων οργανικών μορίων προσκολλώνται στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μέσω αντιδράσεων διάνοιξης δακτυλίων (ring-opening reactions) των επόξυ ομάδων. Η μέθοδος έχει καθιερωθεί, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, σαν η πιο υποσχόμενη για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων χημικά **τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου**, καθώς οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης (nucleophilic substitution reactions), πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου και σε υδατικό μέσο. Όλοι οι τύποι αλειφαντικών και αρωματικών αμινών, αμινοξέων, αμινο-τερματικών βιομορίων, ιοντικών υγρών, ενώσεις πολυμερών μικρού μοριακού βάρους και σιλανίων έχουν χρησιμοποιηθεί με αυτή τη μέθοδο για το σχηματισμό παραγώγων οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα B3.7).



Σχήμα B3.7. Ομάδες σιλανίου συνδέονται ομοιοπολικά με τις επόξυ ομάδες του φύλλου του οξειδίου του γραφενίου σχηματίζοντας τελικά ένα οργανο-παράγωγο

(ii) Μη-ομοιοπολική (non-covalent) προσκόλληση πλήθους μορίων στην εξωτερική γραφιτική επιφάνεια των φύλλων

Η μη ομοιοπολική χημική τροποποίηση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου βασίζεται στην δημιουργία δεσμών van der Waals ή σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων του φύλλου του οξειδίου του γραφενίου και πολυαρωματικών μορίων. Τέτοιου είδους δεσμοί δημιουργούνται ανάμεσα σε βιομόρια¹¹² ή αρωματικά πολυκυκλικά παράγωγα ⁹⁷και στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Τα υλικά αυτά συχνά βρίσκουν βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές.

Τροποποίηση του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο (rGO) μπορεί να βελτιώσει τις ηλεκτρικές του ιδιότητες, και αναδομήσει το πλέγμα του. Η μη ομοιοπολική χημική τροποποίηση των φύλλων του ανηγμένου του οξειδίου του γραφενίου βασίζεται στην δημιουργία δεσμών van der Waals ή σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων του φύλλου του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου και μικρών μορίων ή πολυμερών.⁹⁷

Επίδραση τροποποίησης στις ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου -Εφαρμογές τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου

Η ενδοστρωματική απόσταση ανάμεσα στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου μεγαλώνει μετά την ένθεση των οργανικών μορίων. Το 2003 ο Μπουρλίνος κ.α.⁹⁴, χρησιμοποίησαν μία σειρά αλειφατικών αμινών και αμινοξέων [C_nH_{2n+1}NH₂ (n = 2, 4, 8, 12, 18)] για την επιφανειακή τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου⁹⁴. Τα οργανο-παράγωγα του οξειδίου του γραφενίου διασπείρονται σε οργανικούς διαλύτες. Η ανάλυση των ακτίνων –Χ έδειξε ότι η ενδοστρωματική απόσταση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου είναι ανάλογη του μήκους της αλυσίδας των αμινών ενώ εξαρτάται και από τον προσανατολισμό τους. Ο προσανατολισμός των αλυσίδων συμβαίνει εξαιτίας της υδρόφιλης φύσης του οξειδίου του γραφενίου.⁹⁴

Η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου με οργανικά ή ανόργανα μόρια επιδρά στις μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου καθώς λειτουργεί σαν δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων με τα μόρια που εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο. Κατά την τροποποίηση αυξάνονται οι ατέλειες στο πλέγμα και πολλά από τα sp² άτομα άνθρακα μετατρέπονται σε sp³. Ο έλεγχος αυτός επιδρά στις ηλεκτρικές ιδιότητες καθιστώντας πολλά υποσχόμενο υλικό στον χώρο της νανοηλεκτρονικής (τρανζίστορ, αισθητήρες)¹¹⁴ Μία από τις πιο ελπιδοφόρες εφαρμογές του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου είναι η κατασκευή αισθητήρων για τη διάγνωση ασθενειών.¹¹⁵ Ακόμη, έρευνες έχουν δείξει ότι η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου μειώνει την τοξικότητα του γραφενίου το οποίο βρίσκει βιο-ιατρικές εφαρμογές¹¹⁶. Ευρύ είναι το φάσμα το εφαρμογών των νανοσυνθέτων υλικών του οξειδίου του γραφενίου με πολυμερική μήτρα, σαν υβριδικά υλικά με πολύ μεγάλη ηλεκτροχημική σταθερότητα.¹¹⁷

Β3.6 Εφαρμογές του Οξειδίου του Γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμα. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί προς γραφένιο. Παρόλο, που στο πλέγμα του υπάρχουν αρκετές ατέλειες (σε σχέση με το γραφένιο που προκύπτει από την μικρομηχανική αποφυλλοποίηση) με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του, η απόδοση του δίνει την δυνατότητα για την παρασκευή νέων υβριδικών υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες.

Επίσης, το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να εναποτεθεί υπό την μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα οποιοδήποτε υπόστρωμα και στην συνέχεια να μετατραπεί σε γραφένιο¹¹⁸. Με τον τρόπο αυτό, έχουμε την δυνατότητα να παράγουμε διαφανή αγώγιμα υμένια.

Ευρύ είναι το φάσμα το εφαρμογών των νανοσυνθέτων υλικών που παρασκευάζονται με πολυμερική μήτρα και οξείδιο του γραφενίου ως ενισχυτικό. Νανοσύνθετα από πολυμερή όπως πολύ (βινυλική αλκοόλη)¹¹⁹, πολύ (αιθυλενοξείδιο)¹²⁰, πολύ(στυρένιο)¹⁰⁰, πολύ (ουρεθάνη)¹²¹, πολύ (μεθακρυλικό μεθυλεστέρα)¹²² έχουν ήδη μελετηθεί με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής

(διαλυμάτων, *in-situ* πολυμερισμό) και έχουν βελτιώσει σε σημαντικό βαθμό το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό.

Τέλος, το οξείδιο του γραφενίου έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων¹²³ και έχει επίσης χρησιμοποιηθεί την σύνθεση νέων αντικαρκινικών φαρμάκων¹²⁴.

Β4 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ -ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Ο όρος υποστυλωμένο γραφένιο γνωστός με την αγγλική ορολογία ως Pillared Graphene (PILG) και είναι σε αντιστοιχία με τον όρο υποστυλωμένοι άργιλοι ή αλλιώς Pillared Clays (PILCs), οι οποίοι αποτελούν μια κατηγορία υλικών αρκετά γνωστή εδώ και μερικές δεκαετίες.¹²⁵ Ως υποστυλωμένο γραφένιο ορίζουμε λοιπόν το υλικό αυτό του οποίο οι δομή αποτελείται από το φύλλα γραφενίου (σε ορισμένες περιπτώσεις ή από φύλλα οξειδίου του γραφενίου) σε σχεδόν παράλληλη διευθέτηση και ενδιάμεσα παρεμβάλλονται ανόργανες νανοδομές, οργανικές ενώσεις, μεταλλικά σύμπλοκα κ.α. που αποτελούν τον υποστυλωτή, ο οποίος μπορεί να είναι ομοιοπολικά ή μη προσδεδεμένος στα φύλλα έτσι ώστε να τα κρατά σε καθορισμένη μεταξύ τους απόσταση. Η δομή αυτή μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να είναι ή όχι, θερμικά σταθερή ανάλογα με το είδος του υποστυλωτή που παρεμβάλλεται.

Το Υποστυλωμένο Γραφένιο (Pillared Graphene) ως αυτούσιος όρος πρωτοειπώθηκε στην βιβλιογραφία το 2008 από την ερευνητική ομάδα του κ. Φρουδάκη στην εργασία τους με τίτλο «Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage»¹ που δημοσιεύτηκε στο διεθνές περιοδικό *Nano Letter* και αποτέλεσε την πηγή έμπνευσης της παρούσας διατριβής. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται μια θεωρητική πολυδιάστατη προσέγγιση για τον σχεδιασμό ενός τρισδιάστατου υλικού που αποτελείται μόνο από sp² υβριδισμένα άτομα άνθρακα και παρουσιάζει την μέγιστη δομική σταθερότητα. Η δομή του παρουσιάζεται στο σχήμα Δ4.1 και απαρτίζεται από φύλλα γραφενίου σε παράλληλη διευθέτηση υποστυλωμένα με νανοσωλήνες άνθρακα. Το υλικό αυτό μελετήθηκε ως προς την ικανότητα του να αποθηκεύει μοριακό υδρογόνο και επιπλέον αν στην δομή εισαχθούν κατιόντα λιθίου το ποσοστό αποθήκευσης φτάνει 41 g H₂ / L υπό συνθήκες περιβάλλοντος.



Σχήμα B4.1: Δομή του υποστυλωμένου γραφενίου ¹.

Πριν από αυτή την εργασία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές στην βιβλιογραφία για την υποστύλωση γραφιτικών φυλλόμορφων νανοδομών. Πρώτος ο Wang και η συνεργάτες του το 2003 δημοσίευσαν μια εργασία για την ανάπτυξη νανοπορωδών συνθέτων υλικών αναφέροντας την δημιουργία ενός γέφυρο/υποστυλωμένου δικτύου (bridged/pillared network). Η σύνθεση περιλαμβάνει την υδρόλυση του TEOS στον ενδοστρωματικό χώρου ενός οργανο-τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου και στην συνέχεια θέρμανση του υλικού σε διάφορες θερμοκρασίες, επιτυγχάνοντας την παρασκευή υποστυλωμένων γραφιτικών νανοδομών με υψηλή ειδική επιφάνεια.¹²⁶ Ένα χρόνο μετά οι Deng et al. ¹²⁷ δημοσίευσαν μια θεωρητική μελέτη για την υποστύλωση γραφιτικών υλικών με Li με στόχο την αποθήκευση υψηλού ποσοστού H2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πιέσεις μέχρι 20bar και την δυνατότητα μεγάλης απόδοσης στην αναστρέψιμη διαδικασία. Μια προτεινόμενη δομή από τους συγγραφείς παρουσιάζεται στο Σχήμα Β4.2.

40 Μέρος Β Βιβλιογραφική Ανασκόπηση



Σχήμα B4.2: Σχηματική αναπαράστασης του τρόπου σύνθεσης υποστυλωμένου γραφενίου με λίθιο ¹²⁷.

Γενικότερα στην βιβλιογραφία λίγοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τον όρο υποστυλωμένο γραφένιο (pillared Graphene), οι περισσότεροι χρησιμοποιούν τους όρους υβριδικό υλικό, τροποποιημένο/λειτουργικό γραφένιο ή παράγωγο του γραφενίου για να περιγράψουν την δημιουργία υλικών του γραφενίου που στον ενδοστρωματικό του χώρο παρεμβάλλονται άλλες δομές. Στην συνέχεια η συγγραφέας προσπαθεί να παρουσιάσει με συνοπτικό τρόπο τα περισσότερα από τα υλικά που έχουν βάση το γραφένιο κα έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια για διάφορές εφαρμογές όπως ενισχυτικά σε νανοσύνθετα πολυμερή, νανοαισθητήρες, υποδοχείς για μεταφορά φαρμάκων, νανοκαταλύτες, υλικά για αποθήκευση αερίων, για την παγίδευση ρύπων, ως ηλεκτρόδια για μπαταρίες λιθίου, κ.α.

Ο Matsuo και οι συνεργάτες του έχουν δημοσιεύσει αρκετές εργασίες την τελευταία δεκαετία περιγράφοντας την δημιουργία υποστυλωμένων γραφιτικών δομών.¹²⁸⁻¹³⁶ Σε όλες τις εργασίες τους χρησιμοποιούν το οξείδιο του γραφενίου σαν φυλλόμορφο υποστηρικτικό υλικό (host material), ενώ τα είδη των προδρόμων ενώσεων του υποστυλωτή που χρησιμοποιούν είναι χλωροσιλάνια, αλκυλσιλάνια αλκυλαμίνες διάφορα μήκη και με υδρογονανθρακικής αλυσίδας. Μεταβάλλοντας την πρόδρομη ένωση του υποστυλωτή, αλλά και τις πειραματικές συνθήκες, όπως το ποσοστό φόρτωσης, τη θερμοκρασία και το χρόνο της αντίδρασης προσπαθούν να διερευνήσουν το είδος του δεσμού που προκύπτει μετά την ένθεση καθώς επίσης και τον ρόλο που παίζουν στην μεταβολή της αύξησης του ενδοστρωματικού χώρου του GO. Σε ένα δεύτερο στάδιο πολλά από τα παραγόμενα υλικά πυρολύονται υπό κενό σε διάφορες θερμοκρασίες και στην συνέχεια ελέγχονται με ποροσιμετρία N_2 και με την μέθοδο BET τα πορώδη χαρακτηριστικά τους και η ειδική επιφάνεια. Σε γενικές γραμμές μόνο όταν η πυρόλυση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (500° C) τα υλικά διαθέτουν υψηλή ειδική τους επιφάνεια έως και 756 m²/g. Σε ορισμένες εργασίες τους επιχειρούν να αυξήσουν τον ενδοστρωματικό χώρο σε δύο στάδια. Αρχικά συνθέτουν ένα υποστυλωμένο GO χρησιμοποιώντας χλωροσιλάνια και στο δεύτερο στάδιο ενθέτουν είτε αλκυσιλάνια ή αλκυλαμίνες με κυμαινόμενο μήκος αλυσίδας. Και στις δύο περιπτώσει πράγματι ο ενδοστρωματικός χώρος φαίνεται να αυξάνει περισσότερο (σχήμα Δ4.3). Από την φασματοσκοπία υπερύθρου που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τον χαρακτηρισμό των υλικών φαίνεται να δημιουργείται ένα δίκτυο Si-O-Si με μορφή «σκάλας» που κρατάει τα γραφιτικά φύλλα σε απόσταση και είναι ο τελικός υποστυλωτής (pillar).



n-alkylamine-intercalated pillared carbon

Σχήμα B4.3: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του υποστυλωμένου γραφενίου που επιτυγχάνεται σε δύο στάδια ¹³⁶.

Μια σημαντική κατηγορία υλικών του γραφενίου προέρχεται από την ένθεση οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Από τους πρωτοπόρους σε αυτήν την κατεύθυνση ήταν ο Bourlinos και οι συνεργάτες του ⁹⁴ που το 2003 δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία περιγράφουν αφενός μεν την αποτελεσματική χημική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, αλλά και την χημική του τροποποίηση με αλειφαντικές αμίνες και αμινοξέα δημιουργώντας υβριδικά υλικά του γραφενίου με δυνατότητα διασποράς σε διάφορους οργανικούς διαλύτες για περαιτέρω εφαρμογές.

Μερικά χρόνια μετά οι Herrera-Alonso και άλλοι¹³⁷, μελέτησαν την αντίδραση των διαμινοαλκάνιων, με διαφορετικά μήκη αλυσίδας, με τις λειτουργικές ομάδες που διαθέτει το οξείδιο του γραφενίου. Σκοπός τους ήταν η δημιουργία υποστυλωμένων γραφιτικών δομών με ελεγχόμενη απόσταση μεταξύ των φύλλων (Σχήμα Δ4.4).



Σχήμα B4.4: Τροποποίηση του GO με διαμίνες 137.

Η χρήση οργανικών μορίων για την τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου και επομένως την δημιουργία υβριδικών υλικών είναι εκτενής τα τελευταία χρόνια. Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με την ένθεση ενώσεων όπως οι οκταδεκυλαμίνη (octadecylamine) ¹³⁸, ολεϊλαμίνη (oleylamine) ¹³⁹, όρθο-διχλωροβενζόλιο (ortho-dichlorobenzene) ¹⁴⁰, p-ξυλυλενοδιαμίνη (p-xylylenediamine) ¹⁴¹, βρωμιούχο διδωδέκυλ-διμέθυλο-αμμώνιο (didodecyl-dimethyl-ammonium bromide) ¹⁴², 1-οκτυλ-3-μέθυλο ιμιδαζόλιο (1-octyl-3-methyl-imidazolium) ¹⁴³ κ.α. μεταβάλλοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αρχικού υλικού κάνοντάς το διαλυτό σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.

Για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων με εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική υπάρχουν σημαντικές ερευνητικές εργασίες που επικεντρώνονται στην χημική πρόσδεση χρωμοφόρων για παράδειγμα ολιγοθειφενίων (oligothiophene) όπως φαίνεται και στο σχήμα B4.3¹⁴⁴, πόλυ(3εξυλθειοφένιο) (poly(3-hexylthiophene))¹⁴⁵, πορφυρών (porphyrins)¹⁴⁶, καθώς επίσης και με μόρια φουλερενίων.¹⁴⁷



Σχήμα B4.5: Σχηματικά αναπαράσταση της δομή του τροποποιημένου GO με ολιγοθειφένιο και η διαδικασία της φωτοχημικής αντίδρασης ¹⁴⁴.

Δεκάδες είναι οι ερευνητικές εργασίες που έχουν δημοσιευτεί και αφορούν την ανάπτυξη υβριδικών υλικών του γραφενίου στον τομέα της βιοϊατρικής ως βιοαισθητήρες¹⁴⁸⁻¹⁵², στην μεταφορά φαρμάκων^{124, 153-155} αλλά και την θεραπεία¹⁵⁶⁻¹⁵⁸, κυρίως του καρκίνου αλλά και άλλων ασθενειών. Ένα παράδειγμα αποτελεί η ανάπτυξη ενός βιοαισθητήρα για την επιλεκτική ανίχνευση ιόντων υδραργύρου (Σχήμα Δ4.6) οπού ο Zhang και οι συνεργάτες του ¹⁵² το 2013 χρησιμοποίησαν το οξείδιο του γραφενίου ως φορέα ακινητοποίησης ενός τροποποιημένου μονόκλωνου DNA που στην συνέχεια μετά από μια αλληλουχία χημικών αντιδράσεων επιτυγχάνεται η παγίδευση ιόντων *Hg*⁺².

44 Μέρος Β
 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση



Σχήμα B4.6: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρασκευής του βιοαισθητήρα για την παγίδευση Hg^{+2 152}.

Τέλος, αξιοσημείωτο είναι το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την ανάπτυξή νανοσυνθέτων πολυμερικών υλικών με την χρήση του γραφενίου, του οξειδίου του γραφενίου και άλλων παραγώγων του γραφενίου ως ενισχυτικά. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες και των δύο συστατικών τους, το πολυμερές συμβάλει στην υψηλή διασπορά σε διάφορους διαλύτες, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά καθώς και τις ιδιαιτέρες ιδιότητες που μπορεί να έχει, όπως βιοσυμβατότητα, αγωγιμότητα κ.α. και το ενισχυτικό στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, την χημική δραστικότητα και την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοσυνθέτων είναι αυτά της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (PEG)^{124, 158} επειδή είναι ένα βιοσυμβατό πολυμερές με πολλές αμινομάδες και μπορεί εύκολα να αλληλεπιδράσει και να προσδεθεί με τις λειτουργικές ομάδες του GO όπως φαίνεται στο Σχήμα Δ4.7 και επομένως να δημιουργηθεί ένα σύνθετο υλικό. Στην ίδια κατεύθυνση για την ανάπτυξη

νανοσυνθέτων υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί και πολλά άλλα βιοσυμβατά πολυμερή όπως τα πολυ(L-λυσίνη)¹⁵⁹, πολυ(L-λακτικό οξύ)¹⁶⁰ κ.α.



Σχήμα B4.7: Χημική τροποποίηση του GO με PEG 124, 158.

Μια σημαντική κατηγορία νανοσυνθέτων είναι αυτά για την δημιουργία μεμβρανών. Η πολυαλλυμαμίνη (polyallylamine, PAA) για παράδειγμα εξαιτίας των πολυάριθμων αμινομάδων που διαθέτει προσκολλάται στο οξείδιο του γραφενίου. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας δύσκαμπτης πορώδους μεμβράνης με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (Σχήμα B4.8)¹⁶¹.

46 Μέρος Β
 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση



Σχήμα B4.8: Σχηματική απεικόνιση της δομής του GO (a), του PAA (b), φωτογραφίες από τα διαλύματα του GO και του GO-PAA (c) και εικόνα SEM του GO-PAA (d) ¹⁶¹.

Επίσης, το Nafion είναι ένα πολυμερές που έχει αποτελέσει την βάση για την ανάπτυξή πολλών νανοσύνθετων μεμβρανών εξαιτίας της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας, ιοντοανταλλακτικής ικανότητας και της σταθερής δομής του που το καθιστά ιδανικό για πολλές εφαρμογές (κυψέλες καυσίμου, ηλεκτροχημικές συσκευές, αισθητήρες, κ.λπ.). Ο Enotiadis και οι συνεργάτες του ¹⁶² εκμεταλλεύτηκαν τις εξαιρετικές του ιδιότητες και σε συνδυασμό με αυτές του οξειδίου του γραφενίου και των οργανοτροποποιοιμένων παραγώγων του δημιούργησαν νανοσύνθετες μεμβράνες με υψηλό συντελεστή διάχυσης νερού σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για την χρήση τους σε κυψέλες καυσίμου.

Όσο θα υπάρχουν πολυμερή με ιδιαίτερες ιδιότητες θα αποτελούν στόχο πολλών ερευνητικών ομάδων για την βελτιστοποίηση τους και την παρασκευή νέων νανοσυνθέτων υλικών.

Β5 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

B5.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και αποτελούν τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το μήκος κύματος λ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η συχνότητά του ν, συνδέονται με τη σχέση: c = λ ν. Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ εκτείνονται στην περιοχή μεταξύ 0.1Å και 10 nm. Η κυματική θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επιτρέπει την ερμηνεία φαινομένων όπως η περίθλαση, η σκέδαση, η ανάκλαση και η διάθλαση.

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

Το φάσμα εκπομπής φωτονίων ακτίνων-Χ μετράται με τη χρήση κρυσταλλικού φασματοσκοπίου ακτίνων-Χ, τα σημαντικότερα μέρη του οποίου είναι η πηγή των ακτίνων-Χ, ο κρύσταλλος-στόχος, ο ανιχνευτής των φωτονίων ακτίνων-Χ και ο γωνιομετρικός κύκλος (Σχήμα B5.1).

48 Μέρος Β Τεχνικές χαρακτηρισμού



Σχήμα B5. 1. Διάταξη μέτρησης περίθλασης Ακτίνων-Χ

Φωτόνια ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από την λυχνία προσπίπτουν στον κρύσταλλο-στόχο. Τα κρυσταλλικά στερεά αποτελούνται από κανονικά διατεταγμένα άτομα ή μόρια. Καθώς το μήκος κύματος των φωτονίων με ενέργεια της τάξης των 10 KeV, είναι λίγο μικρότερο από τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων ή των μορίων στα στερεά, ο κρύσταλλος δρα ως ένα είδος φράγματος περίθλασης. Επειδή ο κρύσταλλός έχει τρεις διαστάσεις τα φαινόμενα περίθλασης είναι πιο έντονα από ότι στην περίπτωση δισδιάστατου φράγματος. Για ορισμένες σχετικές θέσεις κρυστάλλου, ανιχνευτή και δέσμης ακτίνων-Χ, όλα τα άτομα συμβάλουν εποικοδομητικά στην περίθλαση. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται περίθλαση Bragg. Η εξίσωση

nλ = 2 d sinθ (όπου n = 1,2,3,4...)

είναι γνωστή σαν εξίσωση Bragg. Στην παραπάνω εξίσωση συνδέονται τα n, λ, d και θ που αντιστοιχούν στην τάξη των μεγίστων περίθλασης, στο μήκος κύματος των ακτίνων-Χ, στην απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων και στην γωνία πρόσπτωσης-ανάκλασής τους.

B5.2 Θερμική Ανάλυση (DTA/TGA)

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

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

Κατά τη διάρκεια μίας ενδόθερμης μεταβολής, όταν δηλαδή το δείγμα τήκεται ή εφυδατώνεται, η θερμοκρασία του δείγματος είναι κατώτερη από αυτήν του υλικού αναφοράς. Αυτή η κατάσταση είναι μεταβατική, διότι με την ολοκλήρωση της διεργασίας το δείγμα αποκτά εκ νέου μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά, συγκρινόμενο με το υλικό αναφοράς. Έστω ότι μία ενδόθερμη διεργασία λαμβάνει χώρα στον χώρο S (όπου ισχύει ΔΗ>0, όπως στην τήξη). Κατά την διάρκεια του φαινομένου αυτού η θερμοκρασία του δείγματος T_s εμφανίζεται μικρότερη από αυτήν της αναφοράς T_r, η οποία ακολουθεί την προγραμματισμένη θέρμανση. Εάν η διαφορά θερμοκρασίας ΔT=T_s-T_r καταγραφεί συναρτήσει του T_r, λαμβάνεται καμπύλη όμοια με αυτή του Σχήματος B5.2, όπου T₁ είναι η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου.



Σχήμα B5.2 Τυπική καμπύλη του DTA

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

B5.3 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (IR)

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

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

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και η συγκέντρωσή της στην παστίλια (πελέττα) δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:
$I = I_o e^{-acl} \quad (B5.1)$

όπου *I*₀: η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα, *c*: η συγκέντρωση, *l*: το πάχος του δείγματος και *a*: ο συντελεστής απορρόφησης. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση (B5.1) μπορεί να μετατραπεί σε:

$$log I_o / I = \varepsilon c l$$
 (B5.2)

όπου ε: ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει μόνο για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις. Εφόσον στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας, σε κυματάριθμους, η εξίσωση (B5.2) μπορεί να γραφεί ώστε να δίνεται η διαπερατότητα (*T*) ή η απορρόφηση (*A*):

 $A = log(1/T) = log(lo/l) = \varepsilon c l \quad (B5.3)$

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

B5.4 Φασματοσκοπία μ-Raman

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

Όταν ορατό φως σκεδάζεται από μόρια, μεταβάλλεται η συχνότητά του. Τα άτομα ή τα μόρια εκπέμπουν φως το οποίο αναφέρεται ως πρωτογενής ακτινοβολία. Εάν φωτιστούν ισχυρά επάγουν ακτινοβολία η οποία ονομάζεται δευτερογενής. Η δευτερογενής ακτινοβολία χωρίζεται σε δύο είδη, το φθορισμό και τη σκέδαση φωτός από μόρια ή άτομα.

Θεωρώντας ότι φωτόνια προσκρούουν σε άτομα ή μόρια, το μεγαλύτερο μέρος των φωτονίων δεν αλληλεπιδρά με τα σωματίδια, μόνο ένα μικρό

ποσοστό αλληλεπιδρά ελαστικά. Η συχνότητα της σκεδαζόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παραμένει αμετάβλητη. Н ελαστικώς σκεδαζόμενη ακτινοβολία δίνει τη σκέδαση Rayleigh. Υπάρχει όμως ένας μικρός αριθμός φωτονίων που σκεδάζεται κατά τρόπο μη ελαστικό και η ακτινοβολία αυτή δίνει τη σκέδαση Raman. Λόγω της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας το μόριο μεταβαίνει κβαντικά σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη .Απαραίτητος όρος για να παρατηρηθεί σκέδαση Raman είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας να έχει τιμή διάφορη του μηδενός, δηλαδή $\left(\frac{\theta \alpha}{\theta q_i}\right)_0 \neq 0$, όπου α : η

σταθερά αναλογίας, η οποία ονομάζεται πολωσιμότητα και *qi*: η συντεταγμένη δονήσεως, η οποία περιγράφει μια μερική δόνηση του μορίου.

B5.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) είναι μη καταστρεπτική τεχνική και χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες-Χ συγκεκριμένης ενέργειας (XPS). Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ (ενέργειας hv) που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά από διακριτές ταινίες που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου. Η κινητική ενέργεια Ek των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση: E_k =hν- $E_b+\Delta\Phi$ όπου h=6.62x10-23 Js η σταθερά του Planck, $\Delta\Phi$ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_b η ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron). Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες Χ κατάλληλης ενέργειας, το υλικό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της Εk αυτών (δηλ. το πλήθος των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας) δίνει πληροφορίες για το νανοδομημένο στερεό. Η εκπομπή του φωτοηλεκτρονίου γίνεται σε 3 στάδια: 1. Απορρόφηση των ακτίνων Χ και διέγερση του ηλεκτρονίου από τη βασική στην τελική κατάσταση που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη Fermi 2. Μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια 3. Διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό. Αφού το φωτο-ηλεκτρόνιο δημιουργείται μέσα στο νανοϋλικό, η κυματοσυνάρτησή του φέρει πληροφορίες για το στερεό ακόμη και μετά την εκπομπή του στο κενό. Η χημική σύσταση της επιφάνειας προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών στο φάσμα XPS. Οι θέσεις και το σχήμα των γραμμών δίνει πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Ειδικότερα η ακριβής τιμή της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου και το τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο Ηλεκτρόνια από άτομα σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επιπλέον αλληλεπίδρασης Coulomb ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το ιονισμένο άτομο από το οποίο εκπέμπεται με αποτέλεσμα την εμφάνιση χημικής μετατόπισης.

Β5.6 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας - Ποροσιμετρία N₂

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

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

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

Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πιέσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης. Η μορφή που έχει ο βρόχος αυτός εκφράζει τη γεωμετρική μορφή των πόρων (Σχήμα B5.3). Η φυσική εξήγηση του φαινόμενου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/P₀ από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησή του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.



Σχήμα B5.3: Η γεωμετρική μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης της ισοθέρμου προσρόφησης – εκρόφησης.

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

Έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα που οδηγούν στον προσδιορισμό της επιφάνειας ή αλλιώς της ειδικής επιφάνειας (η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια) των υλικών και των πόρων των στερεών.

<u>Μέθοδος ΒΕΤ</u>

Η μέθοδος των Brunauer, Emmett και Teller (BET) είναι ένα επιτυχές μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η θεωρία αυτή είναι επέκταση της θεωρίας του Langmuir, η οποία προβλέπει το σχηματισμό ενός μόνο μονομοριακού στρώματος. Δεδομένου λοιπόν ότι δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των μονοστρωμάτων, τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και για κάθε μονόστρωμα ισχύει η εξίσωση του Langmuir: $\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m}$ και προκύπτει η εξίσωση BET:

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

Όπου: P = η μερική πίεση του προσροφούμενου, P₀ = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V_m = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c = σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως. Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται άνοντας τη γραφική παράσταση (Σχήμα B5.4B) με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στην Σχήμα B.27B η ειδική επιφάνεια.



Σχήμα B5.4: (A) ένα παράδειγμα ισόθερμου BET, (B) μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου N_A ο αριθμός Avogadro και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.

<u>Μέθοδος BJH</u>

Από το φαινόμενο της υστέρησης στην ισόθερμη προσρόφησης – εκρόφησης προκύπτουν πληροφορίες για το μέγεθος (ακτίνα r_p , επιφάνεια S_p , όγκος V_p) και την κατανομή του μεγέθους των πόρων, με βάση τη μέθοδο των Barret, Joyner και Halenda (BJH). Οι μακροπόροι προσδιορίζονται με ποροσιμετρία Hg και οι μεσοπόροι με ποροσιμετρία N₂. Στη ποροσιμετρία N₂ από την καμπύλη εκρόφησης και με βάση την εξίσωση του Kelvin προκύπτει η ακτίνα των πόρων συναρτήσει των πιέσεων της ισοθέρμου.

B5.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης λαμβάνονται πληροφορίες για τη μορφολογία και τοπογραφία της επιφάνειας των στερεών. Πρόκειται για τεχνική μικροσκοπίας με πολύ καλύτερη διακρισιμότητα σε σύγκριση με την οπτική μικροσκοπία γιατί χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η μεγέθυνση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 100 έως 100000 φορές ανάλογα με το δείγμα. Επιπλέον το μικροσκόπιο συνήθως είναι εφοδιασμένο με ένα σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της ετερογένειας των δειγμάτων. Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου εκτείνεται σε μεγάλο εύρος, από την βιοϊατρική έρευνα μέχρι την μελέτη υλικών.

Διαδικασία μέτρησης - Οργανολογία

Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κατά την εξέταση του δείγματος γίνεται παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του από μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται από το δείγμα δίνουν τις πληροφορίες για τη μορφολογία του. 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 και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Έτσι λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας και αποθηκεύεται στον υπολογιστή όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Στο Σχήμα B5.5 παριστάνεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η όλη διάταξη περικλείεται από έναν θάλαμο κενού. σύμφωνα με το σχήμα, αρχικά, παράγεται δέσμη ηλεκτρονίων με έναν εκτοξευτή ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή, στη συνέχεια επιταχύνεται μέσω μιας ανόδου κι έπειτα συγκεντρώνεται και κατευθύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια φακών και μαγνητικών πεδίων. Τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που προκύπτουν ανιχνεύονται με τη βοήθεια ανιχνευτών, μετατρέπονται σε σήματα και στέλνονται σε οθόνη παρόμοια με αυτή της τηλεόρασης όπου παράγεται η εικόνα.



Σχήμα B5.5: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

B5.8 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, χρησιμοποιεί ακόμα πιο ισχυρή ενεργειακά και καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων από την τεχνική SEM, για να μελετήσει το φαινόμενο διέλευσης αυτών των ηλεκτρονίων από ένα πολύ λεπτό δείγμα του υλικού. Εξαιτίας της πολύ μεγαλύτερης ενέργειας των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιεί η τεχνική TEM, μπορούν να ληφθούν εικόνες με πολύ μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα (από την τεχνική SEM), που φτάνει σε ατομική κλίμακα (1Å). Για τον λόγο αυτό, πρόκειται για μια σπουδαία τεχνική που εφαρμόζεται για την παρατήρηση των υλικών σε επίπεδο ατόμων και χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μελέτη πολλών συστημάτων στο πεδίο της νανοτεχνολογίας καθώς δίνει τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται.

Η βασική διαφορά στη λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης ΤΕΜ, σε σχέση με αυτή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), είναι ότι στην πρώτη περίπτωση η ηλεκτρονική δέσμη διαπερνά το εξεταζόμενο δείγμα και η απεικόνιση του υλικού προκύπτει από τη διαθλώμενη δέσμη και όχι από την εκπεμπόμενη από το δείγμα δέσμη (π.χ. δευτερογενή ηλεκτρόνια), όπως συμβαίνει στην περίπτωση του SEM. Κατά τη μέτρηση ενός δείγματος με την τεχνική ΤΕΜ, η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (στο πάνω μέρος μιας στήλης που λειτουργεί υπό συνθήκες κενού) και επιταχύνεται υπό μια τάση μεταξύ 75 και 200 kV. Η συγκέντρωσή της δέσμης εστιάζεται, με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικών φακών, προσπίπτει στο δείγμα και καθώς διέρχεται από αυτό, ένα μέρος των ηλεκτρονίων απορροφάται από τα άτομα του υλικού ή/και σκεδάζεται, με αποτέλεσμα την αλλαγή της διεύθυνσης τους. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό από τις αλλαγές του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Το ποσοστό της δέσμης που τελικά διαπερνά το δείγμα συγκεντρώνεται και εστιάζεται με τη βοήθεια των μαγνητικών φακών σε μια οθόνη φθορισμού. Υλικά με διαφορετική ηλεκτρονιακή πυκνότητα ή με διαφορετικό πάχος, κατά τη μέτρησή τους με την τεχνική ΤΕΜ, θα σκεδάζουν τη δέσμη ηλεκτρονίων σε διαφορετικό ποσοστό. Το διαφορετικό αυτό ποσοστό σκέδασης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ειδώλου με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές.

Οι μετρήσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, απαιτούν προετοιμασία του δείγματος, αρκετά επίπονη και χρονοβόρα. Το προς εξέταση δείγμα θα πρέπει να έχει πάχος της τάξης των 100 nm και μικρότερο και η επιφάνεια παρατήρησης πρέπει να είναι πολύ μικρή. Για την προετοιμασία του δείγματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο τεχνικές: α) η τεχνική του εκμαγείου και β) η δημιουργία λεπτού φύλλου του δοκιμίου με ηλεκτρολυτική λείανση ή βομβαρδισμό ιόντων.

B5.9 Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Το Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy) δουλεύει στηριζόμενο στη σάρωση που εκτελεί μια λεπτή κεραμική ή από ημιαγώγιμο υλικό ακίδα, πάνω από μια επιφάνεια, κατά τον ίδιο περίπου τρόπο που η βελόνα ενός πικάπ σαρώνει τα αυλάκια ενός δίσκου βινυλίου. Η αιχμή της ακίδας τοποθετείται στην άκρη ενός μοχλοβραχίονα που μπορεί να ταλαντεύεται ενώ είναι στερεωμένος στο άλλο άκρο (Σχήμα B5.6). Καθώς η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει, ο μοχλοβραχίονας αυτός αποκλίνει. Η σχετική κίνηση του δείγματος ως προς την ακίδα, στο

60 Μέρος Β Τεχνικές χαρακτηρισμού

επίπεδο xy αλλά και στον κατακόρυφο άξονα, ελέγχεται μέσω ενός σαρωτή πιεζοκρυστάλλου. Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια δέσμη λέιζερ η οποία ανακλάται σε αμβλεία γωνία από το άκρο του μοχλοβραχίονα που ταλαντώνεται. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μας δίνει την ανάλυση της επιφάνειας σε όρη και κοιλάδες που περιέχει αυτή. Μας δίνει δηλαδή τη μορφολογία της επιφάνειας.



Σχήμα B5.6: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης AFM.

Το AFM μπορεί να δουλέψει με την ακίδα σε επαφή με το δείγμα (contact mode), είτε με την ακίδα να χτυπά ελαφρά την επιφάνεια (tapping mode). Τότε καταγράφονται οι μεταβολές που παρατηρούνται ως προς τη σκληρότητα της επιφάνειας ή ως προς την τάση προσκόλλησης της ακίδας στην επιφάνεια. Με τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, πετυχαίνουμε διακριτική ικανότητα επί της επιφανείας από Angrstroms μέχρι μερικά μικρά του μέτρου. Η ακτίνα της ακίδας είναι της τάξης των 20 nm. Η δύναμη που ασκείται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας είναι της τάξης των 10⁻¹¹ έως 10⁻⁶ N.

ΜΕΡΟΣ Γ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

Г1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ - ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Γ1.1 Χημικά αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς ο χημικός τους τύπος και η εταιρία προέλευσής τους παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα Γ1.1.

Πίνακας Γ1.1. Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των		
πειραμάτων και των μετρήσεων.		
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ		
G	Γραφίτης , καθαρότητας 98+% από την	
Graphite	Fluka (50870).	
C ₆₀	Φουλερένια καθαρότητας 98+% από	
Fullerene	την Sigma-Aldrich (483036).	
KClO ₃	Χλωρικό κάλιο , καθαρότητας 98+%	
Potassium chlorate	από την Fluka (13,190-3).	
H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	(3-αμινο-προπυλο) τριαιθοξείδιο του	
(3-aminopropyl)triethoxysilane	πυριτίου καθαρότητας ≥98% από την	
(APTEOS)	Aldrich (440140).	
(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	[3-(2-αμινοαιθυλαμινο)προπυλο]	
[3-(2-aminotheylamino)propyl]-	τριμεθοξείδιο του πυριτίου	
trimethoxysilane (EDATMOS)	καθαρότητας ≥80% από την Aldrich	
	(440302).	
FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Τετραένυδρος διχλωριούχος σίδηρος,	
Iron (II) Chloride tetrahydrate	καθαρότητας 98% από την Aldrich	
	(380024).	
$CuCl_2 \cdot 2 H_2O$	Διένυδρος διχλωριούχος χαλκός,	
Copper (II) Chloride dihydrate	καθαρότητας 99+% από την Aldrich	
	(30,748-3).	
Aluminum Chlorida havahudrata	Εξαενυσρο χλωριουχο αργιλιο,	
Aluminum Chloride nexunyarate	(23 707-8)	
NaOH	Υδοοξείδιο του νατοίου , καθαρότητας	
Sodium hydroxide	99% από την Reiden deHaen(30620).	
C ₁₀ H ₁₅ NH ₂	Αδαμαντυλαμίνη, καθαρότητας 97%	
1-adamantylamine	από την Aldrich (13,857-6).	
C ₄ H ₅ NH ₂	Ανιλίνη, καθαρότητας 99.5% από την	
Aniline	Aldrich (242284).	
C ₁₀ H ₇ NH ₂	Αμινοναφθαλένιο , καθαρότητας ≥99%	
1-naphthylamine	από την Aldrich (N9005).	

64 | Μέρος Γ | Χημικά αντιδραστήρια-Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

C ₁₄ H ₉ NH ₂	Αμινοανθρακένιο , καθαρότητας 96%
2-aminoanthracen	$\alpha \pi \sigma \tau \eta v$ Aldrich (A3,880-0).
L ₁₆ H ₉ NH ₂ 1-aminopyrene	Aμινοπορενίο, καθαροτητάς 97% απο την Aldrich (A77903).
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₈ NH ₂	Ολεϊλαμίνη, καθαρότητας 70% από την
Oleylamine	Aldrich (07805).
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	Δωδεκυλαμίνη , καθαρότητας 98+%
1-Dodecylamine (DODA)	από την Aldrich (13,190-3).
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₂ NH ₂	Οκταδεκυλαμίνη , καθαρότητας ≥99%
Octadecylamine (ODA)	από την Aldrich (74750).
CH ₃ CH ₂ NH ₂	Αιθυλαμίνη , καθαρότητας 97% από την
Ethylamine	Aldrich (301264).
H ₂ N(CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	Αμινοεντεκανοϊκό οξύ, καθαρότητας
11-Aminoundecanoic acid	99% από την Aldrich (A8,260-5).
H ₂ N(CH ₂) ₄ CO ₂ H	Αμινοβαλερικό οξύ , καθαρότητας 97%
5-Aminovaleric acid	από την Aldrich (B24788).
(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	Τρις(υδροξυμεθυλο)αμινομεθάνιο,
Tris(hydroxymethyl)aminomethane	καθαρότητας 99.8+% από την Aldrich
(TRIS)	(25,285-9).
NH ₂ (CH ₂) ₂ SH	Κυστεαμίνη , καθαρότητας ≥98% από
Cysteamine	την Aldrich (30070).
HO ₂ CCH(NH ₂)CH ₂ OH	Σερίνη , καθαρότητας ≥99% από την
L-Sernine	Merck $(1.07/69)$.
Hexamethyldiamine	99% από την Aldrich (H11696).
CS ₂	Διθειάνθρακας , καθαρότητας 99.5%
Carbon disulfide	από την Merck (1.02211.1000).
KBr	Βρωμιούχο κάλλιο , για
Potassium bromide	φασματοσκοπία υπερύθρου, από την
	Merck (104907).
ΔΙΑΛΥΤΕΣ	
CH ₃ CH ₂ OH	Αιθανόλη , καθαρότητας 70% από την
Ethanol	appliChem (A0565) και 99% από την
	Sigma Aldrich (24194).
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Προπανόλη, καθαρότητας 99.5% από
1-propanol	την Carlo Erba (415102).
(C ₂ H ₅) ₂ O	Διαιθυλαιθέρας , καθαρότητας 99.7%
Diethylether	από την Lab scan (C2511E).
CH ₃ CN	Ακετονιτρίλιο , καθαρότητας 99.9%
Acetonitrile	από την Merck (1.00030.2500)
C ₆ H ₅ CH ₃	Τολουόλιο, καθαρότητας 99.5% από
Toluene	την Reiden deHaen (34866).

Μέρος Γ 65 Πειραματικό

H ₂ O	Απεσταγμένο νερό
OEEA	
HNO ₃	Νιτρικό οξύ , συγκέντρωσης 65% από
Nitric acid and Fuming Nitric acid	την Reiden deHaen (30709) και
	Ατμίζον Νιτρικό οξύ, συγκέντρωσης
	100% από την Fluka(78005)
H ₂ SO ₄	Θειικό οξύ, συγκέντρωσης 95-97% από
Sulfuric acid	την Merck (1.00731).

Γ1.2 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

Στο Σχήμα Γ1.1 φαίνεται η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου⁸¹ (GO)



Σχήμα Γ1.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου

Πιο αναλυτικά, σε μία σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10 g γραφίτη, 200 mL HNO₃ 65% κ.β. και 400 mL πυκνό H_2SO_4 95-97% κ.β., ακολούθησε ανάδευση για 30 λεπτά με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στους 0 °C (χρησιμοποιήθηκε

66 Μέρος Γ

Χημικά αντιδραστήρια-Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

λουτρό που περιέχει πάγο). Στη συνέχεια προστέθηκαν σε πολύ μικρές δόσεις 200 g KClO₄ και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση για 18 ώρες.

Έπειτα, το μίγμα αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό και το στερεό συλλέχθηκε με φυγοκέντριση, εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές μέχρι το pH να φτάσει στη τιμή 6-7. Τέλος, το στερεό (οξείδιο του γραφενίου, **GO**) απλώνεται σε γυαλί και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Γ2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΟΥΣΚΥΒΟΥΣ

Γ2.1 Σύνθεση οργανοπυριτικών κυβικών δομών

Η σύνθεση των οργανοπυριτικών κύβων λαμβάνει χώρα με ελεγχόμενη υδρολυτική πολυσυμπύκνωση ενός σιλανίου σε μικτό διαλύτη¹⁶³. Τα σιλάνια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής: το 3-αμινοπροπυλ-τριαιθοξυσιλάνιο (APTEOS), H₂N(CH₃)Si(OC₂H₅)₃ και το 3-(2-αμινοαιθυλαμινο)-προπυλ-τριμεθοξυσιλάνιο (EDAPTMOS), H₂N(CH₃)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃.

Για την παρασκευή 100 mL διαλύματος συγκέντρωσης 0.45 M διαλύθηκαν 10.5 mL APTEOS ή 9.7 mL EDAPTMOS σε μικτό διαλύτη αιθανόλη/νερό με αναλογία όγκων 14/1. Οι κυβικές οργανοπυριτικές δομές που παρασκευάστηκαν συμβολίζονται ως **Si-Cube-APTEOS** και **Si-Cube-EDAPTMOS** αντίστοιχα και παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ2.1



Σχήμα Γ2.1: Δομές των οργανοπυριτικών κύβων με ΑΡΤΕΟS (αριστερά) και ΕDAPTMOS (δεξιά)

Γ2.2 Ένθεση οργανοπυριτικών κύβων APTEOS σε οξείδιο του γραφενίου

Σε ένα ποτήρι ζέσεως διασπαρθήκαν 200 mg GO σε 100 mL απεσταγμένο νερό και το μίγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες του διαλύματος των οργανοπυριτικών κύβων **Si-Cube-APTEOS** (0.45 M) έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας φόρτωσης σε οργανοπυριτικούς 68 Μέρος Γ

Σύνθεση υποστυλωμένου γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους

κύβους στην τελική δομή των παραχθέντων υλικών. Αναλυτικότερα προστέθηκαν οι εξής ποσότητες: 0.5, 1.0, 2.5, 4.5, 6.0, 9.0, 15.7 και 18.0 mmol πυριτικών κύβων και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα.

Ακολούθησε φυγοκέντριση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του διαλύματος των οργανοπυριτικών κύβων και τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν συμβολίζονται ως **PILG**_x όπου x ο αριθμός των mmol του Si-Cube-APTEOS που έχει προστεθεί.

Τα τελικά νανοπορώδη υλικά λαμβάνονται μετά από την έψηση του δείγματος στους 370 °C για 2 ώρες στον αέρα, με ρυθμό θέρμανσης 1°C/λεπτό. Η θέρμανση αυτή πραγματοποιείται για την απομάκρυνση του οργανικού μέρους των οργανοπυριτικών κύβων με σκοπό την δημιουργία μιας σταθερότερης δομής. Τα τελικά υλικά θα συμβολίζονται ως **PILG_x-370.** Στο Σχήμα Γ2.2 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση των σταδίων σύνθεσης των τελικών υλικών η οποία περιλαμβάνει φωτογραφίες των αιωρημάτων τόσο του αρχικού όσο και του εντεθειμένου GO, καθώς και του τελικού προϊόντος μετά την έψηση. Από τις εικόνες φαίνεται ότι η προσθήκη των οργανοπυριτικών κύβων προκαλεί μια συσσωμάτωση/ καθίζηση (flocculation) του αιωρήματος του GO ενδεικτικό της ένθεσης του Si-Cube-APTEOS στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα Γ2.2: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των υλικών.

Γ2.3 Δημιουργία σύμπλοκων οργανοπυριτικών κύβων EDATMOS

Σε 20 mL διαλύματος **Si-Cube-EDAPTMOS** (9 mmol) προστέθηκαν 30 mL υδατικού διαλύματος 0.1 M FeCl₂ ή CuCl₂ (3 mmol) και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση. Το χρώμα του χλωριούχου δισθενούς σιδήρου μετά την πάροδο κάποιων λεπτών άλλαξε από ανοιχτό πορτοκαλί σε σκούρο πράσινο, ενδεικτικό της συμπλοκοποίησης των δισθενών ιόντων σιδήρου με τις αμινο-λειτουργικές ομάδες των μορίων των οργανοπυριτικών κύβων ενώ το διάλυμα του χλωριούχου χαλκού από γαλάζιο έγινε σκούρο μωβ (Σχήμα Γ2.3). Τα παραγόμενα σύμπλοκα συστήματα **Si-Cube-Fe-EDAPTMOS** και **Si-Cube-Cu-EDAPTMOS** χρησιμοποιήθηκαν αμέσως μετά τον σχηματισμό τους για να αποφευχθεί η οξείδωση των δισθενών ιόντων του σιδήρου και του χαλκού με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα Γ2.3: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την δημιουργία συμπλόκων οργανοπυριτικών κύβων EDAPTMOS με κατιόντα σιδήρου ή χαλκού.

Γ2.4 Ένθεση συμπλόκων οργανοπυριτικών κύβων EDATMOS στο οξείδιο του γραφενίου

Αρχικά, 200 mg GO διασπάρθηκαν σε 100 mL απεσταγμένο νερό και το μίγμα αναδεύτηκε για 24 ώρες, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια προστέθηκαν 10 mL διαλύματος **Si-Cube-Fe-EDAPTMOS** ή **Si-** **Cube-Cu-EDAPTMOS** και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα (Σχήμα Γ2.4).

Ακολούθησε φυγοκέντριση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του διαλύματος των οργανοπυριτικών κύβων και ξήρανση του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγμα που παρασκευάστηκαν συμβολίζεται ως **PILGED-Fe** και **PILGED-Cu**.

Για λόγου σύγκρισης παρασκευάστηκε άλλο ένα προϊόν το οποίο προήλθε από την ένθεση του Si-Cube-EDAPTMOS σε GO ακλουθώντας την ίδια ακριβώς πειραματική πορεία. (δείγμα **PILGED**).



Σχήμα Γ2.4: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση εντεθειμένων οξειδίων του γραφενίου με σύμπλοκα συστήματα οργανοπυριτικών κύβων EDAPTMOS με κατιόντα σιδήρου ή χαλκού.

Γ2.5 Πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ροφητική ικανότητας σε υδρογόνο

Το *f*-PcT σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ρόφησης υδρογόνου σε χαμηλές (0-0.1 MPa) και υψηλές (έως 8MPa) πιέσεις περιγράφτηκε αναλυτικά η συνδεσμολογία και η λειτουργία του πρόσφατα¹⁶⁴, διατέθηκε από το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου της Calabria στην Ιταλία και παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα Γ2.5. Πριν από κάθε μέτρηση το δείγμα απαερώθηκε στους 473 K σε υπερυψηλό κενό (10-6 bar) για τουλάχιστον 12 ώρες.



Σχήμα Γ2.5: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος f-TcP

Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και ένα αυτοματοποιημένο σύστημα Hy-Energy PCTPro-2000 της εταιρείας SETARAM μια απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της παρουσιάζεται στο σχήμα Γ2.6 και διατέθηκε από το Ινστιτούτο Φυσικοχημέιας του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος». Πριν από κάθε μέτρηση το δείγμα απαερώθηκε στους 200° C σε υπερυψηλό κενό για τουλάχιστον 24 ώρες



Σχήμα Γ2.6: Σχηματική αναπαράσταση του αυτοματοποιημένου συστήματος SETARAM

Σύνθεση υποστυλωμένου γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους

Γ2.6 Πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ροφητικής ικανότητας σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο

Για κάποια επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου σε θερμοκρασία δωματίου και πιέσεις μέχρι 45 bar σε σταθμικό σύστημα μαγνητικής σύζευξης (Rubotherm, Magnetic Suspension Balance), η απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση του οποίου παρουσιάζεται στο σχήμα Γ2.7 (Ινστιτούτο Φυσικοχημέιας του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος»). Πριν από κάθε μέτρηση (α) το δείγμα υποβαλλόταν σε απαέρωση με θέρμανση στους 120 °C υπό υψηλό κενό για τουλάχιστον 20 ώρες και (β) γινόταν «τυφλό» πείραμα με χρήση αέριου ηλίου για την ογκομέτρηση του συστήματος και πιέσεις μέχρι 100 bar.



Σχήμα Γ2.6: (α) Διάταξη σταθμικού συστήματος μαγνητικής σύζευξης, (β) Σύστημα δειγματοφορέα, σταθμικού συστήματος μαγνητικής σύζευξης.

Γ3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΠΟΛΥΟΞΟΚΑΤΙΟΝΤΑ ΑΡΓΙΛΙΟΥ

Γ3.1 Σύνθεση διαλύματος υποστύλωσης ¹⁶⁵

Σε 600 mL διαλύματος AlCl₃ 0.2M προστέθηκαν στάγδην 1440 mL διαλύματος NaOH 0.2M κάτω υπό έντονη ανάδευση και σε θερμοκρασία 80°C. Η προσθήκη απαιτεί περίπου 6 ώρες και μετά το πέρας της διαδικασίας το διάλυμα αφέθηκε προς γήρανση περίπου 16 ώρες υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια το pH ρυθμίστηκε μεταξύ του 3.6 και 4 με την προσθήκη διαλύματος NaOH 0.2M. Το διάλυμα που παρασκευάστηκε είναι γνωστό και ως Al₁₃ Keggin ion με γενικό μοριακό τύπο [Al₁₃O₄(OH)₂₄+x (H₂O)_{12-x}]^{(7-x)+}η δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα Γ3.1 και φυλλάσεται σε κλειστό γυάλινο δοχείο, όπου και διατηρείται για περίοδο ενός έτους χωρίς να παρατηρούνται διαφορές στα δομικά του χαρακτηριστικά και στις ιδιότητες του.



Σχήμα Γ3.1: Δομή του Al₁₃ Keggin ion η οποία αποτελείτε από ένα κεντρικό τετράεδρο AlO₄ το οποίο περιβάλλεται από 12 οκταεδρα AlO₆.

Γ3.2 Ένθεση πολυοξοκατιόντων Al₁₃ στο οξείδιο του γραφενίου και δημιουργία υποστυλωμένου γραφενίου

Σε ένα ποτήρι ζέσεως διασπαρθήκαν 500 mg GO σε 150 mL απεσταγμένο νερό και το αιώρημα αναδεύτηκε για 24 ώρες, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια προστέθηκαν 330 mL διαλύματος Al₁₃

74 Μέρος Γ Σύνθεση υποστυλωμένου γραφενίου με πολυοξοκαντιόντα

Keggin ion και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα (Σχήμα Γ3.2).

Ακολούθησε φυγοκέντριση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του διαλύματος Al₁₃ και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, το δείγμα θερμάνθηκε στους 200 °C και 370 °C για 2 ώρες στον αέρα, με ρυθμό θέρμανσης 1°C/λεπτό. Το παραγόμενα υλικά συμβολίζονται ως **PILGOK** για το δείγμα πριν την έψηση και **PILGOK-200** και **PILGOK-370** για τα δείγματα μετά την έψηση στους 200 °C και 370 °C αντίστοιχα.



Σχήμα Γ3.2: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου ένθεσης του Keggin ion στον ενδοστρωματικό χώρο του GO και της δημιουργίας υποστυλωμένου γραφενίου.

Γ4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΑΔΑΜΑΝΤΥΛΑΜΙΝΗΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΛΩΡΟΦΑΙΝΟΛΩΝ-ΚΥΤΤΑΡΟΚΑΛΙΕΡΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Γ4.1 Σύνθεση υβριδικών υλικών

Σε ποτήρι ζέσεως διασπάρθηκαν 200 mg GO σε 100 mL απεσταγμένο νερό και αφέθηκαν για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα αδαμαντυλαμίνης ADMA (900 mg ADMA σε 100 mL H₂O) και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα.(Σχήμα Γ4.1)

Ακολούθησε φυγοκέντριση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια της αδαμαντυλαμίνης που δεν αντέδρασε (εντέθηκε) και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **GO/ADMA**.



Σχήμα Γ4.1: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου ένθεσης των μορίων της ADMA στον ενδοστρωματικό χώρο του GO και φωτογραφίες του αιωρήματος του GO πριν και μετά την ένθεση.

Γ4.2 Μετρήσεις προσρόφησης των οργανικών ρυπαντών

Οι οργανικοί ρυπαντές που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη ήταν τρεις διαφορετικοί τύποι χλωλοφαινολών: 2,4-διχλωροφαινόλη (**DCP**), 2,4,6τριχλωροφαινόλη (**TCP**) και πενταχλωροφαινόλη (**PCP**). Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 0.8 mM για κάθε χλωροφαινόλη σε μικτό διαλύτη μεθανόλης/νερού 70:30 κ.ό. (stock solution), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή αραιότερων διαλυμάτων που απαιτούνται για την μελέτη προσρόφησης των φαινολών.

Στην συνέχεια, 10 mg GO/ADMA διασπάρθηκαν σε νερό για 20 ώρες και προστέθηκε μεθανόλη ώστε η αναλογία νερού/μεθανόλης να είναι 30:70 (κ.ό.), επί του συνολικού όγκου του διαλύματος. Έπειτα, προστέθηκε διάλυμα χλωροφαινόλης σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 7 ως 100 μM και ρυθμίστηκε το pH με την χρήση NaOH σε 5.3 για DCP και TCP, και σε 4.5 για PCP. Οι τιμές του pH επιλέχτηκαν με κριτήριο την τιμή pK_a για κάθε χλωροφαινόλη (pK_a-*DCP*=6.79, pK_a-*TCP*=6.23 και pK_a-*PCP*=4.7), έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι στο τελικό διάλυμα θα υπάρχουν σε πρωτονιωμένη μορφή.¹⁶⁶

Προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι η προσρόφηση ολοκληρώνεται μέσα σε 90 λεπτά. Για τον λόγο αυτό οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μετά από αντίδραση 2 ωρών ώστε να έχει επιτευχθεί σίγουρα η ισορροπία. Τέλος, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν και το υπερκείμενο χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις με φασματοσκοπία UV-Vis ώστε να διαπιστωθεί η προσρόφηση των χλωροφαινολών, οι οποίες έχουν χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης. (λεπτομέρειες στην παράγραφο Δ4).

Γ4.3 Κυτταρικές σειρές και κυτταροκαλλιέργεια

Οι κυτταρικές σειρές που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη ήταν οι εξής: λειομυοσαρκωματικά κύτταρα επίμυος Wistar έπειτα από χημική καρκινογένεση (LMS), Καρκινικά κύτταρα ανθρώπινου αδενοκαρκινώματος πνεύμονα (A549) και Φυσιολογικό στέλεχος ανθρώπινων εμβρυϊκών ινοβλαστών πνεύμονα (MRC-5) Τα κύτταρα LMS, A549 και MRC-5 καλλιεργήθηκαν σε θρεπτικό υλικό DMEM (Dulbecco's Modified Eagles Medium) εμπλουτισμένο με 10% εμβρυϊκό ορό βοοειδούς (Fetal Bovine Serum) (FBS), 100 IU/mL πενικιλίνη, 100 μg/mL στρεπτομυκίνη και 1.4 mM L-γλουταμίνη στους 37°C με 5% CO₂. Όλα τα υλικά κυτταροκαλλιέργειας ήταν από τη Costar και PAA.

Γ4.4 Υπολογισμός αναστολής του κυτταρικού πολλαπλασιασμού με τη χρήση MTT*

Πραγματοποιήθηκε σπορά 3.000 LMS και A549 κυττάρων και 7.000 MRC-5 κύτταρα, σε πολυτρυβλία 96x και προστέθηκε DMEM σε κάθε φρεάτιο έτσι ώστε ο τελικός όγκος να είναι 200 μL. Τα πολυτρυβλία αφέθηκαν σε επωαστή 37 °C, 5% CO₂ για 24 ώρες και στη συνέχεια προστέθηκαν τα υλικά (ADMA, GO και GO/ADMA) σε διάφορες ποσότητες (1 ως 850 μg/mL). Σε κάθε πολυτρυβλίο υπήρχαν και τα φρεάτια που αντιστοιχούσαν στην ομάδα ελέγχου (control) του κάθε πειράματος (διαλύτης). Μετά το πέρας 48 ωρών σε κάθε φρεάτιο προστέθηκαν 50 μL MTT (3-(4.5-dimethylthiazol-2-yl)-2.5-diphenyltetrazolium bromide) (3 mg / mL) και τα πολυτρυβλία επωάστηκαν για επιπλέον 3 ώρες. Μετά το πέρας των τριών ωρών αναρροφήθηκε το υπερκείμενο από το κάθε φρεάτιο, με προσοχή να μην αποκολληθεί το κυτταρικό ίζημα (μπλε-μωβ χρώμα), και στη συνέχεια προστέθηκαν 200 μL διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO). Με τη βοήθεια μιας πολυπιπέτας 8 καναλιών πραγματοποιήθηκε ήπια ανάδευση για να διαλυθεί το κυτταρικό ίζημα στο DMSO. Τέλος, τα πολυτρυβλία τοποθετήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο, και η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε μήκος κύματος 540 αφαιρώντας την τιμή σε μήκος κύματος 690 (background). Η αναστολή του κυτταρικού πολλαπλασιασμού των κυττάρων στα φρεάτια πειράματος εκφράστηκε σε ποσοστό επί τοις εκατό σε σχέση με τα φρεάτια ελέγχου (control). Με τα πειράματα αυτά προσδιορίστηκε η συγκέντρωση της ουσίας στην οποία είχαμε 50% θάνατο των κυττάρων (ΙC50). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

78 Μέρος Γ

Σύνθεση υβριδικών υλικών γραφενίου με αδαμαντυλαμίνη

* Η μέθοδος MTT (MTT colorimetric assay) περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Mosmann το 1983¹⁶⁷ και βασίζεται στην μετατροπή των αλάτων τετραζολίου σε μη διαλυτά παράγωγα φορμαζάνης. Το κίτρινου χρώματος άλας τετραζολίου, MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide οξειδώνεται από τις αφυδρογονάσες των μιτοχονδρίων των ζωντανών κυττάρων και παράγονται πορφυρού χρώματος κρύσταλλοι φορμαζάνης, οι οποίοι συσσωρεύονται στα μιτοχόνδρια του κυττάρου. Η οξείδωση του MTT πραγματοποιείται μόνο όταν τα μιτοχονδριακά ένζυμα είναι μεταβολικώς ενεργά και συνεπώς η παραγωγή κρυστάλλων φορμαζάνης είναι απευθείας ανάλογη του αριθμού βιώσιμων κυττάρων.

Γ5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΟΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΩΝ

Για την παρασκευή των υβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες οργανικές ενώσεις (Πίνακας Γ.2), οι οποίες διαθέτουν τουλάχιστον μια πρωτοταγή αμινομάδα αλλά, διαφέρουν τόσο ως προς το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας αλλά και ως προς τον αριθμό και το είδος των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν Το σύνολο σχεδόν των ενώσεων είναι εμπορικά διαθέσιμες εκτός από το εξαμεθυλένο διθειοκαρβαμίδιο (DTC) το οποίο συντέθηκε (η πορεία σύνθεσης του περιγράφεται παρακάτω)

Πίνακας Γ.2: Συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των οργανοτροποποιημένων γραφενίων



Γ5.1 Σύνθεση εξαμεθυλάμινο διθειοκαρβαμίδιο (DTC)¹⁶⁸

Αρχικά, 1g διθειάνθρακα διαλύθηκε σε 5 mL προπανόλης και προστέθηκε πολύ αργά σε διάλυμα που περιείχε 2g εξαμεθυλενοδιαμίνης σε 20 mL προπανόλης υπό συνεχή ανάδευση. Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 0-4°C χρησιμοποιώντας υδατόλουτρο με πάγο. Το λευκό στερεό που σχηματίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε αρκετές φορές με διαιθυλαιθέρα. Το δείγμα (DTC) ξηράνθηκε υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Γ5.2 Ένθεση οργανικών ενώσεων σε οξείδιο του γραφενίου

Σε ποτήρι ζέσεως διασπάρθηκαν 200 mg GO σε 100 mL απεσταγμένο νερό και αφέθηκαν για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια προστέθηκε αργά το διάλυμα της οργανικής ένωσης^{1*}. Η κατά βάρος αναλογία GO:Oργανική ένωση πρέπει να είναι 1:3, δηλαδή 600 mg οργανικής ένωσης διαλυμένα σε 100 mL διαλύτη αναμίχθηκαν με το υδατικό αιώρημα του GO και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα.

Ακολούθησε φυγοκέντριση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό (εκτός από τις Oleyl και DODA όπου οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν με αιθανόλη 70%) ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια των οργανικών ενώσεων που δεν αντέδρασαν και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν συμβολίζονται ως GO/X όπου X: Oleyl (Ολεϋλαμίνη), DODA (Δωδεκυλαμίνη), HEX (Εξαμεθυλενοδιαμίνη), DTC (Εξαμεθυλενοαμινο διθειοκαρβαμίδιο), AA (Αμινοεντεκανοϊκό οξύ), VAL (Αμινοβαλερικό οξύ), CYST (Κυστεαμίνη), SER (Σερίνη) και TRIS (Τρις(υδροξυμεθυλο)αμινομεθάνιο).

Γ5.3 Ακινητοποίηση ενζύμου σε οργανοτροποποιημένα γραφένια με φυσική προσρόφηση

Στην συνέχεια ορισμένα από τα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν και πιο συγκεκριμένα τα GO/AA, GO/HEX και GO/DODA καθώς και το αρχικό GO,

^{1*}Για τις ολεϋλαμίνη και δωδεκυλαμίνη χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης η αιθανόλη. Για όλες τις υπόλοιπες οργανικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό ενώ για τις DTC και αμινοεντεκανοϊκό οξύ για να επιτευχθεί η μέγιστη διαλυτότητα αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 50°C

χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς ακινητοποίησης ενός σημαντικού οξειδοαναγωγικού ενζύμου του κυτοχρώματος C.

Οι χημικές ουσίες και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: κυτόχρωμαc (Cyt-c) από καρδιά αλόγου (equine heart), Γουαϊακόλη (Guaiacol), 2,2-δις αζίνο-3-αιθυλοβενζο-θειαζολινη-6-σουλφονικό οξύ (ABTS, $C_{18}H_{18}N_4O_6S_4$), ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων (buffer, C=50 mM, pH=7), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) και αντιδραστήριο Bradford.

• Μη-ομοιοπολική ακινητοποίηση ενζύμου

Το πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξής: 3mg νανοϋλικό (οργανο-γραφενίου) τοποθετήθηκαν μαζί με 5.4 mL ρυθμιστικού (50 mM, pH 7) και αφέθηκαν για μισή ώρα σε λουτρό υπερήχων, προκειμένου να διασπαρθούν καλά. Στην συνέχεια προστέθηκε 1 mL ρυθμιστικό και 3 mg ενζύμου σε κάθε δείγμα και επωάστηκαν για μια ώρα στους 30 °C υπό ανάδευση. Έπειτα, αφέθηκαν όλη τη νύχτα στους 4 °C. Τέλος, τα δείγματα συλλέχθηκαν με φυγοκέντρηση, εκπλύθηκαν με 1 mL ρυθμιστικό και αφέθηκαν για ξηράνση στους 4°C. Η ποσότητα της ακινητοποιημένης πρωτεΐνης υπολογίστηκε με τη μέθοδο Bradford².

• Μελέτη σταθερότητας παρουσία νανοϋλικών

Σε ένα φιαλίδιο τοποθετήθηκαν 1395 μL ρυθμιστικού (buffer), 75 μL νανοϋλικό, 15 μL κυτόχρωμα-c και 15 μL γουαϊακόλη. Για την κάθε μέτρηση, χρησιμοποιήθηκαν 200 μL διαλύματος και 2 μL H₂O₂, ενώ κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων το διάλυμα επωάστηκε στους 40°C. Οι μετρήσεις σταθερότητας διενεργήθηκαν στους εξής χρόνους: 0h, 10min, 30min, 2h και 24h. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα τρία νανοϋλικά καθώς και για το αρχικό

² Η μέτρηση Bradford μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το ποσοστό του ενζύμου που έχει ακινητοποιηθεί πάνω στα νανοϋλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ιδιότητα της χρωστικής Coomassie Brilliant Blue G-250 να αλλάζει χρώμα όταν αλληλεπιδρά με ένζυμα σε όξινο περιβάλλον. Η ελεύθερη χρωστική έχει χρώμα καστανό και απορροφά στα 465 nm, ενώ το σύμπλοκο ένζυμο-χρωστική είναι γαλάζιο και απορροφά στα 595 nm

GO. Χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο τύπου elisa plate reader και η φωτομέτρηση έγινε στα 450 nm

• Μελέτη σταθερότητας παρουσία ακινητοποιημένου κυτοχρώματος

Σε ένα φιαλίδιο τοποθετήθηκαν 950 μL ρυθμιστικό (buffer), 50 μL ακινητοποιημένο ένζυμο και 15 μL γουαϊακόλη. Για την κάθε μέτρηση, χρησιμοποιήθηκαν 200 μL διαλύματος και 2 μL H₂O₂, ενώ κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων το διάλυμα επωάστηκε στους 40°C. Οι μετρήσεις σταθερότητας διενεργήθηκαν στους εξής χρόνους: 0h, 10min, 30min, 2h και 24h. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα τρία νανοϋλικά. Χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο τύπου elisa plate reader και η φωτομέτρηση έγινε στα 450 nm.

Επίδρασης της συγκέντρωσης των νανοϋλικών στη δραστικότητα του ενζύμου

Για την μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των νανοϋλικών στη δραστικότητα του ενζύμου (κυτόχρωμα c), πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις οξείδωσης του ABTS. Σε κάθε μικροπηγαδάκι συνολικού όγκου 200 μL, τοποθετήθηκαν το ρυθμιστικό (buffer), το νανοϋλικό, 2 μL H₂O₂, 4 μL ABTS και 2 μL κυτόχρωμα c (η αντίδραση ξεκινά με την προσθήκη του κυτοχρώματος). Οι μετρήσεις έγιναν για τις εξής συγκεντρώσεις: 0, 5, 10, 15, 20 και 25 μg/μL. Έγινε λήψη τιμών απορρόφησης κάθε 30 δευτερόλεπτα και για συνολική διάρκεια 5 λεπτών. Χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο τύπου elisa plate reader και η φωτομέτρηση έγινε στα 405 nm.

Γ6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ

Γ6.1 Σύνθεση Νιτρικού γραφίτη¹⁶⁹

Σε μια σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 4 g γραφίτη και 20 mL ατμίζον νιτρικό οξύ και αναδεύτηκαν για μισή ώρα υπό έντονη ανάδευση. Στην συνέχεια το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία για 90 λεπτά ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμό και να αφαιρεθεί το υπερκείμενο (νιτρικό οξύ). Το ίζημα διασπάρθηκε σε 50 mL ακετονιτρίλιο και αναδεύτηκε για 15 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και δύο εκπλύσεις με ακετονιτρίλιο για την απομάκρυνσή της περίσσειας του νιτρικού οξέος. Τέλος, το ίζημα ξηράνθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό κενό. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζετε ως **GN** (Graphite Nitrate).

Γ6.2 Ένθεση φουλερενίων σε νιτρικό γραφίτη

Σε μία σφαιρική φιάλη διασπάρθηκαν 10 mg GN σε 100 mL τολουόλιο και αφέθηκαν για ανάδευση 5 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του νιτρικού γραφίτη. Έπειτα, 10 mg φουλερενίων C₆₀ διαλύθηκαν σε 100 mL τολουόλιο και προστέθηκαν στάγδην στο διάλυμα του GN. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 5 ημέρες έτσι ώστε τα μόρια του C₆₀ να εντεθούν στον ενδοστρωματικό χώρο του GN (Σχήμα Γ6.1) Ακολούθησε διήθηση, τρεις εκπλύσεις με τολουόλιο και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό κενό. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζετε ως **GN/C₆₀**.



Σχήμα Γ6.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των υλικών

Г7 АЛЛНЛЕПІ
 ДРА С
НАР ОМАТІКО
N AMINON
STO O
E
EIDIO TOY ГРА
ФЕNIOY

Για την μελέτη της αλληλεπίδρασης αρωματικών ενώσεων με το οξείδιο του γραφενίου και τη δημιουργία υβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν τα τέσσερα αρωματικά παράγωγα αμινών, που φαίνονται στον Πίνακα Γ.3 και τα οποία αποτελούνται από ένα έως τέσσερις φαινυλικούς δακτυλίους.



Πίνακας Γ.3: Αρωματικές αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν

Για την σύνθεση των πολυαρωματικών υβριδικών υλικών και κατ'επέκταση τη μελέτη αλληλεπίδρασης των αρωματικών ενώσεων με τις γραφιτικές επιφάνειες του GO, αρχικά διασπάρθηκαν 100 mg GO σε 100 mL απεσταγμένο νερό και αφέθηκαν για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε να επιτευχθεί η αποφυλλοποίησή του. Στην συνέχεια ακολούθησε προσθήκη μερικών σταγόνων αραιού διαλύματος NaOH έτσι ώστε το pH του αιωρήματος να γίνει ελαφρώς βασικό (περίπου 8-9). Αμέσως μετά, προστέθηκε υδατικό διάλυμα από την αρωματική αμίνη έτσι ώστε η κατά βάρος αναλογία GO:αμίνη να είναι 1:3. και αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό ανάδευση για μια μέρα. Να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του αμινοανθρακενίου η ένωση διαλύθηκε σε μίγμα 1:1 (κ ο.) αιθανόλης-ακετόνης.

Ακολούθησε φυγοκέντριση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, δύο εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό (εκτός από το αμινοανθρακένιο όπου οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν με μίγμα αιθανόλης-ακετόνης) ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια των αρωματικών μορίων που δεν αντέδρασε και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα που παρασκευάστηκε συμβολίζονται ως **GO/X** όπου X: **A** (Ανιλίνη), **NA** (αμινοναφθαλένιο), **ANA** (αμινοανθρακένιο) και **PA** (αμινοπυρένιο).

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε όξινο pH για τα μόρια της ανιλίνης και του αμινοναφθαλενίου. Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε είναι ίδια με αυτήν που περιγράφτηκε πιο πάνω μόνο που σε αυτήν την περίπτωση προστέθηκαν μερικές σταγόνες αραιού διαλύματος (1M) HCl έτσι ώστε το pH του αιωρήματος του GO να γίνει ελαφρώς όξινο (περίπου 4)

Γ8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ & ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για τη σύνθεση των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εργαστηριακές συσκευές: θερμαινόμενοι αναδευτήρες, φυγόκεντροι, πυριαντήρια Venticell 55, ξηραντήρας, αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1 mg Kern-770, πεχάμετρο GLP 21 της εταιρείας Crison, φούρνος της Nambertherm (max 1280 °C) και σωληνωτός φούρνος της Carbolites (max 1000 °C).

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: περίθλαση ακτίνων-Χ, θερμικές μετρήσεις DTA/TGA, φασματοσκοπίες μέσου υπερύθρου, μ-Raman, φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ, , μετρήσεις προσρόφησηςεκρόφησης N₂, ηλεκτρονικές μικροσκοπίες σάρωσηςης και ατομικής δύναμης, μετρήσεις.

Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλωμένης δέσμης και ακτινοβολία Cu με λ_{Kα}= 1.54 Å. 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 τα οποία βρίσκονται υπό την μορφή σκόνης αλέστηκαν σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη. Τα υπόλοιπα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή λεπτών υμενίων. Για την παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος σε γυάλινο

Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)

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

• Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ με Fourier-transform (FT) φασματόμετρο Perkin-Elmer GX του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 400- 4000 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} . Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ.β.) και σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνεχεία το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (10 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1.5 mm.

• 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 ηλεκτρονιακή 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

88 Μέρος Γ Πειραματικές διατάξεις

μm. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm⁻¹.

• Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Τα φάσματα XPS ελήφθησαν με ένα X-probe Surface Science Instrument SSX-100 του Πανεπιστήμιου του Groningen στην Ολλανδία. Είναι εξοπλισμένο με μία μονοχρωματική πηγή ακτίνων-X Al Ka (hv=1486.6 eV) με γωνία πρόσπτωσης του φωτοηλεκτρονίου ρυθμισμένη στις 37° και εστιακό μέγεθος (spot size) 600 μm. Η πίεση στο φασματόμετρο ρυθμίστηκε στα 3×10⁻¹⁰ mbar. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα πυριτίου στα οποία έχει πραγματοποιηθεί μία λεπτή επίστρωση χρυσού (μέσω εξάχνωσης).

• Φάσματοσκοπία UV-Vis

Για την μέτρηση προσρόφησης των χλωροφαινόλων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Perkin Elmer Lambda-35 UV-Vis [(10mm quartz cells,(200-900nm)] του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Πάτρας (Αγρίνιο).

• Ποροσιμετρία προσρόφησης-εκρόφησης N_2

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N_2) καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) με το ποροσίμετρο Thermo Finnigan Sorptomatic 1990 του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET (Brunauer – Emmett - Teller) χρησιμοποιώντας τα σημεία προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις P/P₀ από 0.01 έως 0.30. Από τα σημεία εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων με την μέθοδο BJH (Barret – Joyner -Halenda). Όλα τα δείγματα, πριν υποβληθούν στις μετρήσεις ειδικής επιφάνειας, απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 120°C για 10 ώρες σε υψηλό κενό (10⁻⁴ mbar).

• Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

Οι εικόνες SEM ελήφθησαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Quanta FEG 400 F7 by FEI Company του Πανεπιστήμιου της Calabria στην Ιταλία. Τα προς μελέτη δείγματα επικαλύφθηκαν με λεπτό υμένιο από αγώγιμο μέταλλο (Au), ώστε να αποφευχθούν τα προβλήματα "φόρτισης" στις εικόνες.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (ΤΕΜ)

Οι εικόνες *TEM* ελήφθησαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης JEM 100CX (JEOL) με νήμα πυρακτώσεως CeB₆ και τάση λειτουργίας 120 kV του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Τα προς μελέτη δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δικτυωτό δειγματοφορέα από άνθρακα (holey carbon grid).

• Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Οι εικόνες *AFM* ελήφθησαν με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης Bruker Multimode Nanoscope 3D του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των εικόνων ήταν αυτή της περιοδικής επαφής (Tapping Mode). Χρησιμοποιήθηκαν ακίδες πυριτίου τύπου TAP300-G συχνότητας <10 nm και σταθερά δύναμης ~20–75 N.m⁻¹. Τα δείγματα που μετρήθηκαν εναποτέθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου (Si-wafers). Για την παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος στο πλακίδιο πυριτίου (~1x1 cm) και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

<u>ΜΕΡΟΣ Δ:</u>

ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Δ1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

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

Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ του γραφίτη (G) και του οξειδίου του γραφενίου (GO) σε γωνίες 2θ=2°-40°, προέκυψαν τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ1.1. Στο διάγραμμα του γραφίτη εμφανίζεται μία οξεία κορυφή σε γωνία 2θ=26.7° που αντιστοιχεί στη 002 ανάκλαση των γραφιτικών δομών. Με βάση το νόμο του Bragg, η 002 ανάκλαση αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση d₀₀₂=3.3 Å και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων¹⁷⁰. Μετά την χημική οξείδωση του γραφίτη προς σχηματισμό του οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται η κύρια ανάκλαση 001, η οποία ήταν απαγορευμένη στην περίπτωση του γραφίτη (εξαιτίας των κανόνων επιλογής), σε γωνία 2θ = 11.9° με απόσταση d₀₀₁ = 7.4 Å. Γνωρίζοντας το πάχος ενός φύλλου από το οξείδιο του γραφίτη (6.1 Å) μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου L= d₀₀₁-6.1 Å= 1.3 Å

94 Μέρος Δ Χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου



Σχήμα Δ1.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Τα δομικά χαρακτηριστικά του γραφίτη (G) κα του οξειδίου του γραφενίου (GO) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR (Σχήμα Δ1.2) Ο γραφίτης δεν απορροφά στο υπέρυθρο και για αυτό το λόγο στο φάσμα του δεν διακρίνεται καμία κορυφή⁹⁴. Στο οξείδιο του γραφενίου εμφανίζονται αρκετές κορυφές οι οποίες προέρχονται από τις δονήσεις των ομάδων οξυγόνου του υλικού ενώ οι δονήσεις του δεσμού C=C εξαιτίας του γραφιτικού πλέγματος εντοπίζεται στα 1630 cm⁻¹. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 3420 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των –C-OH αλλά και του νερού που υπάρχει στο δείγμα υπό μορφή υγρασίας⁹⁴. Οι κορυφές στα 1720 cm⁻¹ και στα 1060 cm⁻¹ προέρχονται από τις δονήσεις έκτασης των δεσμών – C=O και C-O αντίστοιχα, των καρβοξυλομάδων. Οι δονήσεις παραμόρφωσης των υδροξυλίων των ομάδων –C-OH εντοπίζονται στα 1395 cm⁻¹ ¹⁷¹. Τέλος, οι κορυφές στα 815 cm⁻¹ και στα 1215 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών



Σχήμα Δ1.2: Φάσματα υπερύθρου του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Στο σχήμα Δ1.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του αρχικού γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου. Στο φάσμα του γραφίτη εμφανίζεται μια οξεία κορυφή στα 1580 cm⁻¹ (G band) η οποία αντιστοιχεί σε ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ εμφανίζεται μία κορυφή πολύ χαμηλής έντασης στα 1350 cm⁻¹ (D band) η οποία αντιστοιχεί σε άτομα άνθρακα με sp³ υβριδισμό λόγω ατελειών ή της στρέβλωσης του γραφιτικού κρυσταλλικού πλέγματος. Στα 2700 cm⁻² εντοπίζεται η δεύτερη ανάκλαση (2D) της D band. Στο GO η χαρακτηριστική κορυφή που αντιστοιχεί στον sp³ υβριδισμό του άνθρακα (D band) εντοπίζεται στα 1340 cm⁻¹ ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με τον αρχικό γραφίτη, εξαιτίας της οξείδωσης που έχουν υποστεί τα γραφιτικά φύλλα ενώ παρουσιάζει και πολύ μεγαλύτερη ένταση. Η G band εντοπίζεται στο ίδιο μήκος κύματος (1580 cm⁻¹) αλλά σε σχέση με τον αρχικό γραφίτη έχει μικρότερη ένταση και μεγαλύτερο εύρος εξαιτίας της στρέβλωσης και της μείωσης του μεγέθους των γραφιτικών φύλλων. Ο λόγος των εντάσεων της D προς την G κορυφή αποτελεί μέτρο της ποιότητας των γραφιτικών χαρακτηριστικών του και ισούται $I_D/I_G = 0.90.173,174$.

96 Μέρος Δ Χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου



Σχήμα Δ1.3: Φάσματα Raman του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Στην περιοχή 2400-3200 cm⁻¹ εμφανίζονται τέσσερις κορυφές ¹⁷⁵. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ^{176, 177} οι δύο πρώτες στα 2498 cm⁻¹ και 2688 cm⁻¹ αντιστοιχούν στις G* και 2D (ή G'), αντίστοιχα. Η κορυφή στα 2909 cm⁻¹ αναφέρεται ως D+D' ή ως D+G, ενώ η κορυφή στα 3142 cm⁻¹ προσδιορίζεται ως 2D' ή ως G+D'¹⁷⁸⁻¹⁸⁰. Οι κορυφές D+D' και D+G ενεργοποιούνται μόνο σε δείγματα με πολλές ατέλειες, επομένως δεν εμφανίζονται στον αρχικό γραφίτη.¹⁷⁸ Γενικά, η ακριβής θέση των κορυφών αυτών εξαρτάται από την ένταση του λέιζερ που τις ενεργοποιεί. ¹⁷⁶

Στο σχήμα Δ1.4 παρατίθενται τα φάσματα XPS του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου. Αρχικά αναλύθηκε το φάσμα του γραφίτη στην περιοχή C1s το οποίο αποτελείται από τέσσερις κορυφές με ενέργειες δέσμευσης στα 285.0, 286.4, 287.7 και 289.1 eV. Η πρώτη κορυφή στα 285.0 eV αντιπροσωπεύει τους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα του εξαγωνικού πλέγματος και κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό (79%) του συνολικού εμβαδού της κορυφής του άνθρακα με το οξυγόνο το οποίο υπάρχει στο πλέγμα του γραφίτη σε διάφορες ομάδες και έχουν μικρή συνολική συνεισφορά¹⁸¹



Σχήμα Δ1.4: Φάσμα XPS στην περιοχή C1s του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Το φάσμα του οξειδίου του γραφενίου στην περιοχή C1s εμφανίζει μια διπλή κορυφή, η οποία αναλύεται με τέσσερις κορυφές με ενέργειες δέσμευσης στα 285.0, 285.8, 287.2 και 288.2 eV. Η πρώτη κορυφή στα 285.0 eV αντιπροσωπεύει τους δεσμούς C-C και κατέχει το ποσοστό 27.7% της συνολικής επιφάνειας της κορυφής του άνθρακα. Η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης 285.8 eV οφείλεται στους δεσμούς C των υδροξυλομάδων και κατέχει το 15.8% της συνολικού έμβαδού του άνθρακα. Η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης στα 287.2 eV έχει το μεγαλύτερο ποσοστό ίσο με 50.1%, στη συνολική έντασης και οφείλεται στις κετονομάδες (C=O) καθώς και στις επόξυ (– 📥 –) λειτουργικές ομάδες. Τέλος, η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης στα 288.2 eV αντιστοιχεί στις καρβοξυλικές (C(O)O) ομάδες και συνεισφέρει κατά 6.4% στο συνολικό εμβαδό του άνθρακα.^{181, 182}. Από το εμβαδό των κορυφών της συνολικής έντασης τόσο στην περιοχή C1s όσο και στην περιοχή O1s και λαμβάνοντας υπόψη και τον δείκτη ευαισθησίας του οργάνου (sensitivity factor) για κάθε άτομο, υπολογίστηκε το ατομικό ποσοστό του άνθρακα ίσο με 67.0% και του οξυγόνου ίσο με 33.0%.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι εντάσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στους διαφορετικούς δεσμούς του άνθρακα στο GO, μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου εξαιτίας της ασταθούς δομής του. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η % ατομική αναλογία C και O, καθώς και το % ποσοστό που κατέχουν οι διαφορετικές ομάδες οξυγόνου στο GO διαφοροποιούνται ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης που έχει χρησιμοποιηθεί. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις συνοψίζονται στον πίνακα Δ1.1

		% ποσ	% ατομική			
			αναλογία			
	C-C	C-0	C=0	C(0)0	С	0
			С-О-С			
*GO _S (fresh)	27.7	15.8	50.1	6.4	67.0	33.0
GO _S (6 months)	24.3	13.5	48.3	12.3	63.5	36.5
GOs (4 years)	33.8	25.9	28.8	11.5	75.2	24.8
GO _B (fresh)	31.1	37.5	20.7	10.7	69.8	30.2
$GO_{H/O}$ (fresh)	33.8	25.9	28.8	11.5	68.5	31.5

ΠίνακαςΔ1.1: Συνοπτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την φασματοσκοπία XPS

*GO που προέκυψε με την μέθοδο: Staudenmaier (GO_s), Brodie (GO_B) και Hummers/Offeman (GO_{H/O}) αμέσως μετά την σύνθεση (fresh), μετά από 6 μήνες και μετά από 4 χρόνια.
‡ όπως προέκυψε από την προσομοίωση της κορυφής C1s (ποσοστό σε σχέση με το συνολικό εμβαδό της επιφάνειας του άνθρακα

Η θερμική συμπεριφορά του οξειδίου του γραφενίου μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG). Στο Σχήμα Δ1.5 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DTA/TG του αρχικού γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO) στον αέρα.



Σχήμα Δ1.5: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Στον καθαρό γραφίτη παρατηρείται η ύπαρξη μιας μόνο κορυφής στους 750°C που αντιστοιχεί στην εξώθερμη αντίδραση της καύσης του γραφιτικού πλέγματος με την ταυτόχρονη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Η καύση αυτή συνοδεύεται από ~100% απώλεια μάζας του υλικού. Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης για το οξείδιο του γραφενίου παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές στους 230 °C και 500 °C. Η πρώτη οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο αποδίδοντας διοξείδιο του άνθρακα και νερό και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~32% κ.β. Η δεύτερη αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~52% κ.β., ενώ για θερμοκρασίες μέχρι τους 120 °C στην έχουμε μια απώλεια μάζας ~12% κ.β. που αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό^{94, 137}. Επίσης, παρατηρήθηκε το φαινόμενο της εκρηκτικής (explosive deoxygenation)^{183, 184}. αποσύνθεσης του οξυγόνου Αυτό καταγράφεται και στις δύο καμπύλες DTA και TG ως μια θερμική οπισθοδρόμηση στην θερμοκρασιακή περιοχή 475-479° C. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από το είδος και το ποσοστό των ομάδων οξυγόνου που περιέχονται στο GO, τις οξειδωτικές συνθήκες καθώς και τον χρόνο παρασκευής του δείγματος (φρέσκο ή όχι).^{183, 184}

Η ειδική επιφάνεια και τα πορώδη χαρακτηριστικά του οξειδίου του γραφενείου μελετήθηκαν με την χρήση ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 Κ. Στο Σχήμα Δ1.6 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου. Οι ισόθερμες και των δύο υλικών είναι ψευδο-τύπου ΙΙ¹⁸⁵ με σιγμοειδή βρόγχο υστέρησης τύπου Η3 χαρακτηριστικός των φυλλόμορφων δομών (plate-like particles) που εμφανίζουν «σχιστούς» πόρους και υποδεικνύει τον εγκλωβισμό του αζώτου σε περιοχές μέσα στο δείγμα όπου είναι δύσκολο να εκροφηθεί ^{185, 186}. Η ισόθερμος εκρόφησης βρίσκεται πάνω από την ισόθερμο προσροφήσεως λόγω του ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/P_o, από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησή του.. Με άλλα λόγια, οι πόροι θα πληρούνται σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που θα αδειάζουν. Έτσι,σε τιμές σχετικών πιέσεων P/P_o=0.4-0.5 λαμβάνει χώρα το γνωστό φαινόμενο συμπύκνωσης του αζώτου σε τριχοειδείς πόρους.¹⁸⁷



Σχήμα Δ1.6 Ισόθερμος καμπύλη προσρόφησης(•) και εκρόφησης (•)του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Από τη κλίσης της ισόθερμου BET, η οποία παριστάνεται γραφικά από τις τιμές P/[V(P₀-P)] σαν συνάρτηση του λόγου P/P₀, προσδιορίζεται η ειδική επιφάνεια (S_{BET}). Με δεδομένο ότι ο όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος Vm είναι ίσος με 0.87 cm³g⁻¹ και ότι ένα μόριο N₂ καταλαμβάνει επιφάνεια 16.2 Å², υπολογίζεται η S_{BET} του γραφίτη ίση με 9 m²/g και του οξειδίου του γραφενείου ίση με 4 m²/g.

Η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών απομονωμένων φύλλων οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε με λήψη εικόνων από Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (AFM). Μια αντιπροσωπευτική εικόνα από ένα φύλλο οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζεται στο σχήμα Δ1.7. Το μέγεθος του φύλλου προσδιορίζεται στα 6 μm και διακρίνονται 'πτυχώσεις' ('τσακίσεις') επάνω στην επιφάνεια του.



Σχήμα Δ1.7: Εικόνα AFM ενός απομονωμένου φύλλου GO

Δ2. ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΟΥΣ ΚΥΒΟΥΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η σύνθεση και η μελέτη νέων υποστυλωμένων δομών του γραφενίου με οργανοπυριτικούς κύβους. Οι οργανοπυριτικοί κύβοι του τύπου X₈Si₈O₁₂ όπου X –(CH₃)₃NH₂, –(CH₃)₃NR₂ και – (CH₃)₃NH(CH₂)₂NH₂. προκύπτουν από την ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση αμινοσιλανίων Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης μετατρέπουν τα αρχικά αμινοσιλάνια σε μια οικογένεια ολιγομερών μορίων με τρισδιάστατη δομή. Τα ολιγομερή αυτά αποτελούνται από ένα πολυεδρικό σκελετό πυριτίου – οξυγόνου με περιοδικές αλυσίδες σιλοξανίων οι οποίες φέρουν ενεργές αμινομάδες (Σχήμα Δ2.1). Τα αμινοενεργά αυτά κυβικά παράγωγα δεν είναι απομονώσιμα αλλά το 1991 ο Roziere και οι συνεργάτες του¹⁸⁸ χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία Si-NMR, προσδιορίσαν τις συνθήκες για δημιουργία της οκταμερικής μονάδος σε διαλύματα αιθανόλης και νερού.



Σχήμα Δ2.1: Τυπικές δομές πολυέδρων που σχηματίζονται από την ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση οργανο-σιλανίων

Η ανάπτυξη υποστυλωμένων δομών βασίζεται στην χημεία ένθεσης (intercalation chemistry). Η ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους: (i) μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αμινομάδων που διαθέτουν στις άκρες τους οι οργανοπυριτικοί κύβοι και των υδροξυλομάδων του GO (C-OH…H₂N-R) (ii) μέσω των πρωτονιομένων αμινομάδων και των καρβοξυλομάδων στα άκρα του GO (-COO⁻⁺H₃N-R) και (iii) μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης των αμινομάδων με τις επόξυ-ομάδες του GO (SN₂ πυρινόφιλη υποκατάσταση).⁹⁴

Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου οι οργανοπυριτικοί κύβοι σχηματίστηκαν με ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση του 3-άμινο-πρόπυλο τριαιθοξειδίου του πυριτίου (APTEOS). Τα νανοπορώδη υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη ειδική επιφάνεια και μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους για την αποθήκευση υδρογόνου.

Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου οι οργανοπυριτικοί κύβοι σχηματίστηκαν με ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση του [3-(2άμινοαιθυλάμινο)πρόπυλο] τριμεθοξειδίου του πυριτίου (EDATMOS). Στην συνέχεια οι οργανοπυριτικού κύβοι συμπλοκοποιήθηκαν με ιόντα μετάλλων (Fe και Cu) και αναπτύχθηκαν νέα υβριδικά υλικά για αποθήκευση αερίων ή/και καταλυτικές εφαρμογές.

Δ2.1 Νανοπορώδη υλικά του γραφενίου

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται ο πλήρης δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των νανοπορωδών υλικών που προέκυψαν σε δύο στάδια. Αρχικά, μετά από την ένθεση οργανοπυριτικών κύβων του ΑΡΤΕΟS στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου και στην συνέχεια μετά από θέρμανση των υλικών στους 370°C για 2 ώρες στον αέρα με ρυθμό 1°/λεπτό. Τα παραγόμενα νανοπορώδη υλικά μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα τους να δεσμεύουν το μοριακό υδρογόνο.

Στο Σχήμα Δ2.2 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του οξειδίου του γραφενίου (GO) και των υποστυλωμένων γραφενίων που προέκυψαν από την προσθήκη διαφορετικών ποσοστών (mmoles) οργανοπυριτικών κύβων (Si_Cube_APTEOS). Στον πίνακα Δ2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται η γωνία ανάκλασης (2θ), η κρυσταλλική απόσταση (d₀₀₁) και η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου (L) για όλα τα υλικά.



Σχήμα Δ2.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υποστυλωμένων γραφενίων σε σύγκριση με το αρχικό GO

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) καθώς επίσης και τα υβριδικά υλικά εμφανίζουν τη κύρια 001 ανάκλαση σε μικρές γωνίες (<12°) και εφαρμόζοντας τον νόμο του Bragg υπολογίζετε η κρυσταλλική απόσταση d₀₀₁. Γνωρίζοντας ότι το πάχος του φύλλου του GO είναι 6.1 Å ⁹⁴ μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου L= d₀₀₁-6.1 Å. Σε όλα τα υβριδικά υλικά παρατηρήθηκε η μετατόπιση της κύριας ανάκλασης 001 σε μικρότερες γωνίες με αποτέλεσμα την αύξηση της d₀₀₁-απόσταση και κατ' επέκταση και του ενδοστρωματικού χώρου του υλικού. Αρχικά, παρατηρήθηκε μια τάση για αύξηση στην d₀₀₁ ανάλογη της αύξησης του ποσοστού των πυριτικών κύβων που προστίθεται. Όμως για ποσοστά πάνω των 2.5 mmol η αυξητική αυτή τάση δεν διατηρείται. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο της αποφυλλοποίησης ακόμα και σε πολύ μεγάλα ποσοστά φόρτωσης. Συμπερασματικά από την περίθλαση ακτίνων-Χ επιβεβαιώνεται η επιτυχής ένθεσης των οργανοπυριτικών εντός των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου προκαλώντας μετατόπιση της

001 ανάκλασης σε μικρότερες γωνίες, οδηγώντας σε αύξηση του ενδροστωματικού χώρου. Η αύξηση που προκαλείται δεν φαίνεται ότι επηρεάζεται σημαντικά από το ποσοστό των οργανοπυριτικών κύβων που προστίθεται και η φυλλόμορφη δομή των υποστυλωμένων υλικών διατηρείται.

	2 0 (º)	d ₀₀₁ (Å)	L (Å)		2 0 (º)	d ₀₀₁ (Å)	L (Å)
GO	12	7.4	1.3	-	-	-	-
PILG _{0.5}	9.1	9.6	3.5	PILG _{6.0}	7.2	12.2	6.1
PILG _{1.0}	7.5	11.7	5.6	PILG _{9.0}	6.6	13.2	7.7
PILG _{2.5}	6.5	13.4	7.3	PILG _{15.5}	6.8	12.8	6.7
PILG _{4.5}	7.0	12.6	6.5	PILG ₁₈	6.8	12.8	6.7

Πίνακας Δ2.1: Γωνία ανάκλασης (2θ), κρυσταλλική απόσταση (d₀₀₁) και απόσταση ενδοστρωματικού χώρου (L) του GO και των υβριδικών υλικών.

Τα τελικά νανοπορωδη υλικά του γραφενίου προέκυψαν μετά την θερμική κατεργασία των υποστυλωμένων γραφενίων στους 370°C. Στα διαγράμματα περίθλασης ακτινών-Χ δεν παρατηρείται η 001 ανάκλαση γεγονός που αποδίδεται στην πλήρη αποφυλλοποίηση των υποστυλωμένων δομών εξαιτίας της βίαιης θερμικής αναγωγής που υπόκεινται. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα Δ2.3 ένα ακτινογράφημα από το **PILG**_{4.5}-**370** στο οποίο διακρίνεται στις 26° η γραφιτική κορυφή διευρυμένη εξαιτίας της αταξίας των γραφιτικών



Σχήμα Δ2.3: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος νανοπορώδους υλικού του γραφενίου

Τα πορώδη χαρακτηριστικών των τελικών υλικών και η ειδική επιφάνεια τους προσδιορίστηκαν με ποροσιμετρία αζώτου και με την μέθοδο BET (Brunauer–Emmett–Teller). Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τα νανοπορώδη υλικά του γραφενίου (όπως παρουσιάζονται στο σχήμα Δ3.4) είναι ψευδο-τύπου ΙΙ¹⁸⁵ με σιγμοειδή βρόγχο υστέρησης τύπου H3 που είναι χαρακτηριστικός των φυλλόμορφων δομών (plate-like particles) που εμφανίζουν σχιστούς πόρους.¹⁸⁹ Στην περιοχή των σχετικών πιέσεων P/P₀=0.4-0.5 λαμβάνει χώρα το φαινόμενο συμπύκνωσης του αζώτου σε τριχοειδείς πόρους για όλα τα υλικά ¹⁸⁷

Μέρος Δ | 107 Ανάλυση αποτελεσμάτων |



Σχήμα Δ2.4: Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης(•) και εκρόφησης (°) των νανοπορωδών υλικών του γραφενίου

Από τις τιμές του προσροφημένου όγκου N₂ σε σχετικές πιέσεις P/P₀ =0-0.34, προκύπτει η ισόθερμος BET, (P/[V(P₀-P)] συναρτήσει των σχετικών πιέσεων P/P₀). Από την κλίση της ευθείας που αντιστοιχεί στο κλάσμα A=(c-1) / (cVm) και το σημείο τομής της με τον άξονα των τεταγμένων που είναι το κλάσμα B=1/(cVm), υπολογίζεται ο όρος Vm που αντιστοιχεί στον όγκο του προσροφημένου αερίου ανά μονάδα μάζας του υλικού για τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος N₂ στην επιφάνεια του υλικού.¹⁸⁷ Δεδομένου ότι ένα μόριο N₂ καταλαμβάνει επιφάνεια ω_{N2}=16.27x10⁻²⁰ m², υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια S_{BET} των υλικών. Στον Πίνακα Δ2.2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ποροσιμετρία αζώτου για τα νανοπορώδη υλικά του γραφενίου. Από τον πίνακα φαίνεται ότι καθώς αυξάνει το ποσοστό φόρτωσης σε πυριτικούς κύβους αυξάνει και η ειδική επιφάνεια των υποστυλωμένων υλικών. Την μεγαλύτερη επιφάνεια εμφανίζει το PILG_{4.5}-370. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού των πυριτικών κύβων οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας λόγω φραξίματος των πόρων.

	S_{BET} (m ² /g)
PILG _{0.5} -370	202
PILG _{1.0} -370	306
PILG _{2.5} -370	465
PILG _{4.5} -370	514
PILG _{6.0} -370	350
PILG _{9.0} -370	406
PILG _{15.5} -370	239
PILG ₁₈ -370	108

Πίνακα Δ2.2: Αποτελέσματα που προέκυψαν από την ποροσιμετρία αζώτου.

Τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών αμέσως μετά την υποστύλωσή τους (PILG_x) και μετά την θερμική τους κατεργασία (PILG_x-370) μελετήθηκαν

με φασματοσκοπίες υπερύθρου, Raman και XPS. Στην συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση των φασμάτων ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος, μιας και όπως είναι αναμενόμενο δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στα φάσματα των υλικών με διαφορετικό ποσοστό οργανοπυριτικών κύβων.



Σχήμα Δ2.5: Φάσματα υπερύθρου ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος υποστυλωμένου γραφενίου πριν και μετά την θερμική κατεργασία σε σύγκριση με το φάσμα του GO.

Αναλυτικότερα, στο σχήμα Δ2.5 παρουσιάζοντα τα φάσματα του υποστυλωμένου γραφενίου με ποσοστό ένθεσης οργανοπυριτικών κύβων 4.5 mmol πριν (PILG_{4.5}) και μετά (PILG_{4.5}-370) την θερμική κατεργασία σε σύγκριση με το φάσμα του αρχικού GO. Στο PILG_{4.5} διακρίνονται οι χαρακτηρίστηκες κορυφές στα 445, 659, 923 και 1050 cm⁻¹ που προέρχονται από τις δονήσεις των ομάδων Si-O-Si των οργανοπυριτικών κύβων. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται με πολύ μικρές μετατοπίσεις και στο PILG_{4.5}-370 επιβεβαιώνοντας την παρουσία του πυριτικών κύβων τόσο πριν όσο και μετά την καύση του υποστυλωμένου γραφενίου ^{128-130, 133}.

Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των ομάδων του οξυγόνου του GO σε αρκετές περιπτώσεις επικαλύπτονται από τις δονήσεις που προέρχονται από τους οργανοπυριτικούς κύβους και για αυτό με δυσκολία διακρίνονται στο φάσμα του PILG_{4.5}, ενώ όπως είναι γνωστό μετά την θερμική κατεργασία το οξείδιο του γραφενίου ανάγεται και οι περισσότερες ομάδες του οξυγόνου

Υποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους

αποχωρούν. Παρόλα αυτά διακρίνεται η κορυφή που προέρχεται από τις δονήσεις C=O σε συχνότητα ~1720 cm^{-1.171}

Αξιοσημείωτο είναι ότι η κορυφή στα 1215 cm⁻¹ του GO η οποία προέρχεται από τις δονήσεις των εποξυ-ομάδων μειώνεται αρκετά σε ένταση στο φάσμα του PILG_{4.5} εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού που δημιουργείται μεταξύ αυτών των ομάδων και των αμινομάδων των οργανοπυριτικών κύβων. Οι παρουσία των οργανοπυριτικών κύβων στο PILG_{4.5} επιβεβαιώνεται και από τις συμμετρικές και ασύμετρες δονήσεις των –CH₂- σε συχνότητες 2865 cm ⁻¹ και 2935 cm ⁻¹, αντίστοιχα. Επίσης στα 1503 cm ⁻¹ εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή που οφείλεται στις προτονιωμένες αμινομάδες.⁹⁴

Τέλος, στο φάσμα του PILG_{4.5}-370 εκτός από τις κορυφές των ομάδων Si-O-Si, εμφανίζεται μια έντονη κορυφή σε συχνότητα 1228 cm ⁻¹ που αποδίδεται στις δονήσεις τάσεις του δεσμού C-N¹³⁷ και η κορυφή στα 1572 cm⁻¹ που οφείλεται στους δεσμούς C=C του γραφιτικού πλέγματος μετατοπίζεται ελαφρώς.¹²⁶

Στο σχήμα Δ2.6 παρουσιάζοντα τα φάσματα Raman του οξειδίου του γραφενίου (GO) και των υποστυλωμένων γραφενίων πριν (PILG_{4.5}) και μετά (PILG_{4.5}-370) την θερμική κατεργασία



Σχήμα Δ2.6: Φάσματα Raman ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος υποστυλωμένου γραφενίου πριν και μετά την θερμική κατεργασία σε σύγκριση με το φάσμα του GO.

Τα φάσματα παρουσιάζουν τις δύο χαρακτηριστικές γραφιτικές κορυφές στην περιοχή συχνοτήτων 1300-1600 cm⁻¹. Η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα 1350 cm⁻¹ (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με sp³ υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτυώματος και στα άκρα του γραφιτικού πλέγματος, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα 1580 cm⁻¹ (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα η οποία μετατοπίζεται εξαιτίας των μικροαλλαγών στο γραφιτικό πλέγμα.¹⁹⁰⁻¹⁹² Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος¹⁹³. Συγκεκριμένα ο λόγος I_D/I_G στο GO είναι 0.90, στο PILG_{4.5} υπολογίστηκε ίσος με 1.07 και στο PILG_{4.5}-370 ίσος με 0.92. Η μικρή αύξηση του λόγου των σχετικών εντάσεων αμέσως μετά την ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων αποδεικνύει ότι η γραφιτική δομή δεν επηρεάζεται σημαντικά, ενώ μετά την καύση παρατηρείται εκ νέου μείωση του λόγου εξαιτίας της αναγωγής του GO.

Τα φάσματα Φωτοηλεκτρονίων ακτινών-Χ στις περιοχές C1s, Si2p και N1s παρουσιάζονται στο σχήμα Δ2.7 για το υποστυλωμένο γραφένιο πριν και μετά την θερμική κατεργασία (PILG_{4.5} και PILG_{4.5}-370, αντίστοιχα) προκειμένου να επαληθευτεί η παρουσία των οργανοπυριτικών κύβων και η ποιότητα του γραφενίου και στα δύο στάδια.

Σε γενικές γραμμές όλα τα φάσματα διαφοροποιούνται εξαιτίας της δραστικής αλλαγής στο χημικό περιβάλλον των στοιχείων που μελετούνται. Πιο συγκεκριμένα, το φάσμα του C1s πριν από την καύση (PILG_{4.5}) εμφανίζει μια διευρυμένη κορυφή κυρίως λόγω των ομάδων του οξυγόνου του GO, ενώ μετά την καύση (PILG_{4.5}-370) η κορυφή στενεύει εξαιτίας της αναγωγής του GO ¹⁷³. Το φάσμα του N1s αναλύεται σε δύο επιμέρους συνιστώσες, αυτή με την μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης (400-402 eV) αντιπροσωπεύει τις προτονιωμένες αμινομάδες, ενώ αυτή με την χαμηλότερη ενέργεια των δεσμό C-N-C.^{137, 194}. Τέλος, το φάσμα του Si2p πριν την καύση, εμφανίζει μια κύρια κορυφή στα 101.9 eV με ποσοστό ~92% που αποδίδεται στον δεσμό O-(Si-C)-O, ο οποίος κυριαρχεί στην δομή των οργανοπυριτικών κύβων. Η δευτερεύουσα κορυφή με ενέργεια 105.4 eV με ποσοστό ~8% οφείλεται στο SiO₂.¹²⁶ Μετά την καύση το φάσμα εμφανίζει μία κυρία κορυφή στα 103.2 eV εξαιτίας της μετατροπής του δεσμού Ο-(Si-C)-Ο σε Ο-Si-O.¹⁹⁵



Σχήμα Δ2.7: Φάσματα XPS ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος υποστυλωμένου γραφενίου πριν και μετά την θερμική κατεργασία.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής ανάλυση (DTA/TGA) στα παραγόμενα υλικά πριν και μετά την θερμική κατεργασία προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό των οργανοπυριτικών κύβων που έχει εντεθεί στον ενδοστρωματικό χώρο του GO. Στο Σχήμα Δ2.8 παρουσιάζονται οι καμπύλες DTA/TGA ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος υποστυλωμένου γραφενίου πριν (PILG_{4.5}) και μετά την καύση (PILG_{4.5}-370). Το διάγραμμα DTA του PILG_{4.5} εμφανίζει τρείς εξώθερμες κορυφές στους 190, 320 και 607 °C οι οποίες αντιπροσωπεύουν την αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, την καύση του οργανικού τμήματος των οργανοπυριτικών κύβων και την καύση του γραφιτικού πλέγματος, αντίστοιχα. Από την καμπύλη TG υπολογίστηκε η ποσοστιαία απώλεια μάζας για κάθε διεργασία.



Σχήμα Δ2.8: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης(DTA/TG) ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος υποστυλωμένου γραφενίου πριν και μετά την θερμική κατεργασία.

Πιο συγκεκριμένα, από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 120 °C βρέθηκε απώλεια ~12% κ.β εξαιτίας του προσροφημένου νερού. Στο θερμοκρασιακό εύρος 120-220 °C υπολογίστηκε απώλεια ίση με 16% κ. β λόγω της αποσύνθεσης των ομάδων οξυγόνου, από 220-450 °C λαμβάνει χώρα κυρίως η καύση των οργανικών τμημάτων με απώλεια μάζας ~17%, ενώ το ποσοστό εξαιτίας της καύσης του γραφιτικού πλέγματος βρέθηκε ίσο με 38%. Τέλος, υπάρχει ένα ποσοστό ~22% που αποδίδεται στο ανόργανο τμήμα των οργανοπυριτικών κύβων το οποίο αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες (>800 °C).

Στο PILG_{4.5}-370 παρατηρείται η ύπαρξη μιας μόνο κορυφής στους 595°C που αντιστοιχεί στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~62% κ.β.. Το ποσοστό του προσροφημένου νερού υπολογίστηκε μέχρι τους 120°C και βρέθηκε ~15%. Επίσης, καταγράφεται και μια μικρή απώλεια μάζας ~7% μέχρι τους 450°C κυρίως εξαιτίας των ομάδων οξυγόνου που παραμένουν μετά την θερμική αναγωγή. Το ποσοστό του ανόργανου τμήματος των οργανοπυριτικών κύβων βρέθηκε ίσο με 16%.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός σε επιλεγμένα (αντιπροσωπευτικά) δείγματα με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).

Στο σχήμα Δ2.9 παρουσιάζονται εικόνες SEM από το PILG_{6.0}-370 με διαφορετική κλίμακα από τις οποίες προκύπτει ότι το υλικό αποτελείται από κυματιστά φύλλα μερικών μικρομέτρων (micrometer-sized wavelike sheets) τα

114 Μέρος Δ Υποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους

οποία συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μια εξαιρετική φυλλοειδή πορώδη δομή. Στην εικόνα αριστερά με την μεγαλύτερη μεγέθυνση αποκαλύπτεται λεπτομερέστερα η δομή του υλικού.



Σχήμα Δ2.9: Εικόνες SEM του PILG_{6.0}-370.

Στο σχήμα Δ2.10 παρουσιάζονται επίσης εικόνες SEM από το PILG_{6.0}-370 με διαφορετική κλίμακα μετά από τρεις διαδοχικούς κύκλους ρόφησης υδρογόνου, με ενδιάμεσα στάδια θέρμανσης στους 200 °C (για την πλήρη εκρόφηση του υδρογόνου), δηλαδή μετά από τις μετρήσεις προσρόφησηςεκρόφηση υδρογόνου που παρουσιάζονται παρακάτω. Σε γενικές γραμμές αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι στο υλικό μετά από διαδοχικές ροφήσεις υδρογόνου και θερμάνσεις, τα φύλλα του «τακτοποιούνται» σε ευρύτερη κλίμακα δημιουργώντας μεγαλύτερους 'σχιστοειδείς' πόρους. Μια σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας που λαμβάνει χώρα στην μικροδομή του υλικού φαίνεται στο σχήμα Δ2.11.



Σχήμα Δ2.10: Εικόνες SEM του PILG_{6.0}-370 μετά τους κύκλους προσρόφησης H₂ και θέρμανσης.



Σχήμα Δ2.11: Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της μικροδομής του υλικού πριν και μετά τους κύκλους προσρόφησης Η₂ και θέρμανσης

Στο σχήμα Δ2.12 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) από το PILG_{6.0} οπού διακρίνονται επικαλυπτόμενα φύλλα γραφενίου, ενώ στην μεγέθυνση της εικόνας διακρίνονται αρκετά στοιβαγμένα φύλλα γραφενίου σε στρωματοειδή μορφή. Η απόσταση των φύλλων γραφενίου είναι κοντά στα 7 Å και βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X (6.5 Å).



Σχήμα Δ2.12: Εικόνες ΤΕΜ του PILG_{6.0}

Δ2.1.1 Αποτελέσματα-ανάλυση των μετρήσεων υδρογόνου

Για την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας των PILGs σε χαμηλές θερμοκρασίες (77K) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης υδρογόνου σε επιλεγμένα αντιπροσωπευτικά δείγματα, σε πιέσεις από 0-0.1 MPa (ή 1 bar), αλλά κυρίως σε υψηλές πιέσεις έως 12 MPa (ή 120 bar) σε δύο ανεξάρτητα εργαστήρια με διαφορετικά πειραματικά σύστημα (το *f*-P_cT και ένα αυτοματοποιημένο σύστημα από SETARAM) που περιγράφονται στην παράγραφο Γ2.5.

Στο σχήμα Δ2.13 παραθέτονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης υδρογόνου του PILG_{6.0} τόσο σε χαμηλές όσο και υψηλές πιέσεις με το σύστημα *f*-P_cT. Σε χαμηλές πιέσεις (0-0.1 MPa) το υλικό εμφανίζει συνήθη αναστρέψιμη τύπου Lungmuir συμπεριφορά χωρίς βρόχο υστέρησης επιδεικνύοντας ότι η φυσική προσρόφηση κυριαρχεί σε κρυογονικές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις, ενώ δεν εμφανίζει κάποιο πλατό σε αυτή την πίεση και η τιμή του προσροφημένου υδρογόνου είναι κοντά στο 0.65 % κ.β. Η τιμή αυτή είναι αναμενόμενη για γραφιτικά υλικά με ειδική επιφάνεια κάτω από 1000 m²/g ¹⁹⁶. Σε υψηλές πιέσεις (0-8 MPa) το υλικό εμφανίζει μη αντιστρεπτή συμπεριφορά δημιουργώντας βρόχο υστέρησης. Η τιμή του προσροφημένου υδρογόνου είναι κοντά στο προσροφημένου υδρογόνου ειδικό εμφανίζει μη αντιστρεπτή συμπεριφορά δημιουργώντας βρόχο υστέρησης. Η τιμή του προσροφημένου υδρογόνου φτάνει το 7.5% κ.β. ξεπερνώντας την αναμενόμενη τιμή για γραφιτικά υλικά με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια η οποία αναμένεται για απομονωμένα φύλλα

γραφενίου. ¹⁹⁶ Επίσης, δεν εμφανίζεται κάποιο πλατό που να υποδηλώνει τον κορεσμό του δείγματος και επομένως η τιμή του προσροφημένου υδρογόνου πιθανότατα να δύναται να αυξηθεί κι άλλο. Κατά την αντιστρεπτή διαδικασία της εκρόφησης μόνο το 3.5 % κ.β. υδρογόνο εκροφάται ενώ το υπόλοιπο παραμένει «παγιδευμένο» στο υλικό. Για να αποδειχθεί η ύπαρξη του «παγίδευσης» υδρογόνου πόρους φαινομένου της του στους του υποστυλωμένου γραφενίου πραγματοποιήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι προσρόφησης –εκρόφησης με ενδιάμεσα στάδια θέρμανσης.



Σχήμα Δ2.13: Ισόθερμες (77Κ) προσρόφησης(•) και εκρόφησης (•) υδρογόνου του PILG_{6.0}-370 σε χαμηλές (**A**)και υψηλές πιέσεις(**B**).

Στο σχήμα Δ2.14 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης σε υψηλές πιέσεις στους 77Κ για το PILG_{6.0} που πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα *f*-P_cT σύστημα, σε τρείς διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης εκρόφησης και με ένα ενδιάμεσο στάδιο θέρμανσης στους 473 Κ. Είναι φανερό ότι το υλικό δεν χάνει την αποτελεσματικότητα του στην ρόφηση του υδρογόνου και το στάδιο της θέρμανσης φαίνεται να βοηθάει το υλικό να εκροφήσει το ποσοστό του παγιδευμένου υδρογόνου από τον προηγούμενο κύκλο ρόφησης. Επομένως, το

118 Μέρος Δ Υποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους

υδρογόνο παγιδεύεται με φυσική ρόφηση και για αυτό δεν απαιτείται πολύ υψηλή θερμοκρασία (πάνω από τους 825 K) για την εκρόφησή του που θα χρειαζόταν αν είχαμε χημειορόφηση και δημιουργία του δεσμού C-H. Είναι αξιοσημείωτο ότι στον 3° κύκλο το υλικό προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου και αυτό συνδέεται με την συμπεριφορά της αλλαγής της δομής του όπως παρατηρήθηκε από την μικροσκοπία SEM.



Σχήμα Δ2.14: Ισόθερμες (77Κ) προσρόφησης υδρογόνου του PILG_{6.0}-370 σε υψηλές πιέσεις για τρεις διαδοχικούς κύκλους με ενδιάμεσο στάδιο θέρμανσης.

Στο σχήμα Δ2.15 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφης-εκρόφησης σε υψηλές πιέσεις στους 77Κ για το PILG_{9.0} που πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα *f*-P_cT σε τρείς διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης εκρόφησης χωρίς ενδιάμεσο στάδιο θέρμανσης. Η συμπεριφορά του υλικού κατά τον πρώτο κύκλο είναι ίδια με αυτήν του PILG_{6.0} μόνο που η τιμή του προσροφημένου υδρογόνου σε αυτήν την περίπτωση φτάνει το 8.7% κ.β. με το παγιδευμένο ποσοστό υδρογόνου να προσεγγίζει το 5.6 % κ.β. Κατά τον 2° και 3° κύκλο η συμπεριφορά του υλικού αλλάζει δραματικά οι ισόθερμες εμφανίζουν τύπου Langmuir συμπεριφορά χωρίς βρόχο υστέρησης, η τιμή του προσροφημένου συμπεριφορά αυτή είναι λογική και εξηγείται εύκολα από την στιγμή που οι πόροι του υλικού δεν έχουν αδειάσει από το φυσικώς προσροφημένο υδρογόνο μιας και δεν προηγήθηκε το ενδιάμεσο και καθοριστικό στάδιο της θέρμανσης.



Σχήμα Δ2.15: Ισόθερμες (77Κ) προσρόφησης(•) και εκρόφησης (°) υδρογόνου του PILG_{9.0}-370 σε υψηλές πιέσεις για τρεις διαδοχικούς κύκλους χωρίς ενδιάμεσο στάδιο θέρμανσης.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης υδρογόνου στο PILG_{6.0} σε υψηλές πιέσεις έως 12 MPa (ή 120 bar) σε θερμοκρασία 77K με το αυτοματοποιημένο σύστημα SETARAM. Στο σχήμα Δ2.16 παρουσιάζονται οι ισόθερμές προσρόφησης-εκρόφησης υδρογόνου του PILG_{6.0} σε υψηλές πιέσεις έως και 120 bar. Το υλικό εμφανίζει ισόθερμη τύπου Langmuir με μη αντιστρεπτή συμπεριφορά και την δημιουργία βρόχου υστέρησης. Η τιμή του προσροφημένου υδρογόνου φτάνει το 3.1% κ.β. ενώ κατά την αντιστρεπτή διαδικασία εκροφάται το 1.3% κ.β. Σε πιέσεις πάνω από 90 bar η καμπύλη της προσρόφησης φαίνεται να εμφανίζει πλατό υποδηλώνοντας τον κορεσμό του δείγματος.



Σχήμα Δ2.16: Ισόθερμες (77Κ) προσρόφησης(•) και εκρόφησης (•) υδρογόνου του PILG_{6.0}-370 σε υψηλές πιέσεις.

Δ2.2 Υποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους EDAPTMOS

Στο δεύτερο αυτό μέρος του κεφαλαίου παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός των υποστυλωμένων γραφενίων που προήρθαν από την ένθεση οργανοπυριτικών κύβων του EDATMOS (PILGED). Έτσι το PILGED μελετήθηκε και αξιολογήθηκε σαν ροφητής διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου.

Επιπλέον, αυτοί οι οργανοπυριτικοί κύβοι διαθέτουν αμινοενεργές ομάδες ικανές να δεσμεύουν μεταλλικά κατιόντα (π.χ. Fe²⁺, Cu²⁺) οδηγώντας σε νέες συμπλοκοποιημένες οργανοπυριτικές δομές που ενθέτονται απευθείας στον ενδοστρωματικό χώρο του GO σχηματίζοντας τα PILGED-Fe και PILGED-Cu. Τα υβριδικά PILGED-Fe και PILGED-Cu αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως στην κατάλυση της ισοπροπανόλης και σε deNOx αντιδράσεις, μιας και αντίστοιχα υλικά με φυλλόμορφους αργίλους έχουν δοκιμαστεί με αξιοσημείωτα αποτελέσματα.¹⁹⁷

Η επιτυχής ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων επιβεβαιώθηκε αρχικά με την τεχνική της περίθλασης ακτινών-Χ. Στο σχήμα Δ2.17 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των υποστυλωμένων γραφενίων σε σύγκριση με το αρχικό GO.



Σχήμα Δ2.17: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του οξειδίου του γραφενίου (GO) και των υποστυλωμένων γραφενίων

122 Μέρος ΔΥποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους

Όπως και στην περίπτωση των οργανοπυριτικών κύβων του ΑΡΤΕΟS, η χαρακτηριστική 001 ανάκλαση του GO που εντοπίζεται σε γωνία 2θ=12° μετατοπίζεται για όλα τα υλικά σε μικρότερη γωνία 2θ=10°. Εφαρμόζοντας τον νόμο του Bragg υπολογίζετε η κρυσταλλική απόσταση d₀₀₁=8.8Å. Από την d₀₀₁ και λαμβάνοντος υπόψη το πάχος του φύλλου του οξειδίου του γραφενίου υπολογίστηκε η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου L=2.7Å. Η τιμή αυτή υποδηλώνει παράλληλη διευθέτηση των οργανικών αλυσίδων του EDATMOS στην επιφάνεια των φύλλων είτε λόγω της αλληλεπίδρασης των αμινομάδων με τις λειτουργικές ομάδες του GO είτε λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται. Σε πρόσφατη μελέτη μοριακής δυναμικής που έχουμε πραγματοποιήσει, τα αποτελέσματα της οποίας δεν έχουν ακόμα δημοσιευτεί, έχει διαπιστωθεί ότι όσο πιο μεγάλο είναι το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας τόσο περισσότερο έχει την τάση να εφάπτεται στην επιφάνεια του GO.¹⁹⁸ Τα ιόντα Fe ή Cu τα οποία έχουν εισαχθεί δεν φαίνονται να επηρεάζουν καθόλου την διευθέτηση των οργανοπυριτικών κύβων.

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε ο δομικός χαρακτηρισμός των υποστυλωμένων γραφενίων με φασματοσκοπία υπερύθρου. Στο σχήμα Δ2.18 παρουσιάζοντα τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για τα υποστυλωμένα γραφένια (PILGED, PILGED-Fe, PILGED-Cu) και το αρχικό GO.



Σχήμα Δ2.18: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υποστυλωμένων γραφενίων σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του αρχικού GO.
Στα φάσματα των υποστυλωμένων γραφενίων διακρίνονται οι χαρακτηρίστηκες κορυφές των οργανοπυριτικών κύβων επιβεβαιώνοντας την παρουσία τους στα τελικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα, στα 445, 683, 915 και 1050 cm⁻¹ εμφανίζονται οι κορυφές που προέρχονται από τις δονήσεις των ομάδων Si-O-Si και σε συχνότητες 2850 cm⁻¹ και 2925 cm⁻¹ είναι οι κορυφές οι οποίες αποδίδονται στις συμμετρικές και ασύμετρες δονήσεις των –CH₂-, αντίστοιχα.

Οι κορυφές στα 3400 cm ⁻¹ προέρχονται από τις δονήσει των Ο-Η των υδροξυλομάδων και των μορίων του νερού και στα 1630 cm ⁻¹ από τις δονήσεις των C=C του γραφιτικού πλέγματος. οι οποίες είναι παρούσες τόσο στο αρχικό GO όσο και στα τελικά υλικά. Η χαρακτηριστική κορυφή των επόξυ-ομάδων σε συχνότητα 1215 cm ⁻¹ απουσιάζει από τα φάσματα των υποστυλωμένων γραφενίων γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ομάδες αυτές έχουν «καταναλωθεί» μέσω του μηχανισμού πυρηνόφιλης υποκατάστασης για την ομοιοπολική πρόσδεση των οργανοπυριτικών κύβων στο οξείδιο του γραφενίου.

Τέλος, στα φάσματα των υποστυλωμένων γραφενίων διακρίνεται μια ευρεία κορυφή σε συχνότητα ~1454 cm ⁻¹ εξαιτίας των προτονιωμένων αμινομάδων οι οποίες με την σειρά τους μπορούν να αλληλεπιδρούν με τις καρβοξυλομάδες στα άκρα των φύλλων του GO σταθεροποιώντας την δομή.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής ανάλυση στα παραγόμενα υλικά προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό των οργανοπυριτικών κύβων που έχει εντεθεί στον ενδοστρωματικό χώρο του GO. Στο Σχήμα Δ2.19 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι καμπύλες DTA/TGA των υποστυλωμένων γραφενίων, τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης εμφανίζονται δυο εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη εντοπίζεται σε θερμοκρασίες ~165-185°C λόγω της θερμικής αποσύνθεσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου του GO και η δεύτερη σε θερμοκρασίες ~470-630 °C εξαιτίας της καύσης του γραφιτικού πλέγματος. Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση προέκυψαν τα εξής: Αρχικά, τα υλικά παρουσιάζουν μια απώλεια βάρους μέχρι τους 120 °C ~11-18% κ.β. εξαιτίας της απομάκρυνσης του προσροφημένου νερού. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι τους 230 °C παρατηρείται μια επιπλέον απώλεια μάζας ~13-20 % κ.β. λόγω της απομάκρυνσης των λειτουργικών ομάδων του GO. Σε

124 Μέρος Δ Υποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους

θερμοκρασία μέχρι πριν την έναρξη της καύσης του γραφιτικού πλέγματος παρατηρείται απώλεια μάζας ~9-23% κ.β. που αποδίδεται κυρίως στην καύση του οργανικού τμήματος των οργανοπυριτικών κύβων. Η απώλεια βάρους που οφείλεται στην καύση του γραφιτικού πλέγματος υπολογίστηκε ~28-44% κ.β ενώ η παραμένουσα μάζα κυμαίνεται από 14-26% κ.β. και αντιστοιχεί στο ανόργανο πυριτικό πλέγμα των οργανοπυριτικών κύβων το οποίο δεν καίγεται. Τα ακριβή ποσοστά της απώλεια μάζας για κάθε υλικό σημειώνονται πάνω στο διάγραμμα.



Σχήμα Δ2.19: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) των υποστυλωμένων γραφενίων PILGED, PILGED-Fe και PILGED-Cu

Δ2.2.1 Μελέτη ροφητικής ικανότητας αέριων ρύπων

Στο σχήμα Δ2.20 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου του υποστυλωμένου γραφενίου PILGED. Όπως και στην περίπτωση των υποστυλωμένων γραφενίων με τους οργανοπυριτικούς κύβους του APTEOS οι ισόθερμες είναι ψευδο-τύπου ΙΙ¹⁸⁵ με βρόγχο υστέρησης Η3 που είναι χαρακτηριστικός των φυλλόμορφων δομών και το φαινόμενο της συμπύκνωσης του αζώτου σε τριχοειδείς πόρους λαμβάνει χώρα σε τιμές σχετικών πιέσεων $P/P_0 = 0.6-0.8$. Από τις τιμές του προσροφημένου όγκου N_2 σε σχετικές πιέσεις $P/P_0 = 0-0.34$, κατασκευάστηκε η ισόθερμος BET από την οποία υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια $S_{BET} = 21 \text{ m}^2/\text{g}$. Η ειδική επιφάνεια του υλικού είναι αρκετά χαμηλή επειδή οι οργανοπυριτικοί κύβοι που έχουν εισαχθεί ανάμεσα στα φύλλα του GO εμποδίζουν τα άτομα του N_2 να εισέλθουν στο εσωτερικό των πόρων που έχουν σχηματιστεί.



Σχήμα Δ2.20: Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης(•) και εκρόφησης (•) του PILGED

Στη συνέχεια το παραγόμενο υποστυλωμένο γραφενίο PILGED εξετάστηκε ως ροφητής για την δέσμευση αέριων ρύπων και πιο συγκεκριμένα του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία αποτελούν το 75% των αερίων που συντελούν στην έξαρση του φαινόμενο του θερμοκηπίου το οποίο ευθύνεται για τις αλλαγές στις παγκόσμιες κλιματολογικές συνθήκες. Επομένως το υλικό αυτό θα μπορούσε δυνητικά να χρησιμοποιηθεί ως βάση για την ανάπτυξη φίλτρων απομάκρυνσης αέριων ρύπων σε μηχανές εσωτερικής καύσης (αυτοκίνητα, βιομηχανία, κλπ).

126 Μέρος Δ Υποστυλωμένο γραφένιο με οργανοπυριτικούς κύβους

Στο σχήμα Δ2.21 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου για το υποστυλωμένο γραφένιο PILGED σε θερμοκρασία δωματίου (298K) και για πιέσεις 0-45 bar.



Σχήμα Δ2.21: Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης CO₂ και CH₄ ανά γραμμάριο υλικού, σε θερμοκρασία δωματίου για το υποστυλωμένο γραφένιο PILGED

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι το υλικό έχει την ικανότητα να δεσμεύει μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ έναντι του CH₄. Πιο συγκεκριμένα σε πίεση 1bar (~1 atm) το PILGED προσροφά 0.54 mmol CO₂ και 0.13 mmol CH₄ ανά γραμμάριο υλικού. Σε πιέσεις πάνω από 10 bar παρατηρούμε ότι η καμπύλη προσρόφησης του μεθανίου σχηματίζει ένα πλατό σε τιμή ~0.5 mmol, ενώ η καμπύλη προσρόφησης του διοξείδιο του άνθρακα εξακολουθεί να έχει αυξητική τάση φτάνοντας στην τιμή 2.1 mmol σε πίεση 45 bar. Επιπρόσθετα, λαμβάνοντας υπόψη την ειδική επιφάνεια του υποστυλωμένου γραφενίου (S_{BET} =21 m²/g) κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο σχήμα Δ2.22 από τα οποία προκύπτει ότι το υλικό σε θερμοκρασία δωματίου και σε πίεση ~45 bar έχει την δυνατότητα να προσροφά ~6.3 μmol CH₄ και ~98.7 μmol CO₂ ανά τετραγωνικό μέτρο. Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ ελπιδοφόρα για περεταίρω μελέτη και αναμένονται οι τιμές αυτές να βελτιωθούν αν επιτευχθεί μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.



Σχήμα Δ2.22: Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης CO₂ και CH₄ ανά τετραγωνικό μέτρο υλικού, σε θερμοκρασία δωματίου για το υποστυλωμένο γραφένιο PILGED

Δ3 ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΜΕ ΠΟΛΥΟΞΟΚΑΤΙΟΝΤΑ ΑΡΓΙΛΙΟΥ

Στο παρόν κεφαλαίο περιγράφεται η ανάπτυξη υποστυλωμένου γραφενίου με πολυοξοκαντιόντα αργιλίου (Al₁₃) σε αντιστοιχία με τους υποστυλωμένους αργίλους που απασχολούν την ερευνητική κοινότητα για πάνω από τρείς δεκαετίες.^{199, 200} Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτινών-Χ, φασματοσκοπίες XPS και FT-IR και με θερμική ανάλυση (DTA/TG).

Το πολυοξοκατιόν του αργιλίου με γενικό μοριακό τύπο $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ γνωστό και ως Al_{13} Keggin ion παρουσιάζει μια ιδιαίτερα συμμετρική δομή που αποτελείται από ένα κεντρικό τετράεδρο [AlO₄]το οποίο περιβάλλεται από 12 οκτάεδρα [AlO₆]. Εκτός από την χρήση του σαν υποστυλωτής σε φυλλόμορφες δομές έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη αργιλικών νανοϋλικών ²⁰¹ και σε διαδικασίες πήξης για την επεξεργασία λυμάτων νερού²⁰².

Το υποστυλλωμένο γραφένιο με Al_{13} Keggin ion αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό σε εφαρμογές αντίστοιχές με αυτές που έχουν χρησιμοποιηθεί οι υποστυλωμένοι άργιλοι. Πρόσφατες μελέτες αναφέρουν την ανάπτυξη τέτοιον υλικών για την χρήση τους στην προσρόφηση αμμωνίας²⁰³⁻²⁰⁵ και στην κατασκευή ηλεκτροδίων για μπαταρίες λιθίου.²⁰⁶

Πριν από τον πλήρη χαρακτηρισμό των υλικών που αναπτύχθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ3.1 τα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του υποστυλωμένου γραφενίου αμέσως μετά την ένθεση του Al₁₃ Keggin ion στο GO (**PILGOK**). Από την θερμική συμπεριφορά που επέδειξε το υλικό επιλέχθηκαν δύο θερμοκρασίες θερμικής κατεργασίας του υλικού για την δημιουργία υποστυλωμένου γραφενίου μια αρκετά πριν από την εξώθερμη κορυφή της αποσύνθεσης του γραφιτικού πλέγματος (200°C) και μια αρκετά κοντά σε αυτήν (370°C).



Σχήμα Δ3.1: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του υποστυλωμένου γραφενίου PILGOK

Αναλυτικότερα, στην καμπύλη TG παρατηρείται απώλεια βάρους ~9% μέχρι τους 120 °C η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των φυσικά προσροφημένων μορίων νερού. Πάνω από αυτή την θερμοκρασία στην καμπύλη DTA εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές όπως και στην περίπτωση του αρχικού GO. Η πρώτη με επίκεντρο στους 159°C που αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~24% κ.β.. Η δεύτερη στους 381°C αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~56% κ.β.. Τέλος, παρατηρήθηκε μια παραμένουσα μάζα ~11% εξαιτίας των οξειδίων του αργιλίου (π.χ. κυρίως Al₂O₃ ή/και Al(OH)₃, γ-AlOOH) που δημιουργούνται.

Στο σχήμα Δ3.2 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτινών-Χ των υποστυλωμένων γραφενίων που προέκυψαν από την ένθεση πολυοξοκατιόντων του αργιλίου στο οξείδιο του γραφενίου πριν και μετά την θερμική κατεργασία σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (200 και 370° C) σε σύγκριση με το αρχικό GO.



Σχήμα Δ3.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υποστυλωμένων γραφενίων (PILGOK, PILGOK-200, PILGOK-370) και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Στο διάγραμμα του υποστυλωμένου γραφενίου αμέσως μετά την ένθεση του Al₁₃ Keggin ion στον ενδοστρωματικό χώρο του GO (**PILGOK**), η κύρια ανάκλαση 001 μετατοπίζεται σε μικρότερη γωνία (2θ=10.9°) σε σχέση με το αρχικό GO. Από τον νόμο του Bragg υπολογίστηκε η d₀₀₁ = 8.1 Å, από την οποία προκύπτει απόσταση ενδοστρωματικού χώρου L= d₀₀₁-6.1 Å= 2.0 Å. Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος του Al₁₃ Keggin ion (~1 nm)²⁰⁶ προκύπτει ότι στον ενδοστρωματικό χώρο του GO έχουν παρεμβληθεί μικρότερα τμήμα του πολυοξοκαντιόντος (clusters) τα οποία παράγονται κατά την διαδικασία σύνθεσης. Μια άλλη εξήγηση είναι ότι επειδή η δομή του Al₁₃ Keggin ion είναι ευαίσθητη σε αλλαγές του pH ²⁰¹ και επομένως φαίνεται να διασπάται σε μικρότερα τμήματα όταν έρθει σε επαφή με το ελαφρώς όξινο pH (5-6) που έχει το αιώρημα του GO.

Μετά την θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία 200°C (**PILGOK-200**) παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση της d₀₀₁ κατά 0.8 Å και κατ' επέκταση και αύξηση στον ενδοστρωματικό χώρο. Η μικρή αυτή αύξηση αποδίδεται στην διαταραχή των γραφιτικών φύλλων (turbostratic effect)¹⁷⁰ επιβεβαιώνοντας όμως την σταθερότητα της δομής του υποστυλωμένου γραφενίου. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης του δείγματος στους 370° C (**PILGOK-370**) οδηγεί στην κατάρρευση της υποστυλωμένης δομής προκαλώντας την πλήρη αποφυλλοποίηση του υλικού μιας και δεν παρατηρείται καμία κορυφή στο διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ.

Τα φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτινών-Χ (XPS) των υποστυλωμένων γραφενίων που προέκυψαν από την ένθεση πολυοξοκατιόντων του αργιλίου (**Al**₁₃ **Keggin ion**) στο οξείδιο του γραφενίου πριν και μετά την θερμική κατεργασία σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (200 και 370 °C) παρουσιάζονται στο σχήμα Δ3.3.



Σχήμα Δ3.3: Φάσματα XPS στην περιοχή Al 2p των υποστυλωμένων γραφενίων PILGOK, PILGOK-200 και PILGOK-370

Σύμφωνα με την περίθλαση ακτινών-Χ, μικρότερα τμήματα (clusters) από το Keggin ion έχουν εντεθεί στον ενδοστρωματικό χώρο του GO. Προκειμένου να διερευνηθεί ποιες δομές του Al έχουν σχηματιστεί, αλλά και για να επιβεβαιωθεί η παρουσία του στα τελικά υλικά πραγματοποιήθηκε ανάλυση των φασμάτων στην περιοχή Al2p. Σημαντικό ρόλο στην θέση και στο σχήμα των κορυφών παίζει το μικροπεριβάλλον του δείγματος. Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα η κύρια κορυφή μπορεί να αναλυθεί κατά προσέγγιση σε επιμέρους κορυφές.

Αναλυτικότερα, στο PILGOK αντιστοιχούν τέσσερις κορυφές, η πρώτη με ενέργεια δέσμευσης 71.4 eV αντιστοιχεί σε Al⁰ (μεταλλικό αργίλιο) ενώ οι άλλες τρείς σε Al³⁺. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης 72.9 eV για το AlOOH και οι άλλες δύο με 74.4 eV και 75.9 eV για τα Al₂O₃ και Al(OH)₃, αντίστοιχα²⁰⁷⁻²¹¹.

Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε και το PILGOK-200 με ορισμένες όμως μετατοπίσεις. Οι κορυφές εμφανίζονται σε ενέργειες δέσμευσης 70.9 eV για το Al⁰, 73.0 eV για AlOOH, 74.9 eV για Al₂O₃ και 76.7 eV για Al(OH)₃. Στο δείγμα PILGOK-370 παρατηρήθηκε μετατόπιση της κορυφής σε μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης αλλά και αλλαγή στο σχήμα της, μιας που φαίνεται να στενεύει σε σχέση με πριν. Το φάσμα αναλύεται πλέον σε τρεις επιμέρους συνιστώσες. Η κορυφή με την μικρότερη ενέργεια δέσμευσης (72.2 eV) αντιστοιχεί όπως και πριν σε Al⁰, ενώ οι άλλες δύο με ενέργειες 73.8 eV και 75.4 eV αντιστοιχούν σε Al³⁺ και ειδικότερα στις δομές του AlOOH και του Al (OH)₃.

Στον πίνακα Δ3.1 παρουσιάζεται η % ατομική αναλογία των στοιχείων που αποτελούνται τα δείγματα, όπως αυτή προέκυψε από την ανάλυση των φασμάτων XPS στις περιοχές C1s, O1s και Al2p

	% C	% 0	% Al
PILGOK	79.2±1.6	6.0±0.8	14.8±1.2
PILGOK-200	61.3±2.4	24.9±1.9	13.7±1.1
PILGK-370	48.1±1.9	50.3±2.0	1.6±0.1

Πίνακας Δ3.1: % ατομική αναλογία των στοιχείων όλων των δειγμάτων

Οι αλλαγές στην δομή του οξειδίου του γραφενίου μετά την ένθεση του Al13 Keggin ion καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας στην δομή του υποστυλωμένου γραφενίου μελετήθηκε με φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου FT-IR (Σχήμα Δ3.4).



Σχήμα Δ3.4: Φάσματα υπερύθρου των υποστυλωμένων γραφενίων και του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Στο φάσμα του υποστυλωμένου γραφενίου αμέσως μετά την ένθεση (PILGOK), παρατηρήθηκε μετατόπιση και μείωση των εντάσεων των κορυφών εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των ομάδων οξυγόνου του GO με τις πλειάδες (clusters) του αργιλίου που υπάρχουν στο υλικό. Παρόλα αυτά εξακολουθούν να εμφανίζονται κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις αυτών των ομάδων. Αναλυτικότερα, εμφανίζονται οι κορυφές στα 1710 cm⁻¹ από τις δονήσεις του δεσμού C=C του γραφιτικού πλέγματος, στα 1118 cm⁻¹ λόγω της έκτασης των δεσμών C-O των καρβοξυλομάδων αλλά και τις δονήσεις Al-O, ενώ στα 1463cm⁻¹ και στα 3420cm⁻¹ είναι οι κορυφές εξαιτίας της παραμόρφωσης των υδροξυλίων των ομάδων -C-OH αλλά και του νερού που υπάρχει στο δείγμα υπό μορφή υγρασίας, αποδεικνύοντας ότι τα βασικά χαρακτηριστικά της δομής του GO εξακολουθούν να διατηρούνται¹⁷¹. Στο φάσμα διακρίνονται επιπλέον κορυφές από τα clusters αργιλίου που έχουν εισαχθεί στον ενδοστρωματικό χώρου του GO. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζονται κορυφές στα 595 cm⁻¹ και 845 cm⁻¹ οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις του δεσμού Al-OH και Al-O, αντίστοιχα 203, 204 αποδεικνύοντας την ύπαρξη τους στο τελικό υλικό.

134 Μέρος Δ Υποστυλωμένο γραφένιο με πολυοξοκατιόντα αργιλίου

Στο φάσμα του υλικού μετά την θέρμανση στους 200 °C (**PILGOK-200**) δεν εμφανίζονται σημαντικές μεταβολές σε σχέση με το υλικό πριν την θέρμανση. Στο **PILGOK-370** που είναι το υλικό μετά την θέρμανση στους 370°C, παρατηρήθηκαν σαφείς αλλαγές στο φάσμα του εξαιτίας της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου ενώ επιβεβαιώνεται η παρουσία του αργιλίου στο τελικό υλικό. Εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές^{203, 205} στα 621 cm⁻¹ των δεσμών Al-OH και στα 841 και 1120 cm⁻¹ οι οποίες προέρχονται από τις δονήσεις Al-O εμφανίζονται και ορισμένες ακόμα κορυφές στα 1388, 1453 και 1660 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές προέρχονται από τις δονήσεις Al-OH²¹² αλλά και από ομάδες οξυγόνου που έχουν παραμείνει στα φύλλα του γραφενίου μετά την θερμική αναγωγή . Τέλος η κορυφή στα 1736 cm⁻¹ προέρχεται από τον δεσμό C=C του γραφιτικού πλέγματος.

Δ4 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΑΔΑΜΑΝΤΥΛΑΜΙΝΗ-ΜΕΛΕΤΗ ΡΟΦΗΣΗΣ ΧΛΩΡΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΚΑΙ ΚΥΤΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός πολύ-λειτουργικού υβριδικού υλικού το οποίο αποτελείται από μια φυλλόμορφη μήτρα (οξείδιο του γραφενίου) και ένα κυκλοαλκάνιο (αδαμαντυλαμίνη). Η σύνθεση του υλικού βασίζεται στην χημεία ένθεσης όπου το κυκλοαλκάνιο λειτουργεί σαν υποστυλωτής εντός των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου

Η αδαμαντυλαμίνη (ADMA) είναι το αμινοπαράγωγο του μικρότερου μέλους της οικογένειας των αδαμαντανοειδών και είναι γνωστή με την εμπορική ονομασία Symmetrel που χρησιμοποιείται στην φαρμακοβιομηχανία σαν αντιικό και φάρμακο κατά της νόσου του πάρκινσον. Τα αδαμαντανοειδή έχουν δομή που μοιάζει με κελί δομημένο από άνθρακες και είναι πολύ σταθερές ενώσεις. Το όνομα τους οφείλεται στην ομοιότητα με την δομή του διαμαντιού που αποτελείται από δακτυλίους άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μονάδες-ομάδες δέκα ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν ένα τετρακυκλικό κελί συστήματος. Το αδαμαντάνιο είναι το απλούστερο μέλος των αδαμαντανοειδών, είναι άχρωμο, κρυσταλλικό, με οσμή καμφοράς και ο χημικός του τύπος είναι C₁₀H₁₆. Το μόριο του αποτελείται από τρία κυκλοεξάνια δαχτυλίδια διευθετημένα σε armchair, επίσης είναι άκαμπτο και σχεδόν ελεύθερο από τάσεις.

Το υβριδικό υλικό που προέκυψε χαρακτηρίστηκε πλήρως με περίθλαση ακτινών-Χ, φασματοσκοπίες FT-IR, Raman και XPS καθώς και με θερμική ανάλυση (DTA/TGA) και μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου (BET). Στην συνέχεια το υβριδικό υλικό δοκιμάστηκε σε δύο διαφορετικά πεδία εφαρμογών για να αποδειχτεί ο πολύ-λειτουργικός του χαρακτήρας. Αρχικά μελετήθηκε σε μια περιβαλλοντολογική εφαρμογή για την ικανότητα δέσμευσης χλωροφαινολών από υδατικά διαλύματα. Τέλος, στο πεδίο της βιοϊατρικής δοκιμάστηκε *in vitro* σε κυτταροτοξική μελέτη για την αντικαρκινική του δράση.

Δ4.1 Χαρακτηρισμός υβριδικού υλικού

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη μικροδομή των υλικών αναγνωρίζοντας πιθανές αλλαγές στο εσωτερικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου, επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχή ένθεση των διάφορων οργανικών μορίων αλλά και προβλέποντας την πιθανή διευθέτησή τους στο εσωτερικό των φυλλόμορφων υλικών. Στο Σχήμα Δ4.1 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα του υποστυλωμένου γραφενίου με αδαμαντυλαμίνη (**GO/ADMA**) σε σύγκριση με το αρχικό οξείδιο του γραφενίου (**GO**) σε γωνίες 2θ=2-25°.



Σχήμα Δ4.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ του οξειδίου του γραφενίου (GO) & του υβριδικού υλικού (GO/ADMA)

Όπως ήδη έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, στο διάγραμμα του οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται η κύρια ανάκλαση 001 με απόσταση $d_{001} = 7.4$ Å η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου L= d_{001} -6.1 Å= 1.3 Å. Στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού βλέπουμε ότι η κύρια ανάκλαση 001 μετατοπίζεται σε μικρότερη γωνία 2θ = 8.8°, από την οποία υπολογίστηκε η $d_{001} = 9.9$ Å. Επομένως, η ενδοστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου βρέθηκε ίση με: L= d_{001} -6.1 Å= 3.8 Å αποδεικνύοντας την ένθεση της αδαμαντυλαμίνης στον ενδοστρωματικό χώρο του φυλλόμορφου υλικού. Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος του μορίου (ADMA)²¹³, η τιμή αυτή υποδηλώνει ότι έχει εντεθεί με κεκλιμένο προσανατολισμό στον ενδοστρωματικό χώρο του GO²¹⁴⁻²¹⁶.

Η επιτυχής ενσωμάτωση του κυκλοαλκανίου (ADMA) στο οξείδιο του γραφενίου επιβεβαιώθηκε με τη φασματοσκοπία υπερύθρου. Στο Σχήμα Δ4.2 παρατίθενται τα φάσματα FTIR του αρχικού GO καθώς και του υβριδικού υλικού (GO/ADMA). Στο φάσμα του υβριδικού υλικού εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές - δονήσεις των ομάδων οξυγόνου στο πλέγμα του GO καθώς και οι κορυφές από τις δονήσεις των μεθυλενομάδων που υπάρχουν στο μόριο της αδαμαντυλαμίνης.



Σχήμα Δ4.2 :Φάσματα υπερύθρου του οξειδίου του γραφενίου (GO)και του υβριδικού υλικού (GO/ADMA)

Πιο αναλυτικά, στο φάσμα του υβριδικού υλικού διακρίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στις καρβοξυλομάδες στα 1060 cm⁻¹ (C-O), η ευρεία κορυφή στα 3420 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων που βρίσκονται στους δεσμούς C-OH καθώς και στα μόρια του νερού που υπάρχουν στο δείγμα υπό την μορφή υγρασίας και στα 1630 cm⁻¹ (C=C) του γραφιτικού πλέγματος. Ενώ φαίνεται να απουσιάζει η χαρακτηριστική κορυφή των εποξυομάδων στα 1215 cm⁻¹ γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μόριο της αδαμαντυλαμίνης προσκολλάται στα φύλλα του GO μέσω του μηχανισμού

138 Μέρος Δ Υβριδικά υλικά γραφενίου με αδαμαντυλαμίνη

πυρηνόφυλλης υποκατάστασης (SN₂) έπειτα από την διάνοιξή των δακτυλίων των εποξυ-ομάδων. Επιπλέον, στο υβριδικό υλικό εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 2855 και 2915 cm⁻¹ από τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών C-H και στα 1510 cm⁻¹ εξαιτίας των δονήσεων των δεσμών N-H επιβεβαιώνοντας την παρουσία του οργανικού μορίου στο τελικό υλικό.^{94, 217}

Τα γραφιτικά χαρακτηριστικά του υβριδικού υλικού μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman. Στο Σχήμα Δ4.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του υβριδικού υλικού σε σύγκρισή με το αρχικό οξείδιο του γραφενίου.



Σχήμα Δ4.3 :Φάσματα Raman του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του υβριδικού υλικού (GO/ADMA)

Στα φάσματα εμφανίζονται οι αναμενόμενες χαρακτηριστικές γραφιτικές κορυφές. Η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα 1580 cm⁻¹ (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα 1350 cm⁻¹ (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με sp³ υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτυώματος των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα¹⁹⁰⁻¹⁹². Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος¹⁹³ και βρέθηκε ίση με 1.02 σχεδόν αμετάβλητη από αυτή του αρχικού οξειδίου του γραφενίου η οποία έχει βρεθεί 0.90 αποκαλύπτοντας

ότι δεν έχει υποστεί περαιτέρω αλλοιώσεις κατά την διάρκεια της αντίδρασης μιας και σύμφωνα με το φάσμα υπερύθρου το μόριο της αδαμαντυλαμίνης προσκολλάται μέσω SN₂ στις εποξυ-ομάδες του GO.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η παρουσία και η ακεραιότητα του μορίου της αδαμαντυλαμίνης στο οξείδιο του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μελέτη με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών-Χ. Στο σχήμα Δ4.4 παρατίθενται τα φάσματα στην περιοχή C1s του υβριδικού υλικού αλλά και των αρχικών υλικών (GO και ADMA) για σύγκριση.



Σχήμα Δ4.4: Φάσμα XPS στην περιοχή C1s του υβριδικού υλικού (GO/ADMA) σε σύγκριση με τα αρχικά υλικά GO και ADMA

Το φάσμα του υβριδικού υλικού στην περιοχή C1s μπορεί να αναλυθεί σε τέσσερις επιμέρους κορυφές, η κάθε μια από τις οποίες έχει διαφορετική ενέργεια δέσμευσης εξαιτίας του διαφορετικού είδους δεσμών που αντιπροσωπεύουν. Αναλυτικότερα, η κορυφή με ενέργεια 285.0 eV αντιπροσωπεύει τους δεσμούς C-C τόσο του πλέγματος του οξειδίου του γραφενίου, όσο και του κυκλοαλκανίου. Το ποσοστό που κατέχει είναι 54.3% του συνολικού εμβαδού της κορυφής του άνθρακα, και είναι σχεδόν διπλάσιο από το αντίστοιχο ποσοστό για το GO (27.7%) αποδεικνύοντας την παρουσία του ADMA στο τελικό υλικό. Η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης 286.3 eV οφείλεται στους δεσμούς C-O και C-N με ποσοστό 23.8%. τέλος, οι δύο κορυφές στα 287.9 eV και 289.6 eV αποδίδονται στους δεσμούς C=O και C(O)O, αντίστοιχα.

Στο σχήμα Δ4.4 παρουσιάζονται τα φάσματα του υβριδικού υλικού και του αρχικού ADMA στην περιοχή N1s. Η ευρεία κορυφή που εμφανίζουν είναι το αποτέλεσμα από το άθροισμα δύο ξεχωριστών κορυφών. Αναλυτικότερα, στο φάσμα της αδαμαντυλαμίνης η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης στα 401.5 eV αντιπροσωπεύει τις πρωτονιωμένες αμίνες, ενώ αυτή με ενέργεια δέσμευσης 400.1 eV αποδίδεται στην αμινομάδα που διαθέτει το μόριο.¹⁹⁴ Στο φάσμα του υβριδικού υλικού η κορυφή εξαιτίας των πρωτονιωμένων αμινών παραμένει αμετάβλητη στα 401.5 eV, ενώ εντοπίζεται μία κορυφή με ενέργεια δέσμευσης 399.8 eV, η οποία αποδίδεται στον δεσμό C-N-C αποδεικνύοντας την ομοιοπολική σύνδεση του μορίου της αδαμαντυλαμίνης στα φύλλα του οξειδίου του γραφένιου.¹³⁷



Σχήμα Δ4.5: Φάσμα XPS στην περιοχή N1s του υβριδικού υλικού (GO/ADMA) σε σύγκριση με το ADMA

Επιπλέον, η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) σε συνδυασμό με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA), παρέχει ένα πλήθος πληροφοριών, όπως το ποσοστό του νερού που συγκρατείται, το ποσοστό των μορίων της αδαμαντυλαμίνης που έχει εντεθεί στο οξείδιο του γραφενίου και τέλος τη θερμική σταθερότητα του υλικού. Στο Σχήμα Δ4.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα DTA/TG του υβριδικού GO/ADAM.



Σχήμα Δ4.6: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του υποστυλωμένου γραφενίου GO/ADMA

142 Μέρος Δ Υβριδικά υλικά γραφενίου με αδαμαντυλαμίνη

Πιο συγκεκριμένα, στην καμπύλη TG παρατηρείται απώλεια βάρους ~5% μέχρι τους 120 °C η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των φυσικά προσροφημένων μορίων νερού. Πάνω από αυτή την θερμοκρασία στην καμπύλη DTA εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές όπως και στην περίπτωση του αρχικού GO. Η πρώτη με επίκεντρο στους 230°C που αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~20% κ.β. Η δεύτερη στους 540°C αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος του οξειδίου του γραφενίου αλλά και στην καύση του κυκλοαλκανίου με απώλεια μάζας ~60% κ.β. Στην θερμοκρασιακή περιοχή 240-440°C εντοπίζεται μια μικρή εξώθερμη κορυφή στους ~330°C που προέρχεται από την καύση των αμινομάδων της αδαμαντυλαμίνης με απώλεια μάζας ~12% κ.β.²¹⁸

Τέλος, το υβριδικό υλικό GO/ADMA μελετήθηκε με ποροσιμετρία αζώτου στους 77 Κ, ούτως ώστε να υπολογιστεί η ειδική του επιφάνεια. Στο Σχήμα Δ4.7 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης που χαρακτηρίζονται ψευδό-τύπου ΙΙ¹⁸⁵ με σιγμοειδή βρόγχο υστέρησης τύπου Η3 χαρακτηριστικός των φυλλόμορφων δομών (plate-like particles) που εμφανίζουν σχιστούς πόρους και υποδεικνύει τον εγκλωβισμό του αζώτου σε περιοχές μέσα στο δείγμα όπου είναι δύσκολο να εκροφηθεί ^{185, 186}



Σχήμα Δ4.7: Ισόθερμος καμπύλη προσρόφησης(•) και εκρόφησης (•)του υποστυλωμένου γραφενίου GO/ADMA

Από τη κλίσης της ισόθερμου BET, η οποία παριστάνεται γραφικά από τις τιμές $P/[V(P_o-P)]$ σαν συνάρτηση του λόγου P/P_o , προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια S_{BET} ίση με 37 m²/g, τέσσερις φορές μεγαλύτερη από αυτή του αρχικού GO (9 m²/g). Η αύξηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση και άρα είναι περισσότερο προσβάσιμος ο ενδοστρωματικός χώρος. Παρόλα αυτά, η τιμή της ειδικής επιφάνειας είναι χαμηλή και μια πιθανή εξήγηση είναι ότι τα μόρια της αδαμαντυλαμίνης αποφράσουν τους πόρους του υλικού που δημιουργούνται μετά την ένθεση της στο GO.

Δ4.2 Μελέτη της ικανότητας για την προσρόφηση οργανικών ρύπων

Το παραγόμενο υβριδικό υλικό GO/ADAM μελετήθηκε ως προς την ικανότητά του να προσροφά οργανικούς ρυπαντές (παράγωγα φαινολών) από υδατικά διαλύματα. Στο Σχήμα Δ4.8 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των χλωροφαινολών: 2,4-διχλωροφαινόλη (**DCP**), 2,4,6-τριχλωροφαινόλη (**TCP**) και πενταχλωροφαινόλη (**PCP**) σε συγκέντρωση 20 μM διαλύματος μεθανόλη:H₂O 70:30 κ.ό. Οι κορυφές που σημειώνονται επάνω στο σχήμα χρησιμοποιούνται για την ποσοτική ανάλυσης της προσρόφησης για την κάθε χλωροφαινόλη στα προς μελέτη υλικά.



Σχήμα Δ4.8: Φάσματα UV-Vis των DCP, TCP και PCP.

Στο Σχήμα Δ4.9 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα απορρόφησης των DCP και TCP τόσο για το υβριδικό υλικό GO/ADAM όσο και για το αρχικό GO. Μετά από την ποσοτικοποίηση τους και με βάση τα φάσματα των χλωροφαινολών σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, υπολογίστηκε η ποσότητα της χλωροφαινόλης που απορροφάται κάθε φορά από τα υλικά. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάστηκαν οι ισόθερμες καμπύλες που παρουσιάζονται στο σχήμα Δ4.10



Σχήμα Δ4.9. Φάσματα UV-Vis των DCP και TCP για το αρχικό GO και το υβριδικό υλικό GO/ADMA

Αναλυτικότερα, στο Σχήμα Δ4.10 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης των χλωροφαινολών στο αρχικό GO και στο υβριδικό GO/ADMA. Όπως φαίνεται από τις καμπύλες το οξείδιο του γραφενίου δεν προσροφά κανένα είδος χλωροφαινολών, ενώ το υβριδικό υλικό προσροφά επιλεκτικά την διχλωροφαινόλη με ποσοστό που φτάνει στα 32 μM/mg. Επίσης. παρουσιάζει μικρό ποσοστό προσρόφησης της τριχλωροφαινόλης (1.3 μM/mg) και μηδαμινό για την πενταχλωροφαινόλη.



Σχήμα Δ4.10. Ισόθερμες προσρόφησης Langmuir των χλωροφαινολών (DCP, TCP και PCP) σε GO και GO/ADMA

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να ερμηνευτούν με βάση το μοριακό μέγεθος των φαινολών και του μορίου της αδαμαντυλαμίνης (Πίνακας Δ4.1) που έχει παρεμβληθεί εντός του ενδοστρωματικού χώρου του GO και κρατά τα φύλλα σε απόσταση, σε συνδυασμό με την απόσταση L που έχει προκύψει από την περίθλαση ακτινών-Χ. Με βάση τα αποτελέσματα είναι προφανές ότι το μέγεθος του μορίου της DCP είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με το μέγεθος του ADMA (που παίζει τον ρόλο του υποστυλωτή στο GO/ADMA) επιτρέποντας την είσοδο στους πόρους του υποστυλωμένου υβριδικού υλικού. Από την άλλη ο μοριακός όγκος της PCP και TCP είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον ελεύθερο χώρο στους πόρους του GO/ADMA μη επιτρέποντας την είσοδό τους στο εσωτερικό του υποστυλωμένου υλικού.

	Μοριακό μέγεθος(ų)	Χημική δομή	Πραγματικός όγκος
РСР	83.21	CI CI CI CI CI	
ТСР	67.92	CI CI CI	
DCP	60.23	OH CI	
ADMA	79.34	NH ₂	

Πίνακας Δ4.1: Μοριακό μέγεθος, χημικός τύπος και πραγματικός όγκος των χλωροφαινολών και της αδαμαντυλαμίνης

Δ4.3 In Vitro μελέτη της κυτταροτοξικής δράσεως

Το παραγόμενο υβριδικό υλικό (GO/ADMA) αλλά και τα αρχικά υλικά (GO και ADMA) μελετήθηκαν in vitro για την αντικαρκινική τους δράση. Στην μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο καρκινικές κυτταρικές σειρές (LMS, A549) και μια φυσιολογική κυτταρική σειρά (MRC-5) .Η κυτταροκαλλιέργεια και ο υπολογισμός της αναστολής του κυτταρικού πολλαπλασιασμού με τη μέθοδο MTT (σχήμα Δ4.11) περιγράφονται στο πειραματικό μέρος. Η τιμή της μέσης ανασταλτικής δράσης IC50 (Inhibitory Concentration) και η τυπική απόκλιση παρουσιάζονται στον Πίνακα Δ4.2 και αναπαρίστανται γραφικά στο σχήμα Δ4.12



Σχήμα Δ4. 11. Κυτταροκαλλιέργεια σε θρεπτικό υλικό DMEM για μελέτη αντικαρκινικής δράσης με την μέθοδο MTT

Πίνακας Δ4.2: Τιμές IC50 των GO, ADMA GO/ADMA έναντι LMS, A549 MRC-5

IC50 (mg/mL)	LMS	A549	MRC-5	
GO	295±57	259±48	480±39.6	
ADMA	79±7.2	122±13.7	149±38.6	
GO/ADMA	154±31.8	192±27.6	425±52.6	

Παρατηρούμε ότι όλα τα υλικά παρουσιάζουν ισχυρή κυτταροτοξική δράση έναντι των καρκινικών κυττάρων (LMS, A549), ενώ παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική χαμηλότερη (p<0.05) κυτταροτοξική δράση έναντι των φυσιολογικών κυττάρων (MRC-5). Είναι αξιοσημείωτο ότι τα GO και GO/ADMA εμφανίζουν κυτταροτοξική δράση στα MRC-5 σε συγκεντρώσεις πάνω από 400mg/mL. Τέλος παρατηρήθηκε ότι και στις δύο καρκινικές κυτταρικές σειρές το υβριδικό υλικό επιδεικνύει στατιστικά σημαντική (p<0.05) αυξημένη κυτταροτοξική δράση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ομάδες στις οποίες προστέθηκε το GO (p<0.05).



Σχήμα Δ4. 12: Γραφική αναπαράσταση της τιμής IC50 (σε mg/mL) για το υβριδικό υλικό και τα αρχικά υλικά σε όλες τις κυτταρικές σειρές. ^a Στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των ομάδων (p<0.05)

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι τόσο τα αρχικά όσο και το υβριδικό υλικά παρουσιάζουν κυτταροτοξική δράση στις καρκινικές σειρές, ενώ δεν επηρεάζουν σημαντικά τα φυσιολογικά κύτταρα με εξαίρεση το ADMA που παρουσιάζει κυτταροτοξική δράση σε αρκετά χαμηλότερη συγκέντρωση. Σε σύγκριση με την ομάδα ελέγχου (control) που περιέχει διαφορετικούς όγκους αποστειρωμένου νερού ίσο με τον όγκο των διαλυμάτων των υλικών που ελέχθησαν, δεν παρουσιάζουν καμία κυτταροτοξικότητα σε όλες τις κυτταρικές σειρές (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται)

Δ5 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΟΡΓΑΝΟΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΓΡΑΦΕΝΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η ανάπτυξη υβριδικών υλικών του οξειδίου του γραφενίου με οργανικές ενώσεις. Η ένθεση οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο φυλλόμορφων υλικών είναι μια κοινή τεχνική τροποποίησης δεδομένου της απλότητας της αντίδρασης, που τις περισσότερες φορές λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και επιτρέπει τον έλεγχο των χημικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων υβριδικών υλικών.²¹⁹

Η οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν διαθέτουν τουλάχιστον μια αμινομάδα με σκοπό την πρόσδεση τους μέσω του μηχανισμού πυρηνόφιλης υποκατάστασης SN₂ έπειτα από την διάνοιξη του εποξυδικού δακτυλίου. Το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας καθώς και το είδος και ο αριθμός των υπόλοιπων λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν οι οργανικές ενώσεις φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο ένθεσής τους ανάμεσα στα φύλλα του γραφενίου καθώς και στις τελικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών.

Ο δομικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού όπως περίθλαση ακτινών-Χ, φασματοσκοπίες FT-IR και Raman και θερμική ανάλυση (DTA/TGA). Ορισμένα από τα υλικά που παρήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν σαν φορείς ακινητοποίησης ενζύμων και στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση τους στην δραστικότητα και σταθερότητα των ενζύμων.

Δ5.1 Χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών

Στο σχήμα Δ5.1 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτινών-Χ του GO και των υβριδικών υλικών με οργανικές ενώσεις (αμινοπαράγωγα). Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: Ολεϋλαμίνη (Oleyl), Δωδεκυλαμίνη (DODA), Εξαμεθυλενοδιαμίνη (HEX), Εξαμεθυλενοάμινο διθειοκαρβαμίδιο (DTC), Αμινοεντεκανοϊκό οξύ (AA), οξύ Κυστεαμίνη Αμινοβαλερικό (VAL), (CYST), Σερίνη (SER) και Τρις(υδροξυμέθυλο)αμινομεθάνιο (**TRIS**).



Σχήμα Δ5.1: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με το αρχικό GO.

Στο διάγραμμα του οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται η κύρια ανάκλαση 001 σε γωνία 2θ=12° και από την εξίσωση του Bragg υπολογίστηκε η d_{001} = 7.4 Å από την οποία προκύπτει απόσταση ενδοστρωματικού χώρου L= d_{001} -6.1 Å= 1.3 Å. Η απόσταση αυτή οφείλεται στα φυσικώς προσροφημένα μόρια νερού τα οποία βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο του GO.

Μετά την ένθεση των οργανικών μορίων στο οξείδιο του γραφενίου η κύρια ανάκλαση 001 μετατοπίζεται για όλες τις περιπτώσεις σε μικρότερη γωνία 2θ≅5.3°-10.9°. Επομένως πραγματοποιείτε αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου από 2.0 έως 10.5 Å κατά περίπτωση. Στον πίνακα Δ5.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η γωνία ανάκλασης (2θ), η d₀₀₁-κρυσταλλική απόσταση, η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου (L) καθώς και μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά των οργανικών ενώσεων, όπως ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που υποδηλώνει το μήκος της υδρογονανθρακικής και το είδος των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν.

	2 0 (º)	d001 (Å)	L (Å)	Αρ. Ατόμων C	Ομάδα
GO	12	7.4	1.3	-	-
GO/Oleyl	5.4	16.3	10.2	18	-CH ₃
GO/DODA	5.3	16.6	10.5	12	-CH ₃
GO/AA	9.8	9.0	2.9	11	-СООН
GO/HEX	9.8	9.0	2.9	6	-NH ₂
GO/DTC	9.8	9.0	2.9	6	-CS ₂
GO/VAL	10.9	8.1	2.0	5	-СООН
GO/TRIS	10.5	8.4	2.3	4	-0H (x3)
GO/CYST	9.9	8.9	2.8	2	-SH
GO/SER	10.9	8.1	2.0	2	-СООН/- ОН

Πίνακας Δ5.1: Γωνία ανάκλασης (2θ), d₀₀₁-κρυσταλλική απόσταση και απόσταση ενδοστρωματικού χώρου (L) του GO και των υβριδικών υλικών.

Όλες οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν έχουν τουλάχιστον μία τερματική πρωτοταγή αμινομάδα (-NH₂) η οποία μέσω της πυρηνόφιλης υποκατάστασης αντιδρά με την επόξυ ομάδες του GO και την περαιτέρω δημιουργία του δεσμού (GO)C-NH-R όπου το R διαφοροποιείται αναλόγως της οργανικής ένωσης. Διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις με μεγάλο μήκος αλυσίδας αλλά και υδρόφοβες ομάδες (αλκύλια) όπως η ολεϊλαμίνη και η δωδεκυλαμίνη προκαλούν μεγαλύτερη αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου σε σχέση με ενώσεις που έχουν εξίσου μεγάλο μήκος αλυσίδας αλλά διαθέτουν μια υδρόφιλη ομάδα (π.χ.-COOH) όπως το αμινοεντεκανοϊκό οξύ.

152 Μέρος Δ

Υβριδικά οργανοτροποποιημένα γραφένια

Γενικότερα είναι σαφές ότι ο τρόπος ένθεσης των οργανικών ενώσεων εξαρτάται από το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας αλλά κυρίως από τις λειτουργικές ομάδες που διαθέτουν γιατί αλληλεπιδρούν με τις ομάδες του GO.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε στην συνέχεια για το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Τα φάσματα απορρόφησης των υβριδικών υλικών που προέκυψαν μετά τη ένθεση των οργανικών ενώσεων στο οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ5.2. συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα του αρχικού GO.



Σχήμα Δ5.2: Φάσματα υπερύθρου των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με το αρχικό GO.

Σε όλα τα φάσματα των υβριδικών υλικών διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 2853 και 2920 cm⁻¹ που προέρχονται από τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών C-H της υδρογονανθρακικής αλυσίδας και περίπου στα 1465 cm⁻¹ εξαιτίας των δονήσεων των δεσμών N-H κυρίως λόγω των πρωτονιωμένων αμινομάδων επιβεβαιώνοντας την παρουσία του οργανικού μορίου στο τελικό υβριδικό υλικό.^{94, 217} Στην περίπτωση μάλιστα του GO/DTC η κορυφή στα 1340 cm⁻¹ από τις δονήσεις του δεσμού C=S αποτελεί επιπλέον απόδειξη της παρουσίας του DTC στο τελικό υβριδικό υλικό.

Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των ομάδων του οξυγόνου του GO σε αρκετές περιπτώσεις επικαλύπτονται από άλλες δονήσεις. Παρόλα αυτά, διακρίνονται οι δονήσεις του δεσμού Ο-Η στα ~3410 cm⁻¹ κυρίως από την παρουσία των προσροφημένων μορίων του νερού και στα ~1390 cm⁻¹ εξαιτίας των υδροξυλομάδων. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του GO/TRIS διακρίνεται σε αυτή την συχνότητα μια έντονη οξεία κορυφή προφανώς λόγω της παρουσίας της TRIS η οποία διαθέτει τρεις υδροξυλομάδες. Ευδιάκριτες είναι σε όλα τα φάσματα οι κορυφές των C=C και C-O σε συχνότητες ~1630cm⁻¹ και ~1060cm⁻¹, αντίστοιχα.¹⁶¹

Τέλος, η κορυφή στα 1215 cm⁻¹ η οποία προέρχεται από τις δονήσεις των εποξυ-ομάδων μειώνεται αρκετά σε ένταση εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού που δημιουργείται μεταξύ αυτών των ομάδων και των αμινομάδων των οργανικών ενώσεων.

Είναι γνωστό ότι η Φασματοσκοπία Raman είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των γραφιτικών δομών και για αυτό επιλέχθηκε για την μελέτη των γραφιτικών χαρακτηριστικών των υλικών που προέκυψαν από την ένθεση διαφόρων οργανικών ομάδων στο οξείδιο του γραφενίου. Στο Σχήμα Δ5.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman στην περιοχή από 1000-2000 cm⁻¹ των υβριδικών υλικών σε σύγκρισή με το αρχικό οξείδιο του γραφενίου.



Σχήμα Δ5.3: Φάσματα Raman των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με το αρχικό GO

154 Μέρος Δ Υβριδικά οργανοτροποποιημένα γραφένια

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα 1580 cm⁻¹ (G-Band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η εμφάνιση της κορυφής σε συχνότητα 1350 cm⁻¹ (D band) αποδίδεται είτε σε άτομα άνθρακα με sp³ υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτυώματος των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα¹⁹⁰⁻¹⁹². Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος¹⁹³ και βρέθηκε για το αρχικό οξειδίου του γραφενίου 0.90 ενώ για τα υβριδικά υλικά ο λόγος διαφοροποιείται ελαφρώς και κυμαίνεται από 0.94-1.27. Η διαφοροποίηση αυτή είναι μικρή και δεν αποτελεί ένδειξη περεταίρω αλλοίωσης του γραφιτικού πλέγματος και κυρίως οφείλεται σε μείωση του μεγέθους των γραφιτικών φύλλων.¹⁷⁵

Η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων αξιολογήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση, ενώ το ποσοστό της οργανικής ένωσης που έχει ακινητοποιηθεί σε σχέση με την συνολική μάζα του υλικού υπολογίστηκε μέσω θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης Στο Σχήμα Δ5.4 παρουσιάζονται οι καμπύλες DTA/%TG των υβριδικών υλικών.

Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη εντοπίζεται σε θερμοκρασίες ~137-245°C λόγω της θερμικής αποσύνθεσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου του GO και η δεύτερη σε θερμοκρασίες ~430-620 °C εξαιτίας της καύσης του γραφιτικού πλέγματος.



Σχήμα Δ5.4: Διαγράμματα DTA (αριστερός άξονας)/%TG (δεξιός άξονας) συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C) των υβριδικών υλικών

Από τις καμπύλες της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης υπολογίστηκε το % κ.β ποσοστό του προσροφημένου νερού από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και τους 120 °C, από εκεί και μέχρι τους ~230 °C υπολογίστηκε το % κ.β. ποσοστό λόγω της απομάκρυνσης των λειτουργικών ομάδων του GO. Στο θερμοκρασιακό εύρος από 230°C έως την θερμοκρασία μέχρι πριν την έναρξη της καύσης του γραφιτικού πλέγματος (~ 450° C) παρατηρείται απώλεια μάζας που αποδίδεται κυρίως στην καύση των οργανικών ενώσεων^{162, 218}. Τέλος, υπολογίστηκε η απώλεια βάρους που οφείλεται στο γραφιτικό πλέγματος και καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό. Στον πίνακα Δ5.2 παρουσιάζονται τα ακριβή αποτελέσματα από την διαφορική θερμική ανάλυση και τα ποσοστά της απώλεια μάζας που προέκυψαν από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για όλα τα υβριδικά υλικά.

	Θερμοκρασία (°C)		% κ.β.			
	Αποσύνθεση ομάδων οξυγόνου	Καύση γραφιτικού πλέγματος	Προσροφημένο νερό	Ομάδες οξυγόνου	Οργανική ένωση	Γραφιτικό πλέγμα
GO/Oleyl	200	610	3	21	18	58
GO/DODA	137	622	4	24	28	44
GO/HEX	185	525	10	26	15	49
GO/AA	209	475	14	26	28	32
GO/VAL	220	430	18	21	10	51
GO/TRIS	230	550	14	23	11	52
GO/SER	245	560	14	26	8	52
GO/DTC	175	555	9	17	23	51
GO/CYST	160	620	12	18	18	52

Πίνακας Δ5.2: Αποτελέσματα από την διαφορική θερμική ανάλυση και από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τα υβριδικά υλικά

Δ5.2 Μελέτη της επίδρασης των υβριδικών υλικών στην δραστικότητα και σταθερότητα του κυτοχρώματος-c

Στην συνέχεια ορισμένα από τα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν και πιο συγκεκριμένα τα GO/AA, GO/HEX και GO/DODA καθώς και το αρχικό GO, χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς ακινητοποίησης ενός σημαντικού οξειδοαναγωγικού ενζύμου του κυτοχρώματος C. Σκοπός ήταν η μελέτη της επίδρασης των υβριδικών υλικών στην δραστικότητα και σταθερότητα του εν λόγω ενζύμου.

Μελέτη επίδρασης συγκεντρώσεως των νανοϋλικών στη δραστικότητα

Μέσω της οξείδωσης του ABTS, το οποίο είθισται να χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για το κυτόχρωμα c, μελετήθηκε το πως επιδρά η συγκέντρωση των

υβριδικών υλικών GO/AA, GO/HEX και GO/DODA καθώς και του GO, στη δραστικότητα του οξειδοαναγωγικού ενζύμου κυτόχρωμα-c.



Σχήμα Δ5.5: Σχετική ενεργότητα ελεύθερου κυτοχρώματος συναρτήσει αυξανόμενων συγκεντρώσεων νανοϋλικού

Παρατηρώντας το σχήμα Δ5.5 φαίνεται ξεκάθαρα η θετική επίδραση της παρουσίας του αρχικού GO αλλά και των υβριδικών υλικών στο διάλυμα της ενζυμικής αντίδρασης, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις η δραστικότητα του ενζύμου είναι μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται απουσία νανοϋλικών. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοϋλικών, συνοδεύεται από αύξηση της δραστικότητας του κυτοχρώματος. Ιδιαίτερη περίπτωση είναι αυτή της παρουσίας του οξειδίου του γραφενίου όπου παρατηρείται μια πολύ μεγάλη ενεργοποίηση του κυτοχρώματος. Το πιθανώς να οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των αποτέλεσμα αυτό λειτουργικών ομάδων του GO με το κυτόχρωμα, οι οποίες προκαλούν αλλαγές διαμόρφωση της πρωτεΐνης, οδηγώντας σε αυξημένη ενζυμική στη δραστικότητα. Στην περίπτωση των υβριδικών υλικών, υπάρχει αύξηση της δραστικότητας του κυτοχρώματος, αλλά σε βαθμό σαφώς μικρότερο αυτή παρουσία του μη τροποποιημένου GO.

158 Μέρος Δ Υβριδικά οργανοτροποποιημένα γραφένια

Μελέτη σταθερότητας παρουσία νανοϋλικών – επώαση με γουαϊακόλη

Στη συνέχεια μελετήθηκε η σταθερότητα του κυτοχρώματος παρουσία των νανοϋλικών. Για την μελέτη αυτή, πραγματοποιήθηκε οξείδωση της γουαϊακόλης, η οποία είναι ένας ενδιάμεσος ρύπος και το κυτόχρωμα μπορεί να την οξειδώσει με πολύ καλή ταχύτητα. Το κυτόχρωμα μεταφέρει e⁻ από δότη σε δέκτη οπότε μέσα σε μια αντίδραση απαιτούνται δύο υποστρώματα που θα ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια. Στην παρούσα φάση, η γουαϊακόλη λειτουργεί ως δότης και το H₂O₂ ως δέκτης, με την παρουσία των νανοϋλικών επιτυγχάνεται ο έλεγχος της ταχύτητας εναλλαγής των ηλεκτρονίων.



Σχήμα Δ5.6: Σταθερότητα του κυτοχρώματος c παρουσία νανοϋλικών, συναρτήσει του χρόνου επώασης

Στο σχήμα Δ5.6, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επώασης του ελεύθερου ενζύμου παρουσία νανοϋλικών. Παρατηρείται ότι σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, η παρουσία των νανοϋλικών επιδρά θετικά στη σταθερότητα του κυτοχρώματος. Για όλα τα υβριδικά υλικά, η εναπομένουσα δραστικότητα του κυτοχρώματος παραμένει πολύ μεγάλη ακόμα και μετά από 24 ώρες επώαση, και πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του ελεύθερου ενζύμου, απουσία
νανοϋλικών. Τα υλικά που παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα είναι τα GO/AA και GO/HEX τα οποία διαθέτουν –COOH και -NH₂ .λειτουργικές ομάδες αντίστοιχα και φαίνεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο στην σταθερότητα του ενζύμου.

Μελέτη σταθερότητας ακινητοποιημένου ενζύμου – επώαση με γουαϊακόλη

Μετά την ολοκλήρωση της ακινητοποίησης με προσρόφηση (μη ομοιοπολική σύνθεση) του κυτοχρώματος, έγινε εκ νέου μελέτη της σταθερότητας του ενζύμου, με επώαση σε γουαϊακόλη όπως και προηγουμένως.



Σχήμα Δ5.7: Σταθερότητα του ακινητοποιημένου κυτοχρώματος c συναρτήσει του χρόνου επώασης

Από το παραπάνω σχήμα Δ5.7 παρατηρήθηκε πως το ακινητοποιημένο κυτόχρωμα σε νανοϋλικά παραμένει στις περισσότερες περιπτώσεις πιο σταθερό από το ελεύθερο, μετά από 24 ώρες επώασης. Η ακινητοποίηση φαίνεται να σταθεροποιεί το κυτόχρωμα, οδηγώντας σε αρκετά αυξημένη

160 Μέρος Δ

Υβριδικά οργανοτροποποιημένα γραφένια

δραστικότητα ακόμα και μετά από μεγάλα διαστήματα επώασης. Λόγω της μεγάλης και επίπεδης επιφάνειας που κατέχουν τα συγκεκριμένα νανοϋλικά, ευνοείται η πρόσδεση μεγάλων ποσοτήτων ενζύμου, οδηγώντας στη δημιουργία σταθερών συμπλόκων ενζύμου-νανοϋλικού, που έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη σταθερότητα του βιομορίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το ακινητοποιημένο κυτόχρωμα c σε GO/DODA, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα, καθώς η δραστικότητα που εμφανίζει με το πέρας 24 ωρών, είναι περίπου 5 φορές μεγαλύτερη απ' αυτή του ελεύθερου κυτοχρώματος.

• Μελέτη της δομής του ενζύμου με φάσματα απορρόφησης UV-vis

Στο φάσμα του κυτοχρώματος C, που διαθέτει ένα μόριο αίμης, παρατηρείται μια έντονη κορυφή μεταξύ 400-450nm, η οποία είναι γνωστή ως κορυφή Soret. Τυχόν μετατοπίσεις της κορυφής αυτής, συνεπάγονται την ύπαρξη διαταραχών στο μικροπεριβάλλον της αίμης, οι οποίες μπορούν να έχουν επιπτώσεις στην δραστικότητα του ενζύμου αλλά και στον μηχανισμό με τον οποίο καταλύει τις αντιδράσεις.

Πιο αναλυτικά, στο φάσμα του κυτοχρώματος c, εμφανίζονται 3 κορυφές απορρόφησης: η κορυφή α στα 521-527nm, η κορυφή β στα 550-558nm, και η κορυφή γ, η επονομαζόμενη soret, στα 415-423nm. Το φάσμα αποτελεί αντανάκλαση της διαμόρφωσης της πρωτεΐνης στο χώρο, καθώς μικρομεταβολές στο περιβάλλον του ενζύμου, εμφανίζονται ως μετατοπίσεις των κορυφών απορρόφησης.



Σχήμα Δ5.8: Φάσματα απορρόφησης (UV-vis) κυτοχρώματος c παρουσία των υβριδικών υλικών

Από τα φάσματα απορρόφησης που παρουσιάζονται στο σχήμα Δ5.8 (ενώ οι τιμές απορρόφησης παρουσιάζονται στον πίνακα Δ5.3) φαίνεται ότι η παρουσία των τροποποιημένων φύλλων οξειδίου του γραφενίου έχει μικρή επίδραση στο φάσμα απορρόφησης του κυτοχρώματος. Δεν παρατηρούνται μεταβολές της κορυφής Soret, ενώ πολύ μικρές αλλαγές στην ένταση της απορρόφησης λαμβάνουν χώρα. Οι μεταβολές αυτές υποδηλώνουν μικρές αλλαγές στο μικροπεριβάλλον της αίμης, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα το ενεργό κέντρο του ενζύμου να είναι πιο εύκολα προσβάσιμο.

	απορρόφηση	λmax
Buffer	0.1512	410
GO/AA	0.1506	410
GO/HEX	0.1262	410
GO/DODA	0.1407	410

Πίνακας Δ5.3: Τιμές απορρόφησης και μήκους κύματος

Μέτρηση Bradford

Η μέτρηση Bradford μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε το ποσοστό του ενζύμου που έχει καταφέρει να ακινητοποιηθεί πάνω στα νανοϋλικά. Αναλυτικότερα, υπολογίστηκαν : 89% για το GO, 68% για το GO/AA, 28% για το GO/HEX και 31% για το GO/DODA.

Τα ποσοστά ακινητοποίησης αντιστοιχούν στην ποσότητα του ενζύμου που έχει ακινητοποιηθεί σε 1mg νανοϋλικού. Στην περίπτωση του GO και GO/AA παρατηρείται υψηλό ποσοστό ακινητοποίησης, ενώ στην περίπτωση των GO/HEX και GO/DODA τα ποσοστά ακινητοποίησης είναι αρκετά μικρά. Φαίνεται λοιπόν πως η φύση του νανοϋλικού επηρεάζει διαφορετικά τη σύνδεση του με το ένζυμο, προφανώς λόγω των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων (υδρόφοβων και ηλεκτροστατικών) που δημιουργούνται μεταξύ των διαφορετικών πλευρικών ομάδων στην επιφάνεια των νανοϋλικών και των αμινοξέων στην επιφάνεια της ελεύθερης πρωτεΐνης.

Δ6 ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΜΕ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται ένας εναλλακτικός τρόπος για την παραγωγή υψηλής ποιότητας υποστυλωμένο γραφένιο έχοντας ως υποστυλωτές μόρια φουλερενίων. Η πρωτοτυπία, σε σχέση με τα όσα έχουν παρατεθεί στα προηγούμενα κεφάλαια είναι ότι χρησιμοποιείται ο νιτρικός γραφίτης (Graphite Nitrate, **GN**) ως φυλλόμορφο υποστηρικτικό υλικό (host material) και όχι το οξείδιο του γραφενίου.

Ο νιτρικός γραφίτης αποτελείται ουσιαστικά από φύλλα γραφενίου εντός των οποίων παρεμβάλλονται νιτρικά ανιόντα που προέρχονται από μόρια νιτρικού οξέος, τα οποία δεν είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα ούτε προκαλούν «ζημία» στα φύλλα του γραφίτη. Η ακριβής δομή του αποτέλεσε έναν πραγματικό γρίφο εξαιτίας της εξαιρετικής του αστάθειας με την πάροδο του χρόνου. Μία από τις πλέον ευρέως αποδεκτές εξηγήσεις για την δομή του δόθηκε από τον Fuzellier το 1977 ²²⁰. Σε γενικές γραμμές, τα μόρια του νιτρικού οξέως εισέρχονται ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη σχηματίζοντας τελικά τον νιτρικό γραφίτη τύπου ΙΙ μετά από n-οστά στάδια, όπου το n υποδηλώνει τον αριθμό των γραφιτικών φύλλων που παρεμβάλλονται μεταξύ των νιτρικών ανιόντων. Στον νιτρικό γραφίτη τύπου ΙΙ παρεμβάλλονται μόνο δυο γραφιτικά φύλλα και χαρακτηρίζεται αρχικά ως α' κρυσταλλική φάση με στοιχειομετρία $C_{24n}^+ \cdot NO_3^- \cdot 5NO_3$ με ενδοστρωματική απόσταση 0.8 Å. Σε αυτή την φάση τα μόρια του νιτρικού οξέος τοποθετούνται κάθετα ως προς το επίπεδο του γραφίτη. Αυτή η φάση μετασχηματίζεται αυθόρμητα στην β' κρυσταλλική φάση με στοιχειομετρία $C_{24n}^+ \cdot NO_3^- \cdot 2NO_3$ και ενδοστρωματική απόσταση 0.65 Å, ενώ τα μόρια του νιτρικού οξέος τοποθετούνται παράλληλα με το γραφιτικό επίπεδο¹⁶⁹ (Σχήμα Δ6.1). Η υγρασία παίζει σημαντικό ρόλο γιατί οδηγεί σε υποκατάσταση των μορίων του νιτρικού οξέος με μόρια νερού, με γραμμομοριακή αναλογία H_2O/HNO_3 .²²¹

Η ιδιότητα του νιτρικού γραφίτη να μπορεί να φιλοξενεί στον ενδοστρωματικό του χώρο και άλλα μόρια εκτός από τα μόρια του νιτρικού οξέως αποτέλεσαι εφαλτήριο για την συνθεση του υποστυλωμένου γραφένιου με φουλερένια, η δομή και οι ιδιότητες του οποίου αναλύονται παρακάτω.

164 Μέρος Δ Υποστυλωμένο γραφένιο με φουλερένια



Σχήμα Δ6.1: Σχηματική αναπαράσταση της ένθεσης των μορίων του νιτρικού οξέως εντός των φύλλων του νιτρικού γραφίτη τύπου ΙΙ.

Στο σχήμα Δ6.2 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ του αρχικού γραφίτη, του νιτρικού γραφίτη (GN) και του νιτρικού γραφίτη έπειτα από την θέρμανση του στους 100°C (GN 100°C).

Στο διάγραμμα του γραφίτη εμφανίζεται μία έντονη κορυφή σε γωνία 2θ=26.5° που αντιστοιχεί στη 002 ανάκλαση. Με βάση το νόμο του Bragg, η 002 ανάκλαση αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση d_{002} =3.35Å και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων. Λιγότερο έντονες είναι οι κορυφές στις 42.4°, 44.6° και 54.6° που αντιστοιχούν στις 001, 101 και 004 ανακλάσεις αντίστοιχα. Στο διάγραμμα του νιτρικού γραφίτη εμφανίζεται η 001 ανάκλαση στις 8.8° που αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση d₀₀₁=10.03Å. Λαμβάνοντας υπόψη ότι, τα μόρια του νιτρικού οξέως παρεμβάλλονται ανάμεσα σε κάθε δύο φύλλα γραφενίου (Νιτρικός γραφίτης τύπου ΙΙ) προκύπτει ένα διπλό στρώμα φύλλων γραφενίου το οποίο έχει πάχος 3.35Å, όπως φαίνεται στο σχήμα Δ6.1, έτσι υπολογίζεται η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου ίση με L= d_{001} -3.35 Å= 6.68 Å. Μετά την θέρμανση του νιτρικού γραφίτη στους 100 ºCδιαπιστώνετε από το ακτινογράφημα ότι η δομή έχει κατάρρευση και έχει επανέλθει στην δομή που παρουσιάσει ο αρχικός γραφίτης.²²² Το χαρακτηριστικό αυτό είναι σημαντικό καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των νιτρικών ανιόντων μετά την ένθεση των φουλερενίων όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα Δ6.2: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ του αρχικού γραφίτη, του νιτρικού γραφίτη και του νιτρικού γραφίτη έπειτα από την θέρμανση του στους 100°

Στο σχήμα Δ6.3 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του υποστυλωμένου νιτρικού γραφίτη με μόρια φουλερενίων (C₆₀). Όπως διαπιστώθηκε ο νιτρικός γραφίτης δεν έχει σταθερή δομή. Προκειμένου να διαπιστωθεί σε ποια ακριβώς θερμοκρασία τα μόρια του νιτρικού οξέως αποχωρούν από τον ενδοστρωματικό χώρου του GN και επομένως έχουμε την δημιουργία του υποστυλωμένου γραφενίου με φουλερένια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτινών-Χ σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο ακτινογράφημα που πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) παρατηρείται εκτός από την οξεία κορυφή που αντιστοιχεί στην 001 του GN μια ευρεία κορυφή στις ~9.5° εξαιτίας της ένθεσης των φουλερενίων. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η 001 ανάκλαση που οφείλεται στα μόρια του νιτρικού οξέως μειώνεται και σε θερμοκρασία πάνω από 50 °C εξαφανίζεται τελείως, ενώ η κορυφή που οφείλεται στην ένθεση των C₆₀ παρατηρείται και μετά τους 120°C. Από το νόμο του Bragg η κρυσταλλική απόσταση d₀₀₁ βρέθηκε ίση με 9.3Å. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πάχος του φύλλου του γραφενίου είναι ~3.3Å ²²³ υπολογίστηκε η απόσταση του

166 Μέρος ΔΥποστυλωμένο γραφένιο με φουλερένια

ενδοστρωματικού χώρου L=d₀₀₁-3.3 Å= 6Å. Η τιμή αυτή είναι αρκετά κοντά στο μέγεθος των μορίων του C₆₀ (7Å). 224



Σχήμα Δ6.3: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ σε διάφορες θερμοκρασίες για το υβριδικό υλικό από GN και μόρια C60.

Με την εφαρμογή της εξίσωσης του Scherer στην κορυφή αυτή, εκτιμάται το μέγεθος των κρυσταλλιτών κατά τον c-άξονα και υπολογίζεται ίσο με $L_c \approx 40 \text{\AA}$ (Εξίσωση Δ6.1.).

Scherer: $L_{c} = \frac{K * \lambda_{Cu}}{B * \cos \Theta_{B}} = \frac{1,403038}{0,0349 * \cos(4.8^{\circ})} \approx 0.4nm$ Eξίσωση Δ6.1.

Όπου:K= σταθερά ίση με 0.91, λ_{Cu} = το μήκος κύματος των ακτίνων X (= 1.5418Å), B = το πλάτος – εύρος της κορυφής σε ακτίνια (περίπου στο μισό του ύψους της κορυφής), θ_B = η γωνία της κορυφής

Κατά συνέπεια, υπολογίζεται ότι το τελικό υβριδικό υλικό αποτελείται από ~4 γραφιτικά φύλλα (κατά μέσο όρο).

Στο Σχήμα Δ6.4 παρουσιάζονται τα φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτινών-Χ (XPS) από τον αρχικό γραφίτη, τον νιτρικό γραφίτη και το υβριδικό υλικό GN/C₆₀ πριν και μετά την θέρμανση του στους 400°C (υπό κενό), προκειμένου να διερευνηθεί η δομή τους. Η ανόπτηση του GN/C₆₀ (θέρμανση υπό κενό) πραγματοποιήθηκε για να απομακρυνθεί η ποσότητα του οξυγόνου που έχει το υλικό.



Σχήμα Δ6.4: Φάσματα XPS στην περιοχή C1s του αρχικού γραφίτη, του νιτρικού γραφίτη και του υβριδικού υλικού GN/C₆₀ πριν και μετά την θέρμανση του στους 400°C

Το φάσμα του καθαρού γραφίτη στην περιοχή C1s παρουσιάζει μόνο μία στενή κορυφή με ενέργεια δέσμευσης στα 285.0 eV, ενδεικτική της υψηλής ποιότητας του αρχικού υλικού. Μετά την ένθεση των μορίων του νιτρικού οξέως και την δημιουργία του GN η κορυφή στην περιοχή C1s διαπλατύνεται και αναλύεται σε τέσσερις συνιστώσες (C1-C4). Η C1 με ενέργεια δέσμευσης 285.0 eV προέρχεται από τους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφίτη, και κατέχει το 87.5% του συνολικού ποσοστού από τις τέσσερις συνιστώσες του άνθρακα. Η C2 με ενέργεια δέσμευσης 286.2 eV οφείλεται στους δεσμούς C-N και C-O και κατέχει το 7.8% της συνολικής επιφάνειας του άνθρακα. Η C3 με ενέργεια δέσμευσης 287.2 eV και η C4 με ενέργεια δέσμευσης

Υποστυλωμένο γραφένιο με φουλερένια

289.0 eV οφείλονται στις καρβονύλικες (C=O) και καρβοξυλικές ομάδες (C(O)O) και κατέχουν 3.6% και 1.3% της συνολικού ποσοστού του άνθρακα, αντίστοιχα. Συνοψίζοντας, από το φάσμα XPS στην περιοχή *C1s* του GN διαπιστώθηκε ότι λιγότερο από το 8% των ατόμων του γραφίτη έχουν συνδεθεί με άτομα οξυγόνου ή αζώτου και άρα το πλέγμα του γραφίτη δεν έχει υποστεί σημαντικές αλλοιώσεις.

Το φάσμα του υβριδικού υλικού GN/C₆₀ πριν την ανόπτηση εμφανίζει στην περιοχή C1s την χαρακτηριστική κορυφή (shake-up) στα 291.3 eV που οφείλεται στα μόρια του C60 225, 226 και επομένως αποδεικνύεται η επιτυχής ενσωμάτωσης τους στο τελικό υλικό. Επίσης, όπως και ο νιτρικός γραφίτης παρουσιάζει τις τέσσερις συνιστώσες χαρακτηριστικές των δεσμών του άνθρακα. Πιο αναλυτικά, η C1 (C-C) με ενέργεια δέσμευσης 285.0 eV κατέχει το 54.5% της συνολικής επιφάνειας του άνθρακα, η C2 (C-N και C-O) με ενέργεια δέσμευσης 286.0 eV κατέχει το 16.5%, η C3 (C=O) με ενέργεια δέσμευσης 287.3 eV κατέχει το 22.4% και η C4 (C(O)O με ενέργεια δέσμευσης 288.9 eV κατέχει το 6.6%. Είναι φανερό ότι οι συνιστώσες που οφείλονται στους δεσμούς άνθρακαοξυγόνο και άνθρακα-άζωτο (C2, C3 και C4) αυξάνονται σε ένταση. Αυτό εξηγείται ως εξής: οι δεσμοί άνθρακα οξυγόνο προέρχονται κυρίως από τις καρβοξυλομάδες που δημιουργούνται στα άκρα των γραφιτικών φύλλων. Μέτα την ένθεση των μορίων των φουλερενίων τα γραφιτικά φύλλα βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση από ότι πριν, σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD και επομένως, είναι ευκολότερο οι ομάδες αυτές να εντοπιστούν με την φασματοσκοπία XPS.

Μετά την ανόπτηση του υβριδικού υλικού GN/C₆₀ σε υψηλή θερμοκρασία (400 °C) υπό κενό, οι κορυφές C2-C4 οι οποίες οφείλονται, όπως έχει προαναφερθεί, σε δεσμούς του άνθρακα με το οξυγόνο φαίνεται να μειώνονται δραματικά, ενώ η C1 η οποία αντιπροσωπεύει τους δεσμούς C-C κατέχει το 81.7% του συνολικού ποσοστού του άνθρακα. Από την ανάλυση των εντάσεων των κορυφών βρέθηκε ότι το ποσοστό του συνολικού οξυγόνου στο τελικό υβριδικό υλικό να είναι ~3 %. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ένθεσης που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα ²²⁷ αυτό το ποσοστό είναι εξαιρετικά χαμηλό. Η κορυφή 'shake-up' στα 291.3 eV που οφείλεται στα μόρια του C₆₀ εμφανίζεται στο φάσμα του GN/C₆₀400°C αποδεικνύοντας την παρουσία του C60 στο τελικό υποστυλωμένο γραφένιο.

	% ποσοστό	Σφάλμα
	ατόμων	%
С	79.6	1.6
0	13.8	0.8
Ν	6.6	0.8

Πίνακας Δ6.1: Χημική ανάλυση για τον νιτρικό γραφίτη και το υβριδικό υλικό

λόγος C/N 12.1

GN

λόγος C/N 15.8

 GN/C_{60}

Στον παραπάνω πίνακα Δ6.1 παρουσιάζονται το % ποσοστό των στοιχείων C, O και N όπως αυτό προκύπτει από την ανάλυση των κορυφών 1s των φασμάτων XPS του GN και του GN/C₆₀, δεδομένου ότι η ένταση των κορυφών είναι ευθέως ανάλογη με το ατομικό ποσοστό των στοιχείων. Ο λόγος ποσοστό άνθρακα προς ποσοστό αζώτου αυξάνεται από 12.1 για τον GN σε 15.8 για το υβριδικό υλικό GN/C₆₀ εξαιτίας της ένθεσης του C₆₀ το οποίο είναι ένα νανοϋλικό που αποτελείτε από μόνο από άνθρακα.

Στο σχήμα Δ6.5 παρατίθενται τα φάσματα Raman του αρχικού γραφίτη, του νιτρικού γραφίτη (GN) και του υβριδικού υλικού GN/C₆₀ .Στο φάσμα του αρχικού γραφίτη εμφανίζεται μια οξεία κορυφή στα 1580 cm⁻¹ (G band) η οποία αντιστοιχεί σε ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ είναι πολύ ασθενής και δύσκολα διακριτή η κορυφή στα 1350 cm⁻¹ (D band) χαρακτηριστική του sp³ υβριδισμού των ατόμων του άνθρακα λόγω ατελειών ή της στρέβλωσης του γραφιτικού κρυσταλλικού πλέγματος.^{228, 229}



Σχήμα Δ6.5: Φάσματα Raman του αρχικού γραφίτη, του νιτρικού γραφίτη (GN) και του υβριδικού υλικού GN/C60

Μετά την ένθεση των μορίων του νιτρικού οξέος (νιτρικά ανιόντα) η G band διαχωρίζεται σε δύο κορυφές στα 1580 cm⁻¹ και 1610 cm⁻¹, αντίστοιχα. Ο διαχωρισμός αυτός συμβαίνει εξαιτίας της αλλαγής της συμμετρίας στη δομή του γραφίτη αφού κάθε φύλλο γραφίτη έχει από την μια πλευρά του ένα άλλο φύλλο γραφίτη και από την άλλη πλευρά τα εντεθειμένα νιτρικά ανιόντα (νιτρικός γραφίτης τύπου II).^{230, 231}

Μετά την ένθεση του C₆₀ η ένταση των κορυφών διαφοροποιείται σημαντικά. Η G band στα 1580 cm⁻¹ κυριαρχεί στο φάσμα, ενώ η κορυφή στα 1610 cm⁻¹ εμφανίζεται σαν ένας μικρός ώμος. Επιπλέον, στο φάσμα του υβριδικού υλικού GN/C₆₀, παρατηρείται μια νέα κορυφή στα 1445 cm⁻¹ που αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των πενταγωνικών δακτυλίων A_g(2) του C₆₀ αποδεικνύοντας την παρουσία των φουλερενίων στο τελικό υβριδικό υλικό. Η κορυφή αυτή έχει μετατοπιστεί κατά 24 cm⁻¹ από την τιμή που δίνεται για την Ag(2) των φουλερενίων (1469 cm⁻¹)²³² και οφείλεται στην ασθενή αλληλεπίδραση των προσροφημένων C₆₀ με την επιφάνεια. Τέλος, παρατηρείται μια ευρεία κορυφή μικρής εντάσεως στα 1350 cm⁻¹ (D band) η οποία μπορεί να οφείλεται σε τυχόν προσροφημένα μόρια τολουολίου με π-π δεσμούς τα οποία λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων στο γραφιτικό φύλλο^{233, 234}. Παρόλα αυτά, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών είναι πολύ μικρός (I_D/I_G ~0.3) και είναι δείκτης της υψηλής ποιότητας που έχει το γραφιτικό φύλλο στο τελικό υβριδικό υλικό.

Προκειμένου να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα του νιτρικού γραφίτη (GN) αλλά και του υβριδικού υλικού (GN/C₆₀) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής ανάλυσης. Στο Σχήμα Δ6.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG) του αρχικού γραφίτη και του νιτρικού γραφίτη πριν και μετά την θέρμανση του στους 100°C. Ο γραφίτης φαίνεται να χάνει βάρος μετά τους 680 °C εξαιτίας της καύσης του γραφιτικού πλέγματος. Ο νιτρικός γραφίτης παρουσιάζει μια απώλεια βάρους ~23.3% μέχρι τους 100 °C η οποία σχετίζεται με την απομάκρυνση των νιτρικών ανιόντων αλλά και με την απομάκρυνση των μορίων του νερού (υγρασία). Επίσης, από το διάγραμμα του GN φαίνεται ότι το γραφιτικό πλέγμα ξεκινάει να αποσυντίθεται/καίγεται από τους 570°C, αρκετά χαμηλότερα σε σχέση με τον αρχικό γραφίτη, επειδή η δομή του είναι πιο ανοιχτή και το οξυγόνο μπορεί να εισχωρεί στον ενδοστρωματικό χώρο του. Στο διάγραμμα του νιτρικού γραφίτη μετά την θέρμανση του στους 100 °C, δεν παρατηρείται η αρχική απώλεια βάρους που οφείλεται στα νιτρικά ανιόντα μιας που αυτά έχουν απομακρυνθεί με την θερμική κατεργασία. Παρατηρείται όμως ότι η καύση του γραφιτικού πλέγματος πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασίας (620 °C) από αυτή του αρχικού γραφίτη. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει γιατί ακόμα και μετά την απομάκρυνση των νιτρικών ανιόντων τα φύλλα του γραφίτη είναι πιο ευάλωτα στην είσοδο ατόμων οξυγόνου που επιταχύνουν την διαδικασία της καύσης.



Σχήμα Δ6.6: Διαγράμματα TG του αρχικού γραφίτη και του νιτρικού γραφίτη πριν και μετά την θέρμανση του στους 100°C

Στο Σχήμα Δ6.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του υβριδικού υλικού GN/C₆₀ και στο ένθετο η καμπύλη TG του αρχικού C₆₀.

Αναλυτικότερα στο υβριδικό υλικό (GN/C₆₀), μέχρι τους 150 °C παρουσιάζει απώλεια βάρους ~6% η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των νιτρικών ανιόντων αλλά και στα προσροφημένα μόρια νερού. Πάνω από αυτή την θερμοκρασία στην καμπύλη DTA εμφανίζονται τρεις εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη με επίκεντρο στους 290°C αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου (όπως επιβεβαιώνεται και από XPS) που πιθανότατα βρίσκονται στα άκρα των γραφιτικών φύλλων καθώς και από μόρια τολουολίου που προσροφούνται στο υλικό. Η απώλεια βάρους υπολογίστηκε στην περιοχή από 230 °C ως 380 °C και βρέθηκε ίση με 17%. Η δεύτερη εξώθερμη κορυφή με κέντρο στους 445°C οφείλεται στην καύση των φουλερενίων, όπως προκύπτει από την καμπύλη TG των αρχικών C_{60} . (ένθετο σχήμα Δ6.7). Η απώλεια βάρους υπολογίστηκε ίση με 25% στην περιοχή από τους 380 °C ως τους 500 °C και αντιστοιχεί στο ποσοστό των φουλερενίων και το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας XPS. Η τρίτη εξώθερμη κορυφή στους 500 °C προέρχεται από την καύση του γραφίτη και υπολογίστηκε ίση με το 52 % κ.β. του υβριδικού υλικού. Η θερμοκρασία καύσης του γραφίτη είναι χαμηλότερη από αυτή του νιτρικού γραφίτη επειδή μάλλον ο ρυθμός θέρμανσης

(5 ° C/min) είναι αρκετά υψηλός και δεν αφήνει χρόνο στα γραφιτικά φύλλα να επαναδιευθετηθούν μέσω van der Waals αλληλεπιδράσεων (re-stack).²³⁵



Σχήμα Δ6.7: Διαγράμματα DTA/TG του υβριδικού υλικού GN/C₆₀. Ένθετο: διάγραμμα TG καθαρών C₆₀

Δ7. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΜΙΝΩΝ ΣΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται ο μηχανισμός ένθεσης αρωματικών ή πολυαρωματικών ενώσεων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου και κατ' επέκταση ο χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών που προέκυψαν. Για την πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα άμινοπαράγωγα των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ), ενώ πραγματοποιήθηκε και θεωρητική μελέτη σε δύο από αυτά.

Είναι γνωστό ότι οι ΠΑΥ αποτελούν συστατικά του οργανικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας όπου μέσω της βροχής κατακρημνίζονται και μεταφέρονται στον υδροφόρο ορίζοντα.²³⁶ Εξαιτίας της καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και αναζητούνται τρόποι για την «δέσμευση» και την απομάκρυνση τους. Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αποτελέσει την βάση για την ανάπτυξη νέων καινοτόμων υλικών κατάλληλων για την προσρόφηση των ΠΑΥ εξαιτίας της ικανότητας δέσμευσή τους.

Είναι σημαντικό να διερευνηθεί ο μηχανισμός ένθεσης τέτοιων συστημάτων γιατί έκτος από τους ΠΑΥ υπάρχει πλήθος άλλων πολυκυκλικών ενώσεων όπως αντικαρκινικά και άλλα φάρμακα που μπορούν να αλληλεπιδρούν με γραφιτικές δομές με τον ίδιο μηχανισμό. Η πειραματική μελέτη βασίστηκε σε μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ, φασματοσκοπίες XPS και FT-IR καθώς και με θερμική ανάλυση DTA/TG και επικεντρώθηκε στο είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών μορίων και την επιφάνεια του GO. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας συνδυασμένη μεθοδολογία κβαντικής μηχανικής και μοριακής μηχανικής (QM/MM) και επιβεβαίωσαν τα πειραματικά αποτελέσματα Στο σχήμα Δ7.1 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών υλικών του οξείδιο του γραφενίου με (Α) ανιλίνη, (Β) αμινοναφθαλένιο, (Γ) αμινοανθρακένιο και (Δ) αμινοπυρένιο.



Σχήμα Δ7.1: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών υλικών GO/A, GO/NA, GO/ANA και GO/PA

Όπως ήδη έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, στο διάγραμμα του οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται η κύρια ανάκλαση 001 σε γωνία 2θ=12° και από την εξίσωση του Bragg υπολογίστηκε η d₀₀₁ = 7.4 Å από την οποία προκύπτει απόσταση ενδοστρωματικού χώρου L= d₀₀₁-6.1 Å= 1.3 Å.

Η ένθεση των αρωματικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους είτε μέσω της αντίδρασης πυρηνόφιλης αντικατάστασης (nucleophilic substitution reactions) είτε μέσω π-π αλληπεπιδράσεων των βενζολικών δακτυλίων της αρωματικής ένωσης και του οξειδίου του γραφενίου. Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι η

176 Μέρος Δ Υποστυλωμένο γραφένιο με φουλερένια

κύρια ανάκλαση 001 μετατοπίζεται σε μικρότερη γωνία σε όλες τις περιπτώσεις γεγονός που επιβεβαιώνει την ένθεση των αρωματικών μορίων στον ενδοστραματικό χώρο του GO. Στον πίνακα Δ7.1 παρουσιάζονται η γωνία ανάκλασης (2θ), η d₀₀₁-κρυσταλλική απόσταση και η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου (L) για όλα τα δείγματα.

	2θ (°)	d ₀₀₁ (Å)	L (Å)
GO	12	7.4	1.3
GO/A	10.2	8.7	2.6
GO/NA	10.9	8.1	2
GO/ANA	9.9	8.9	2.8
GO/PA	10.2	8.7	2.6

Πίνακας Δ7.1: Γωνία ανάκλασης (2θ), d₀₀₁-κρυσταλλική απόσταση και απόσταση ενδοστρωματικού χώρου (L) του GO και των υβριδικών υλικών.

Σε γενικές γραμμές αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι παρόλο το μόριο της ανιλίνης είναι μικρότερο από αυτό του αμινοναφθαλενίου προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στον ενδοστρωματικό χώρο του GO. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο ένθεσης των μορίων. Μία εξήγηση είναι ότι η ανιλίνη δημιουργεί δεσμό με το GO μέσω της αμινομάδας που διαθέτει και διευθετείται σχεδόν κάθετα. Από την άλλη το μόριο του αμινοναφθαλενίου προκαλεί πολύ μικρά αύξηση υποδηλώνοντας μια παράλληλη με τα φύλλα του GO διευθέτηση όπου φαίνεται να υπερισχύουν οι π-π αλληλεπιδράσεις. Στις περιπτώσεις των μορίων του αμινοανθρακενίου και αμινοπυρενίου η αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου είναι σχεδόν ίδια με αυτή που προκαλεί η ανιλίνη όμως το μέγεθος τους δεν επιτρέπει την παραδοχή της κάθετης ή έστω κεκλιμένης διευθέτησης, γιατί η αύξηση θα ήταν πολύ μεγαλύτερη, επομένως τα μόρια αυτά φαίνεται να εισέρχονται σχεδόν παράλληλα με τα γραφιτικά φύλλα. Προκείμενου να διερευνηθεί ο τρόπος ένθεσης των αρωματικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου τα υβριδικά υλικά μελετήθηκαν με την φασματοσκοπία XPS. Αρχικά αναλύθηκε το φάσμα του GO στην περιοχή 1s του άνθρακα (Σχήμα Δ7.2) το οποίο αποτελείται από τέσσερις κορυφές. Η πρώτη κορυφή στα 285.0 eV αντιπροσωπεύει τους δεσμούς C-C και κατέχει το 22.8% της συνολικής επιφάνειας της κορυφής του άνθρακα. Η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης 285.9 eV οφείλεται στους δεσμούς C-O και κατέχει το 17.3% του συνολικού ποσοστού του άνθρακα. Η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης στα 287.2 eV έχει το μεγαλύτερο ποσοστό, που είναι 46.1 και οφείλεται στις καρβονύλικες (C=O) καθώς και στις επόξυ ($-e^{c_c}$ -) λειτουργικές ομάδες. Τέλος, η κορυφή με ενέργεια δέσμευσης στα 288.3 eV αντιστοιχεί στις καρβοξυλικές (C(O)O) ομάδες και συνεισφέρει κατά 13.7% στο συνολικό ποσοστό του άνθρακα.



Σχήμα Δ7.2: Φάσμα XPS στην περιοχή C1s του GO

Στο Σχήμα Δ7.3 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS στην περιοχή C1s των υβριδικών υλικών. Μετά την ένθεση των πολυκυκλικών αρωματικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του GO παρατηρήθηκαν μερικές αλλαγές στα φάσματα.



Σχήμα Δ7.3: Φάσμα XPS στην περιοχή C1s των υβριδικών υλικών GO/A, GO/NA, GO/ANA και GO/PA

Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή με ενέργεια δέσμευση 285.0 eV που οφείλεται στους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα αυξάνεται σημαντικά. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην παρουσία των αρωματικών ενώσεων που αποτελούνται κυρίως από άνθρακα μιας και το GO δεν έχει υποστεί αναγωγή για να δικαιολογείται η τόσο μεγάλη αύξηση. Η κορυφή του GO με ενέργεια δέσμευσης 285.9 eV προέρχεται από τους δεσμούς C-O, ενώ στα υβριδικά υλικά οφείλεται επιπλέον και στους δεσμούς C-N. Τέλος, στα υβριδικά υλικά, πλην αυτού με την ανιλίνη, παρατηρείται μια επιπλέον κορυφή με ενέργεια δέσμευσης 290.7 eV η οποία προέρχεται από της π-π αλληλεπιδράσεις του βενζολικού δακτυλίου της ένωσης με αυτούς του οξειδίου του γραφενίου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι τόσο ισχυρές ώστε να κρατούν την πολυκυκλική ένωση συνδεδεμένη στην επιφάνεια του GO. Στον πίνακα Δ7.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές της ενεργείας δέσμευσης για όλες τις κορυφές καθώς επίσης και το ποσοστό της συνολικής επιφάνειας του άνθρακα που κατέχουν.

	C-C	C-O / C-N	C=O/ C-	C(0)0	π-π
			0-C		αλληλεπιδράσεις
GO/A	285.0 eV	285.9 eV	287.1 eV	288.3 eV	-
	41.8 %	12.7 %	37.1 %	8.4 %	
GO/NA	285.0 eV	286.0 eV	287.1 eV	288.6 eV	290.7 eV
	46.4 %	11.1 %	34.5 %	6.3 %	1.7 %
GO/ANA	285.0 eV	285.9 eV	287.2 eV	288.7 eV	290.7 eV
	39.3 %	21.1 %	29.5 %	8.8 %	1.3 %
GO/PA	285.0 eV	285.9 eV	287.3 eV	288.7eV	290.7 Ev
	40.2 %	16.5 %	33.4 %	8.0 %	1.9 %

Πίνακας Δ7.2: Ανάλυση των συνιστωσών στην περιοχή C1s για τα υβριδικά υλικά.

Σημαντικές πληροφορίες για το είδος της αλληλεπίδρασης των αρωματικών μορίων με τα φύλλα του GO εξήχθησαν από την μελέτη των φασμάτων XPS στην περιοχή N1s. Στο σχήμα Δ7.4 παρουσιάζονται τα φάσματα της ανιλινής, του αμινοναφθαλενίου και των αντίστοιχων υβριδικών υλικών.



Σχήμα Δ7.4: Φάσμα XPS στην περιοχή N1s των μορίων της ανιλίνης, του αμινοναφθαλενίου και των αντίστοιχων υβριδικών υλικών GO/A και GO/NA.

Στα φάσματα της ανιλίνης και του αμινοναφθαλενίου παρατηρήθηκαν δύο συνιστώσες με ενέργειες δέσμευσης ~399.5 eV και ~400.8 eV. Η πρώτη προέρχεται από τις αμόνω-ομάδες (-NH₂) ενώ η δεύτερη από τις προτονισμένες αμόνω-ομάδες (-NH₃+)²³⁷. Στα υβριδικά υλικά, GO/A και GO/NA παρατηρούνται επίσης αυτές οι δυο κορυφές. Στην περίπτωση του GO/A η κορυφή που προέρχεται από τις άμινο-ομάδες μετατοπίζεται σε μικρότερη ενέργεια δέσμευσης (398.8 eV) αποδεικνύοντας την δημιουργία δεσμών με τις λειτουργικές ομάδες του GO (C-N-C)^{137, 238, 239}. Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος της ανιλίνης σε συνδυασμό με τα δεδομένα που έχουν προκύψει από την περίθλαση ακτίνων-X συμπεραίνουμε ότι τα μόρια της ανιλίνης εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του GO με κάποια κλίση και προσδένονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Στην περίπτωση του GO/NA το φάσμα δεν παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές στην ενέργεια δέσμευσης των δυο κορυφών σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα του αμινοναφθαλενίου. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα μόρια του αμινοναφθαλένιου προσδένονται στα φύλλα του GO με π-π αλληλεπιδράσεις οι οποίες όμως δεν προκαλούν αλλαγή στο φάσμα XPS στην περιοχή N1s.

Στο Σχήμα Δ7.5 παρουσιάζονται τα φάσματα των υβριδικών υλικών που προέκυψαν από την ένθεση του αμινοανθρακενίου και του αμινοπυρενίου στο GO στην περιοχή N1s.



Σχήμα Δ7.5: Φάσμα XPS στην περιοχή N1s των υβριδικών υλικών GO/ANA και GO/PA.

Από το φάσμα του GO/ANA διαπιστώνεται ότι οι κορυφές που οφείλονται στις άμινο-ομάδες και στις πρωτονιωμένες άμινο-ομάδες δεν παρουσιάζουν μετατόπιση ως προς την ενέργεια δέσμευσης και επομένως, όπως και στην περίπτωση του GO/NA τα αρωματικά μόρια ακινητοποιούνται στο GO με π-π αλληλεπιδράσεις. Το φάσμα GO/PA εξαιτίας της χαμηλής έντασης δεν μπόρεσε να αναλυθεί η κορυφή στις δύο αναμενόμενες συνιστώσες αλλά λαμβάνοντας υπόψη το σχήμα και το εύρος της κορυφής σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτινών-X συμπεραίνουμε ότι το αμινοπυρένιο εξαιτίας των τεσσάρων φαινυλικών δακτυλίων που διαθέτει εισέρχεται στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου με π-π αλληλεπιδράσεις.

Είναι γνωστό ότι η ένταση των κορυφών των φασμάτων XPS είναι ευθέως ανάλογη του ποσοστού των χημικών στοιχείων που αντιπροσωπεύουν. Έπειτα από ανάλυση που έγινε υπολογίστηκε ο λόγος του άνθρακα ως προς το οξυγόνο και ο λόγος του οξυγόνου ως προς το άζωτό, για τα υβριδικά υλικά και παρουσιάζονται στον Πίνακα Δ7.3 συμπεριλαμβανομένου του αντίστοιχου μαθηματικού σφάλματος.

	GO	GO_A	GO_NA	GP_ANA	GO_PA
C/0	1.62±0.06	2.12±0.08	2.91±0.12	4.17±0.16	2.69±0.11
O/N	-	34.39±2.06	32.07±1.92	11.07±0.66	37.00±2.22

Πίνακας Δ7.3: Οι λόγοι C/O και Ο/Ν για τα υβριδικά υλικά

Στο Σχήμα Δ7.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και οι ποσοστιαίες απώλειες βάρους (%TG) που προέκυψαν από την θερμική ανάλυση των υβριδικών υλικών στον αέρα.



Σχήμα Δ7.6: Διαγράμματα DTA/TG των υβριδικών υλικών GO/A, GO/NA, GO/ANA και GO/PA

Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές. Η πρώτη κορυφή εντοπίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 160-185 °C και οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων του οξυγόνου που υπάρχουν στο οξείδιο του γραφενίου με απώλεια μάζας ~23%. Η δεύτερη εντοπίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 400-500°C και αντιστοιχεί στην καύση του γραφιτικού πλέγματος τόσο του GO όσο και των αρωματικών μορίων με απώλεια μάζας ~50%. Στην περίπτωση του υβριδικού υλικού με αμινοπυρένιο, η κορυφή αποτελείται από δύο διακριτές κορυφές στους 500°C και στους 583°C με απώλεια μάζας 34% και 21% αντίστοιχα. Η κορυφή στους 500°C αντιστοιχεί στην καύση του GO ενώ η κορυφή στους 583°C οφείλεται στην καύση του αμινοπυρενίου. Η θερμοκρασία καύσης του παραγώγου του πυρενίου είναι λογικό να είναι υψηλότερη μιας και το μόριο αποτελείται από τέσσερις βενζολικούς δακτυλίους. Στα άλλα υλικά η καύση των αρωματικών μορίων φαίνεται να λαμβάνει χώρα στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με την καύση του GO και επομένως δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί το κ.β. % ποσοστό που κατέχουν στο τελικό υβριδικό υλικό.

Επιπλέον, από την καμπύλη της ποσοστιαίας απώλειας βάρους και σε θερμοκρασία από 25-110°C υπολογίστηκε το κ.β.% ποσοστό που οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού το οποίο είναι 19% για το GO/A, 14% για το GO/NA, 13%για το GO/ANA και 4% για το GO/PA.

Τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υβριδικών υλικών που προέκυψαν μετά τη ένθεση των αρωματικών μορίων στο οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ7.7. συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα του αρχικού GO.



Σχήμα Δ7.7: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υβριδικών υλικών GO/A, GO/NA, GO/ANA και GO/PA, σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του αρχικού GO.

Στο οξείδιο του γραφενίου στην ευρεία περιοχή απορρόφησης των 900-1650 cm⁻¹ διακρίνονται αρκετές κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες δονήσεις των ομάδων οξυγόνου⁹⁴. Εν συντομία, στα 1060cm⁻¹ είναι οι δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O των καρβοξυλομάδων, η κορυφή στα 1235 cm⁻¹ προέρχεται από τις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O-C των επόξυ ομάδων, στα 1396 cm⁻¹ και στα 3402 cm⁻¹ είναι οι δονήσεις των υδροξυλομάδων (O-H) και τέλος στα 1630 cm⁻¹ είναι οι δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού του άνθρακα.

Στα φάσματα των υβριδικών υλικών διακρίνονται οι ίδιες κορυφές όπου σε ορισμένες περιπτώσεις είναι ελαφρώς μετατοπισμένες. Επιπλέον, εμφανίζονται δύο νέες κορυφές στα 2845 cm⁻¹ και 2920 cm⁻¹, οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H, επιβεβαιώνοντας την παρουσία των οργανικών ενώσεων στα τελικά υβριδικά υλικά.

Στην μέχρι τώρα πειραματική μελέτη φαίνεται ότι μόνο το μόριο της ανιλίνης δημιουργεί ομοιοπολικό δεσμό με το πλέγμα του οξειδίου του γραφενίου ενώ τα υπόλοιπα αρωματικά άμινο-παράγωγα φαίνεται να ακινητοποιούνται με π-π αλληλεπιδράσεις. Για την περαιτέρω εξακρίβωση για το είδος της αλληλεπίδρασης διεξήχθησαν δύο επιπλέον πειράματα σε όξινο περιβάλλον (pH = 4) για την ανιλίνη και το αμινοναφθαλένιο. Στην περίπτωση της ανιλίνης, σε όξινο pH (= 4) δεν υφίσταται παρεμβολή στον ενδοστρωματικό χώρου του GO όπως αποκαλύπτεται από XRD (Σχήμα Δ7.8). Αυτό είναι λογικό, αν λάβουμε υπόψη ότι ομοιοπολική σύνδεση της ανιλίνης λαμβάνει χώρα μεταξύ των αμινομάδων της ανιλίνης με των λειτουργικών ομάδων (εποξυ- ή υδροξυομάδες) του GO σε βασικό pH, όπου οι αμινο-ομάδες δεν είναι πρωτονιωμένες 94. Από την άλλη μεριά, το αμινοναφθαλένιο σύμφωνα με το διάγραμμα XRD που παρουσιάζεται σχήμα Δ7.8, φαίνεται να παρεμβάλλεται στ0 στον ενδοστρωματικό χώρο του GO και μάλιστα η αύξηση της απόσταση (d₀₀₁=8.8Å) είναι περίπου όση ήταν και σε βασικό περιβάλλον. Οι π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δακτυλίων του αμινοναφθαλενίου και του GO δεν εξαρτώνται από την αλλαγή του pH και επομένως το μόριο μπορεί να παρεμβάλλεται στο ενδοστρωματικό χώρο του GO ακριβώς όπως συνέβαινε και σε βασικό pH.



Σχήμα Δ7.8: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών υλικών GO/A, GO/NA σε όξινο pH.

186 Μέρος ΔΥποστυλωμένο γραφένιο με φουλερένια

Προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα πειραματικά αποτελέσματα πραγματοποιήθηκε θεωρητική μελέτη του τρόπου ένθεσης της ανιλίνης και του αμινοναφθαλενίου στο οξείδιο του γραφενίου. Είναι γνωστό ότι οι αμίνες αντιδρούν με τις λειτουργικές ομάδες του GO με δυο διαφορετικούς μηχανισμούς: είτε μέσω διάνοιξης δακτυλίου των εποξυ-ομάδων, είτε με πυρινόφιλη αντίδραση του άνθρακα C_α των υδροξυλομάδων.



Σχήμα Δ7.9: Ενεργειακό προφίλ για την αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου των εποξυομάδων (υψηλή ενέργεια) και την αντίδραση του C_α των υδροξυλομάδων (χαμηλή ενέργεια) για την ανιλίνη (μπλε) και το αμινοναφθαλένιο (κόκκινο)

Πίνακας Δ7.4: Ενέργεια ενεργοποίησης Ε_α για την αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου των εποξυ-ομάδων και την αντίδραση του C_α των υδροξυλομάδων της ανιλίνης και του αμινοναφθαλένιου

	E _α για εποξυ ομάδες (kcal /mol)	Ε _α για υδροξυλομάδες (kcal /mol)	
Ανιλίνη	46.3	18.8	
Αμινοναφθαλένιο	47.5	21.8	

Το ενεργειακό προφίλ των δυο μηχανισμών μελετήθηκε με QM/MM υπολογισμούς. Στο σχήμα Δ7.9 και στον πίνακα Δ7.4 φαίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης E_{α} είναι χαμηλότερη για την απευθείας αντίδραση των αμινών με τις υδροξυλομάδες από την ενέργεια που απαιτείται για την διάνοιξη δακτυλίου των εποξυ-ομάδων. Επίσης, φαίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης E_{α} για την αντίδραση της ανιλίνης με τον άνθρακα C_{α} της υδροξυλομάδας του GO είναι ~3 kcal/mol χαμηλότερη από την ενέργεια που χρειάζεται το αμινοναφθαλένιο για την ίδια αντίδραση Απλοί υπολογισμοί με βάση το νόμο Arrhenius, σε θερμοκρασία δωματίου, έδειξαν ότι η αντίδραση της ανιλίνης με τις υδροξυλομάδες του GO ευνοείτε 160 φορές περισσότερο από την αντίστοιχη αντίδραση για το αμινοναφθαλένιο. Επίσης, βρέθηκε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης E_{α} του αμινοναφθαλένιου είναι χαμηλότερη από αυτή της ανιλίνης επειδή η ανιλίνη είναι περισσότερο πυρινόφιλη και αλληλεπιδρά ασθενέστερα με τους φαινυλικούς δακτυλίους του GO.

Τέλος, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για όξινο περιβάλλον (ph=4) οπού οι αμίνες είναι πρωτονιωμένες. Η αλληλεπίδραση της πρωτονιωμένης ανιλίνης με το οξείδιο του γραφενίου είναι ενδόθερμη (+2.7 kcal/mol) και επομένως προτιμά να παραμένει στο υδατικό διάλυμα χωρίς να αντιδρά ομοιοπολικά ή μη, με το GO. Στην περίπτωση του αμινοναφθαλενίου η αλληλεπίδραση παραμένει εξώθερμη (-4.4 kcal/mol) και συμπεριφέρεται όπως και σε βασικό περιβάλλον. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τα αντίστοιχα από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ.

Συμπερασματικά, τόσο η πειραματική όσο και η θεωρητική μελέτη έδειξαν ότι το μόριο της ανιλίνης δεσμεύεται ομοιοπολικά με το οξείδιο του γραφενίου ενώ τα άλλα αρωματικά μόρια που εξετάστηκαν εξαιτίας του μεγέθους τους προτιμούν να προσροφώνται με π-π αλληλεπιδράσεις. Από την όλη μελέτη προέκυψε μια νέα κατηγορία υβριδικών υλικών που θα μπορούν να βρουν εφαρμογές σε διάφορα πεδία. Ιδίως όσον αφορά το μόριο της ανιλίνης που θεωρείται μαζί με τα παράγωγά της εξαιρετικά τοξικές ουσίες προκαλώντας βραχυπρόθεσμες αλλά και χρόνιες επιπτώσεις στον οργανισμό, είναι εξαιρετικά σημαντικό να βρεθεί ένα υλικό όπως το GO να μπορεί να τις δεσμεύει, να τις απομακρύνει από τα υδατικά κυρίως διαλύματα αλλά και να τις σταθεροποιεί.

<u>ΜΕΡΟΣ Ε: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-</u> <u>ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</u>

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν έξι κατηγορίες υποστυλωμένων υβριδικών υλικών του γραφενίου που προέκυψαν από την ένθεση οργανικών και ανόργανων μορίων σε φυλλόμορφα γραφιτικά υποστηρικτικά υλικά.

Αρχικά, συντέθηκε το οξείδιο του γραφενίου το οποίο αποτελεί το βασικό υλικό της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Η σύνθεσή του περιλαμβάνει την χημική κατεργασία του γραφίτη με ισχυρά οξέα. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός του με έναν συνδυασμό τεχνικών από όπου διαπιστώθηκε ότι το γραφιτικό πλέγμα παρουσιάζει sp³ υβδριδισμένα άτομα άνθρακα εξαιτίας των ομάδων οξυγόνου που δημιουργούνται και του προσδίδουν αυξημένη υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα αυτό να διασπείρεται στο νερό και έτσι μπορεί να λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις για την περαιτέρω τροποποίηση του.

Η πρώτη κατηγορία υποστυλωμένων γραφενίων που αναπτύχθηκε προέκυψε από την ένθεση οργανοπυριτικών κύβων στο οξείδιο του γραφενίου. Οι οργανοπυριτικοί κύβοι σχηματίστηκαν με ελεγχόμενη υδρόλυση και συμπύκνωση δύο οργανοσιλανίων, του ΑΡΤΕΟS και του EDAPTEOS σε αιθυλικό διάλυμα. Η επιτυχής ένθεση των οργανοπυριτικών κύβων σε διάφορα ποσοστά φόρτωσης διαπιστώθηκε τόσο από την περίθλαση ακτίνων-Χ, αφού η 001 κύρια ανάκλαση που βρίσκεσαι σε γωνία 2θ=12° για το GO μετατοπίζεται για όλα τα υλικά σε μικρότερες γωνίες, όσο και από την φασματοσκοπία IR που διακρίνονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες του πυριτικού πλέγματος των οργανοπυριτικών κύβων. Τα υβριδικά υλικά τα οποία προέρχονται από την ένθεση των πυριτικών κύβων του ΑΡΤΕΟΣ σε ένα τελικό στάδιο υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 370 °C για να σχηματιστεί μόνιμο πορώδες. Από την περίθλαση ακτινών-Χ βρέθηκε ότι στα υλικά μετά τη θέρμανση επέρχεται πλήρης αποφυλλοποίηση, η οποία οφείλεται κυρίως στη βίαιη αναγωγή που πραγματοποιείται στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου. Από τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου βρέθηκε ότι τα τελικά νανοπορώδη υλικά εμφανίζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια έως και 514 m²/g. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη της ροφητική τους ικανότητας σε υδρογόνο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και σε υψηλές πιέσεις (80 bar) προσροφούν έως και 8.7% κ.β. ενώ ένα ποσοστό ~5.6% κ.β. παραμένει εγκλωβισμένο με φυσική προσρόφηση στους πόρους του υλικού. Τα υβριδικά υλικά τα οποία προέρχονται από την ένθεση των πυριτικών κύβων του EDATMOS μελετήθηκαν ως προς την ροφητική τους ικανότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πιέσεις μέχρι 45 bar. Από τις αντίστοιχες καμπύλες προσρόφησης που πρόεκυψαν βρέθηκε ότι το υλικό προσροφά ~0.5 mmol CH₄ και ~2.1 mmol CO₂.

Η δεύτερη κατηγορία υποστυλωμένων γραφενίων δημιουργήθηκε από πολυοξοκατιόντων αργιλίου την ένθεση uε νενικό μοριακό τύπο $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ στο οξείδιο του γραφενίου. Το υλικό σε ένα δεύτερο στάδιο θερμάνθηκε σε δύο θερμοκρασίες (200 και 370 °C). Από την περίθλαση ακτίνων-Χ διαπιστώθηκε πως έχουν παρεμβληθεί μικρότερα τμήμα του πολυοξοκαντιόντος (clusters) τα οποία παράγονται κατά την διαδικασία σύνθεσης. Μετά την διαδικασία της θέρμανσης δημιουργείται ένα υποστυλωμένο γραφένιο (στους 200 °C) και ένα αποφυλλοποιημένο γραφένιο (στους 370 °C). Από την φασματοσκοπία XPS διερευνήθηκε ποιες δομές του αργιλίου έχουν σχηματιστεί και βρέθηκε ότι εκτός από την φάση της αλούμινας (Al_2O_3) έχουν σχηματιστεί και άλλα οξείδια του τύπου AlOOH και Al(OH)₃ τόσο στο αρχικό υλικό όσο και στα υλικά που προέκυψαν μετά την θέρμανση και στις δύο θερμοκρασίες.

Η τρίτη κατηγορία υβριδικών υλικών του γραφενίου προέρχεται από την ένθεση της αδαμαντυλαμίνης στο οξείδιο του γραφενίου. Από τον πλήρη χαρακτηρισμό που πραγματοποιήθηκε διαπιστώθηκε η επιτυχής ένθεση των μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του φυλλόμορφου υλικού. Στην συνέχεια το υλικό εφαρμόστηκε σε δύο διαφορετικά επιστημονικά πεδία για να αποδειχτεί ο πολύ-λειτουργικός χαρακτήρας. του Αρχικά μελετήθηκε σε μια περιβαλλοντολογική εφαρμογή για την ικανότητα δέσμευσης χλωροφαινολών από υδατικά διαλύματα. Οι χλωροφαινόλες που δοκιμάστηκαν ήταν οι : 2,4διχλωροφαινόλη (DCP), 2,4,6-τριχλωροφαινόλη (TCP) και πενταχλωροφαινόλη (PCP). Από τις ισόθερμες προσρόφησης που προέκυψαν διαπιστώθηκε ότι το υβριδικό υλικό προσροφά επιλεκτικά την DCP με ποσοστό που φτάνει στα 32μM/mg, ενώ παρουσιάζει μικρό ποσοστό προσρόφησης της TCP ίσο με 1.3μM/mg. Στην συνέχεια, δοκιμάστηκε στο πεδίο της βιοϊατρικής σε *in vitro* μελέτη για την αντικαρκινική του δράση σε σύγκριση με το αρχικό οξείδιο του γραφενίου αλλά και την αδαμαντυλαμίνη. Οι κυτταρικές σειρές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο καρκινικές και μία με φυσιολογικά κύτταρα. Τα αποτελέσματα από την αναστολή του κυτταρικού πολλαπλασιασμού με την χρήση MTT έδειξαν ότι τόσο οξείδιο του γραφενίου όσο και το υβριδικό υλικά παρουσιάζουν κυτταροτοξική δράση στις καρκινικές σειρές, χωρίς να επηρεάζουν σημαντικά τα φυσιολογικά κύτταρα, ενώ η αδαμαντυλαμίνη παρουσιάζει κυτταροτοξική δράση σε αρκετά χαμηλότερη συγκέντρωση για όλες τις κυτταρικές σειρές.

Η τέταρτη κατηγορία υλικών προέρχεται από την τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου από ένα πλήθος οργανικών ενώσεων οι οποίες διαθέτουν τουλάχιστον μια ελεύθερη πρωτοταγή αμινομάδα. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-Χ έδειξαν πως όλες οι ενώσεις ενθέτονται επιτυχώς στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Από την φασματοσκοπία FT-IR διαπιστώνεται η παρουσία των οργανικών ενώσεων στα τελικά υλικά ενώ μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για το είδος του δεσμού που δημιουργείται, μιας και η χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στις εποξυ-ομάδες του οξειδίου του γραφενίου απουσιάζει από τα οργονατροποποιημένα γραφένια. Η απουσία των εποξυ-ομάδων αποδίδεται στην «κατανάλωσή» τους για την δημιουργία του δεσμού (GO)-C-N(H)-CH₂-μέσω του μηχανισμού πυρηνόφιλης υποκατάστασης SN₂. Τέλος, ορισμένα από τα οργανοτροποποιημένα γραφένια που συντέθηκαν καθώς και το αρχικό οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν σαν φορείς ακινητοποίησης ενός οξειδοαναγωγικού ενζύμου (κυτόχρωμα-c). Η μελέτη της επίδρασης τους στην δραστικότητα του κυτοχρώματος έδειξε ξεκάθαρα την θετική επίδραση που προκαλούν στην ενζυμική αντίδραση. Όσον αφορά την σταθερότητα φάνηκε ότι τα οργανοτροποποιημένα γραφένια παίζουν καθοριστικό ρόλο στην σταθερότητα του ενζύμου, αφού το ακινητοποιημένο ένζυμο εμφανίζει μέχρι και ~5 φορές μεγαλύτερη δραστικότητα ακόμα και μετά το πέρας 24 ωρών.

Η πέμπτη κατηγορία υλικών προέρχεται από την ένθεση φουλερενίων στον νιτρικό γραφίτη. Ο νιτρικός γραφίτης προέρχεται από την εισαγωγή

194 Μέρος Ε Συμπεράσματα-Προοπτικές

νιτρικών ανιόντων εντός των φύλλων του γραφίτη μόλις αυτό εκτεθεί σε ατμίζον νιτρικό οξύ. Η παρουσία των νιτρικών ανιόντων επιτρέπει στα μόρια των φουλερενίων (C₆₀) να εισέλθουν ευκολότερα στον ενδοστρωματικό του χώρο των γραφιτικών φύλλων κατά την αντίδραση του GN με το διάλυμα των φουλερενίων. Η επιτυχής ένθεση των μορίων C₆₀ στο GN αποδείχθηκε με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ ενώ οι φασματοσκοπίες Raman και φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS) επιβεβαίωσαν ότι η ποιότητα των φύλλων του γραφενίου δεν επηρεάζεται από την ένθεση των φουλερενίων. Μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης έδειξαν ότι ένα ποσοστό περίπου 25 % κ.β. αντιπροσωπεύει την μάζα των φουλερενίων στο τελικό υποστυλωμένο υλικό σε συμφωνία με τις μετρήσεις XPS.

Τέλος, μελετήθηκε ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης πολυαρωματικών αμινών στο οξείδιο του γραφενίου και κατά συνέπεια προέκυψε η *έκτη* κατηγορία υβριδικών υλικών. Η πειραματική μελέτη βασίστηκε σε μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ, φασματοσκοπίες XPS και FT-IR καθώς και θερμική ανάλυση DTA/TG και επικεντρώθηκε στο είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών μορίων και την επιφάνεια του GO. Θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν επιπλέον χρησιμοποιώντας συνδυασμένη μεθοδολογία κβαντικής μηχανικής και μοριακής μηχανικής (QM/MM). Τόσο η πειραματική όσο και η θεωρητική μελέτη έδειξαν ότι το μόριο της ανιλίνης δεσμεύεται ομοιοπολικά με το οξείδιο του γραφενίου ενώ τα άλλα αρωματικά μόρια που εξετάστηκαν (αμινοναφθαλένιο, αμινοανθρακένιο και αμινοπυρένιο) εξαιτίας του μεγέθους τους προτιμούν να προσροφώνται με π-π αλληλεπιδράσεις. Από την όλη μελέτη προέκυψε μια νέα κατηγορία υβριδικών υλικών που θα μπορούν να βρουν εφαρμογές σε διάφορα πεδία.

Ορισμένα υποστυλωμένα υβριδικά υλικά που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή <u>σχεδιάζεται στο μέλλον</u> να εξελιχτούν και να βελτιωθούν δίνοντας έμφαση στην τελική τους χρήση και εφαρμογή. Πιο συγκεκριμένα τα υποστυλωμένα γραφένια που προέκυψαν από την ένθεση συμπλόκων οργανοπυριτικών κύβων με ιόντα σιδήρου και χαλκού σχεδιάζεται να θερμανθούν σε ήπιες συνθήκες για την δημιουργία αντίστοιχων οξειδίων στο
εσωτερικό του γραφενίου. Η φασματοσκοπία Mössbauer θα χρησιμοποιηθεί για να ελεγχθεί το είδος των σχηματιζόμενων οξειδίων του σιδήρου, ενώ η φασματοσκοπία EPR θεωρείται καταλληλότερη για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με τα οξείδια του χαλκού. Τα νέα αυτά υποστυλωμένα υβριδικά υλικά αναμένεται να δοκιμαστούν σε καταλυτικές εφαρμογές. Ειδικότερα, τα δείγματα με τα οξείδια του σιδήρου θα μελετηθούν στην κατάλυση της ισοπροπανόλης μιας που αντίστοιχα υλικά που έχουν συντεθεί με αργίλους έχουν δείξει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα υλικά με τα οξείδια του χαλκού θα δοκιμαστούν σε deNOx αντιδράσεις καθώς από διάφορους μελέτες έχει δειχτεί ότι ο χαλκός ευνοεί αυτού του είδους τις καταλυτικές αντιδράσεις. Τέλος, στην κατηγορία αυτή σχεδιάζονται να επαναληφθούν τα πειράματα ένθεσης των οργανοπυριτικών κύβων του EDAPTMOS μόνο που το στάδιο της ξήρανσης θα πραγματοποιηθεί γρήγορα (freeze drying), ώστε τα παραγόμενα υποστυλωμένα γραφένια να διαθέτουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Αυτό αναμένεται να βελτιώσει την προσροφητική τους ικανότητα σε αέριους ρύπους όπως το CO_2 και CH₄. Γενικότερα, η τεχνική του freeze drying αναμένεται να χρησιμοποιηθεί και σε άλλα υποστυλωμένα υβριδικά σύστημα, όπως αυτά που προέκυψαν από την ένθεση πολυοξοκατιόντων αργιλίου για την δημιουργία μεγαλύτερου πορώδους μιας που η κλασική διαδικασία της θέρμανσης για την τελική υποστύλωση των υλικών δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα εξαιτίας της βίαιης θερμικής αναγωγής που παθαίνει το οξείδιο του γραφενίου και που τελικώς οδηγεί στην αποφυλλοποίηση του. Βέβαια παρόλο που τα υποστυλωμένα υλικά με πολυοξοκατιόντα αργιλίου δεν έδωσαν την αναμενόμενη ειδική επιφάνεια, σχεδιάζεται να δοκιμαστούν και αυτά σε deNOx αντιδράσεις. Τέλος, ορισμένα από τα οργανοτροποιημένα γραφένια έχουν ήδη δοκιμαστεί ως νανοενισχυτικά σε βιοσυμβατά πολυμερή όπως τα πολύ(Lλακτικό οξύ), poly(ethylene succinate) και πολύ(αιθυλενογλυκόλη) για διαφορετικές εφαρμογές, τα αποτέλεσμα των οποίων αναμένεται να δημοσιευτούν άμεσα. Επιπλέον, σχεδιάζονται να συντεθούν και άλλα νανοσύνθετα με διαφορετικές πολυμερικές μήτρες και διαφορετικά οργανογραφένια ως ενισχυτικά. Επίσης, τα οργανοτροποποιημένα γραφένια αποτελούν μια πολύ ιδιαίτερη κατηγορία υλικών εξαιτίας της ευκολίας παρασκευής τους αλλά κυρίως επειδή η παρουσία των διαφόρων λειτουργικών ομάδων που

196 *Μέρος Ε*

Συμπεράσματα-Προοπτικές

διαθέτουν μπορούν να διαμορφώσουν τις τελικές ιδιότητες τους για διάφορες εφαρμογές. Επομένως, έκτος από την χρήση τους ως νανοενισχυτικά αναμένεται να χρησιμοποιηθούν και σε περιβαλλοντικές εφαρμογές για την παγίδευση οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων από το νερό.

ΣΤ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Dimitrakakis, G. K.; Tylianakis, E.; Froudakis, G. E., Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage. *Nano Letters* **2008**, 8, (10), 3166-3170.

2. <u>http://el.wikipedia.org/</u>

3. <u>http://www.citycollegiate.com/allotropyXIIb.htm</u>

4. Kroto, H., Space, stars, C60, and soot. *Science* **1988**, 242, (4882), 1139-1145.

5. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F., et al., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, (6042), 162-163.

6. Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E., LASER PRODUCTION OF SUPERSONIC METAL CLUSTER BEAMS. *Journal of Chemical Physics* **1981**, 74, (11), 6511-6512.

7. Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., Solid C60: a new form of carbon. *Nature* **1990**, 347, (6291), 354-358.

8. Kratschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., THE INFRARED AND ULTRAVIOLET-ABSORPTION SPECTRA OF LABORATORY-PRODUCED CARBON DUST - EVIDENCE FOR THE PRESENCE OF THE C-60 MOLECULE. *Chemical Physics Letters* **1990**, 170, (2-3), 167-170.

9. Tagmatarchis, N.; Prato, M., Organdullerene materials. In *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties*, 2004; Vol. 109, pp 1-39.

10. Komatsu, K.; Murata, Y.; Sugita, N.; Takeuchi, K., et al., USE OF NAPHTHALENE AS A SOLVENT FOR SELECTIVE FORMATION OF THE 1/1 DIELS-ALDER ADDUCT OF C-60 WITH ANTHRACENE. *Tetrahedron Letters* **1993**, 34, (52), 8473-8476.

11. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **1992**, 258, (5087), 1474-1476.

12. Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M., Fullerene derivatives: An attractive tool for biological applications. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2003**, 38, (11-12), 913-923.

13. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, (6348), 56-58.

14. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H., et al., Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, 273, (5274), 483-487.

15. Li, Y.; Zhang, X.; Shen, L.; Luo, J., et al., Controlling the diameters in large-scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH4. *Chemical Physics Letters* **2004**, 398, (1-3), 276-282.

16. Cheung, C. L.; Kurtz, A.; Park, H.; Lieber, C. M., Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (10), 2429-2433.

17. Ago, H.; Imamura, S.; Okazaki, T.; Saito, T., et al., CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution over Fe/MgO Catalyst and Their Fluorescence Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (20), 10035-10041.

18. Zhao, N.; He, C.; Jiang, Z.; Li, J., et al., Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Materials Letters* **2006**, 60, (2), 159-163.

19. Li, Y.; Kim, W.; Zhang, Y.; Rolandi, M., et al., Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (46), 11424-11431.

20. Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H., et al., Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, 274, (5293), 1701-1703.

21. Lee, C. J.; Park, J., Growth Model for Bamboolike Structured Carbon Nanotubes Synthesized Using Thermal Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (12), 2365-2368.

22. Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A., Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* **2002**, 297, (5582), 787-792.

23. Bourlon, B.; Wong, J.; Miko, C.; Forro, L., et al., A nanoscale probe for fluidic and ionic transport. *Nat Nano* **2007**, 2, (2), 104-107.

24. Tang, X.; Bansaruntip, S.; Nakayama, N.; Yenilmez, E., et al., Carbon Nanotube DNA Sensor and Sensing Mechanism. *Nano Letters* **2006**, 6, (8), 1632-1636.

25. Litina, K.; Miriouni, A.; Gournis, D.; Karakassides, M. A., et al., Nanocomposites of polystyrene-b-polyisoprene copolymer with layered silicates and carbon nanotubes. *European Polymer Journal* **2006**, 42, (9), 2098-2107.

26. Yamamoto, G.; Yokomizo, K.; Omori, M.; Sato, Y., et al., Polycarbosilane-derived SiC/single-walled carbon nanotube nanocomposites. *Nanotechnology* **2007**, 18, (14).

27. Chen, X.; Li, Z.; Zhou, H.; Wang, T., et al., The intercalation of C60-containing PEO into layered MnPS3. *Polymer* **2007**, 48, (11), 3256-3261.

28. Hirscher, M.; Becher, M., Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2003**, 3, (1-2), 3-17.

29. Liang, Y.; Zhang, H.; Yi, B.; Zhang, Z., et al., Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Carbon* **2005**, 43, (15), 3144-3152.

30. Liao, S.; Xu, G.; Wang, W.; Watari, F., et al., Self-assembly of nano-hydroxyapatite on multi-walled carbon nanotubes. *Acta Biomaterialia* **2007**, 3, (5), 669-675.

31. Bianco, A.; Kostarelos, K.; Prato, M., Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current Opinion in Chemical Biology* **2005**, 9, (6), 674-679.

32. Kim, S., Vacuum gauges with emitters based on carbon nanotubes. *Technical Physics Letters* **2005**, 31, (7), 597-599.

33. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nature Mater.* **2007**, 6, 183-191.

34. Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fisher, G. O.; Hofmann, U., Das adsorptionsverhalten sehr dunner kohlenstoff-folien. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 119-127.

35. Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E., NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY OF GRAPHITE-INTERCALATION COMPOUNDS (IUPAC RECOMMENDATIONS 1994). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 66, (9), 1893-1901.

36. Wintterlin, J.; Bocquet, M. L., Graphene on metal surfaces. *Surface Science* **2009**, 603, (10-12), 1841-1852.

37. Vanbommel, A. J.; Crombeen, J. E.; Vantooren, A., LEED AND AUGER-ELECTRON OBSERVATIONS OF SIC (0001) SURFACE. *Surface Science* **1975**, 48, (2), 463-472.

38. Lu, X.; Yu, M.; Huang, H.; Ruoff, R. S., Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology* **1999**, 10, 269-272.

39. Lu, X. K.; Huang, H.; Nemchuk, N.; Ruoff, R. S., Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching. *Applied Physics Letters* **1999**, 75, (2), 193-195.

40. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, 306, (5696), 666-669.

41. Dong, L. X.; Chen, Q., Properties, synthesis, and characterization of graphene. *Frontiers of Materials Science in China* **2010**, *4*, (1), 45-51.

42. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D., et al., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters* **2009**, 9, (1), 30-35.

43. Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y., et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **2009**, 457, (7230), 706-710.

44. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X., et al., Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (52), 19912-19916.

45. Rollings, E.; Gweon, G. H.; Zhou, S. Y.; Mun, B. S., et al., Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, (9-10), 2172-2177.

46. Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J., et al., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials* **2009**, 8, (3), 203-207.

47. Sutter, P. W.; Flege, J. I.; Sutter, E. A., Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Mater.* **2008**, 7, 406-411.

48. Land, T. A.; Michely, T.; Behm, R. J.; Hemminger, J. C., et al., STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surf. Sci.* **1992**, 264, 261-270.

49. Subrahmanyam, K. S.; Panchakarla, L. S.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R., Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (11), 4257-4259.

50. Li, N.; Wang, Z.; Zhao, K.; Shi, Z., et al., Large scale synthesis of N-doped multilayered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon* **2010**, 48, (1), 255-259.

51. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R., et al., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* **2009**, 458, (7240), 872-876.

52. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G., et al., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **2009**, 458, (7240), 877-880.

53. Cano-Márquez, A. G.; Rodríguez-Macías, F. J.; Campos-Delgado, J.; Espinosa-González, C. G., et al., Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2009**, 9, (4), 1527-1533.

54. Choucair, M.; Thordarson, P.; Stride, J. A., Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature Nanotech.* **2009**, 4, 30-33.

55. Andersson, O. E.; Prasad, B. L. V.; Sato, H.; Enoki, T., et al., Structure and electronic properties of graphite nanoparticles. *Physical Review B* **1998**, 58, (24), 16387.

56. Subrahmanyam, K. S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R., A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (13), 1517-1523.

57. Yang, X. Y.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L. J., et al., Two-dimensional graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (13), 4216-+.

58. Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T. A., et al., Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. *Small* **2009**, *5*, (16), 1841-1845.

59. Liang, Y. Y.; Wu, D. Q.; Feng, X. L.; Mullen, K., Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. *Advanced Materials* **2009**, 21, (17), 1679-+.

60. Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J., Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single layers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (3), 1043-1049.

61. Gengler, R. Y. N.; Veligura, A.; Enotiadis, A.; Diamanti, E. K., et al., Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quatity Graphene by a Langmuir-Schaefer Approach. *Small* **2010**, *6*, (1), 35-39.

62. Gengler, R. Y. N.; Spyrou, K.; Rudolf, P., A roadmap to high quality chemically prepared Graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, 43, (37).

63. Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y., et al., A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* **2004**, 427, (6974), 523-527.

64. Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A., Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, (42), 7752-7777.

65. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S., et al., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **2008**, 320, (5881), 1308.

66. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M., et al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* **2008**, 146, (9-10), 351-355.

67. Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F., et al., Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters* **2008**, 100, (1).

68. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I., et al., Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letter* **2008**, *8*, 902-907.

69. Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W., et al., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, (9), 652-655.

70. Mazdak, T., Trends in graphene research. *Materials Today* **2009**, 12, (10), 34-37.

71. Li, X. S.; Zhu, Y. W.; Cai, W. W.; Borysiak, M., et al., Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters* **2009**, 9, (12), 4359-4363.

72. Cai, W. W.; Zhu, Y. W.; Li, X. S.; Piner, R. D., et al., Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters* **2009**, 95, (12).

73. Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V., et al., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science* **2009**, 323, (5914), 610-613.

74. Mohanty, N.; Berry, V., Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: Interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents. *Nano Letters* **2008**, *8*, (12), 4469-4476.

75. Hu, W.; Peng, C.; Luo, W.; Lv, M., et al., Graphene-Based Antibacterial Paper. *ACS Nano* **2010**, 4, (7), 4317-4323.

76. Stoller, M. D.; Park, S.; Yanwu, Z.; An, J., et al., Graphene-Based ultracapacitors. *Nano Letters* **2008**, 8, (10), 3498-3502.

77. Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Geng, D., et al., Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery. *Chemical Communications* **2011**, 47, (33), 9438-9440.

78. Wang, X.; Yang, H.; Song, L.; Hu, Y., et al., Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2011**, 72, (1), 1-6.

79. Terrones, M.; Martín, O.; González, M.; Pozuelo, J., et al., Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: Achievements and challenges. *Advanced Materials* **2011**, 23, (44), 5302-5310.

80. Brodie, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London* **1859**, 10, (11), 249.

81. Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1481.

82. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, (6), 1339.

83. Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D., Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* **2008**, 24, 10560-10564.

84. Schafhaeutl, C., On the combination of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron. *Phil. Mag.* **1840**, 16, 570-590.

85. Lakshminarayanan, P. V.; Toghiani, H.; Pittman Jr, C. U., Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon* **2004**, 42, (12-13), 2433-2442.

86. Hofmann, U.; Holst, R., Ber. Dtsch. Chem. Ges **1939**, 72, 754-771.

87. Ruess, G., Uber das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte fur Chemie* **1946**, 76, (3-5), 381-417.

88. Scholz, W.; Boehm, H. P., Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1969**, 369, (3-6), 327-340.

89. Nakajima, T.; Matsuo, Y., Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon* **1994**, 32, (3), 469-475.

90. He, H.; Riedl, T.; Lerf, A.; Klinowski, J., Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (51), 19954-19958.

91. Lerf, A.; He, H.; Riedl, T.; Forster, M., et al., 13C and 1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, (PART 1), 857-862.

92. Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J., Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (23), 4477-4482.

93. He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A., A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters* **1998**, 287, (1-2), 53-56.

94. Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabo, T., et al., Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* **2003**, 19, (15), 6050-6055.

95. Dekany, I.; Kruger-Grasser, R.; Weiss, A., Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid and Polymer Science* **1998**, 276, (7), 570-576.

96. Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H., PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10876-10877.

97. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society reviews* **2010**, 39, (1), 228-240.

98. Stankovich, S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, 45, 1558-1565.

99. Gómez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M., et al., Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters* **2007**, *7*, (11), 3499-3503.

100. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M., et al., Graphenebased composite materials. *Nature* **2006**, 442, (7100), 282-286.

101. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnol.* **2008**, 3, 270-274.

102. Tung, V. C.; Allen, M. J.; Yang, Y.; Kaner, R. B., High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, (1), 25-29.

103. Si, Y.; Samulski, E. T., Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1679-1682.

104. Mohanty, N.; Nagaraja, A.; Armesto, J.; Berry, V., High-throughput, ultrafast synthesis of solution dispersed graphene via a facile hydride chemistry. *Small* **2010**, 6, (2), 226-231.

105. Wang, G., Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8192-8195.

106. Chen, Y.; Zhang, X.; Yu, P.; Ma, Y., Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: A new approach to creating colloids of graphene monolayers. *Chemical Communications* **2009**, (30), 4527-4529.

107. McAllister, M. J., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4396-4404.

108. Schniepp, H. C., Functionalized single graphene sheets derived form splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8535-8539.

202 *Μέρος ΣΤ* Βιβλιογραφία

109. Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Zhai, J., et al., Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, (25), 6116-6120.

110. Cote, L. J.; Cruz-Silva, R.; Huang, J., Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (31), 11027-11032.

111. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I., Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2009**, 21, (34).

112. Katz, E.; Willner, I., Biomolecule-Functionalized Carbon Nanotubes: Applications in Nanobioelectronics. *ChemPhysChem* **2004**, 5, (8), 1084-1104.

113. Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P., et al., Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, (7), 1061-1105.

114. Sun, Z. Z.; Kohama, S.; Zhang, Z. X.; Lomeda, J. R., et al., Soluble graphene through edge-selective functionalization. *Nano Research* **2010**, *3*, (2), 117-125.

115. Liu, Y.; Yu, D. S.; Zeng, C.; Miao, Z. C., et al., Biocompatible Graphene Oxide-Based Glucose Biosensors. *Langmuir* **2010**, 26, (9), 6158-6160.

116. Wang, K.; Ruan, J.; Song, H.; Zhang, J. L., et al., Biocompatibility of Graphene Oxide. *Nanoscale Research Letters* **2011**, 6.

117. Lin, Z. Y.; Liu, Y.; Yao, Y. G.; Hildreth, O. J., et al., Superior Capacitance of Functionalized Graphene. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (14), 7120-7125.

118. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D., et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438, (7065), 197-200.

119. Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M., et al., Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. *Carbon* **2004**, 42, (14), 2929-2937.

120. Matsuo, Y.; Tahara, K.; Sugie, Y., Synthesis of poly(ethylene oxide)-intercalated graphite oxide. *Carbon* **1996**, 34, (5), 672-674.

121. Kim, H.; Miura, Y.; MacOsko, C. W., Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (11), 3441-3450.

122. Das, B.; Eswar Prasad, K.; Ramamurty, U.; Rao, C. N. R., Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene. *Nanotechnology* **2009**, 20, (12).

123. Wang, Y.; Li, Z.; Wang, J.; Li, J., et al., Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology* **2011**, 29, (5), 205-212.

124. Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H., PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (33), 10876-10877.

125. Pinnavaia, T. J., Intercalated Clay Catalysts. *Science* **1983**, 220, (4595), 365-371.

126. Wang, Z. M.; Hoshinoo, K.; Shishibori, K.; Kanoh, H., et al., Surfactant-mediated synthesis of a novel nanoporous carbon-silica composite. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (15), 2926-2935.

127. Deng, W. Q.; Xu, X.; Goddard, W. A., New alkali doped pillared carbon materials designed to achieve practical reversible hydrogen storage for transportation. *Physical Review Letters* **2004**, 92, (16), 166103-1.

128. Matsuo, Y.; Fukunaga, T.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y., Silylation of graphite oxide. *Carbon* **2004**, 42, (10), 2117-2119.

129. Matsuo, Y.; Tabata, T.; Fukunaga, T.; Fukutsuka, T., et al., Preparation and characterization of silylated graphite oxide. *Carbon* **2005**, 43, (14), 2875-2882.

130. Matsuo, Y.; Nishino, Y.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y., Introduction of amino groups into the interlayer space of graphite oxide using 3-aminopropylethoxysilanes. *Carbon* **2007**, 45, (7), 1384-1390.

131. Matsuo, Y.; Miyabe, T.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y., Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides. *Carbon* **2007**, 45, (5), 1005-1012.

132. Matsuo, Y.; Nishino, Y.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y., Removal of formaldehyde from gas phase by silylated graphite oxide containing amino groups. *Carbon* **2008**, 46, (8), 1162-1163.

133. Matsuo, Y.; Sakai, Y.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y., Preparation and characterization of pillared carbons obtained by pyrolysis of silylated graphite oxides. *Carbon* **2009**, 47, (3), 804-811.

134. Matsuo, Y.; Komiya, T.; Sugie, Y., The effect of alkyl chain length on the structure of pillared carbons prepared by the silylation of graphite oxide with alkyltrichlorosilanes. *Carbon* **2009**, 47, (12), 2782-2788.

135. Matsuo, Y.; Ueda, S.; Konishi, K.; Marco-Lozar, J. P., et al., Pillared carbons consisting of silsesquioxane bridged graphene layers for hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, (14), 10702-10708.

136. Matsuo, Y.; Konishi, K., Intercalation of various organic molecules into pillared carbon. *Carbon* **2012**, 50, (6), 2280-2286.

137. Herrera-Alonso, M.; Abdala, A. A.; McAllister, M. J.; Aksay, I. A., et al., Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir* **2007**, 23, (21), 10644-10649.

138. Niyogi, S., Solution properties of graphite and graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7720-7721.

139. Yang, K.; Liang, S.; Zou, L.; Huang, L., et al., Intercalating oleylamines in graphite oxide. *Langmuir* **2012**, 28, (5), 2904-2908.

140. Hamilton, C. E.; Lomeda, J. R.; Sun, Z.; Tour, J. M., et al., High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene. *Nano Letters* **2009**, *9*, (10), 3460-3462.

141. Tsoufis, T.; Tuci, G.; Caporali, S.; Gournis, D., et al., P-Xylylenediamine intercalation of graphene oxide for the production of stitched nanostructures with a tailored interlayer spacing. *Carbon* **2013**, 59, 100-108.

142. Liang, Y.; Wu, D.; Feng, X.; Ml'Ollen, K., Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Advanced Materials* **2009**, 21, (17), 1679-1683.

143. Liu, N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y., et al., One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, (10), 1518-1525.

144. Liu, Y.; Zhou, J.; Zhang, X.; Liu, Z., et al., Synthesis, characterization and optical limiting property of covalently oligothiophene-functionalized graphene material. *Carbon* **2009**, 47, (13), 3113-3121.

145. Yu, D.; Yang, Y.; Durstock, M.; Baek, J. B., et al., Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-heterojunction photovoltaic devices. *ACS Nano* **2010**, *4*, (10), 5633-5640.

146. Xu, Y.; Liu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y., et al., A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property. *Advanced Materials* **2009**, 21, (12), 1275-1279.

147. Zhang, X.; Huang, Y.; Wang, Y.; Ma, Y., et al., Synthesis and characterization of a graphene-C60 hybrid material. *Carbon* **2009**, 47, (1), 334-337.

148. Gao, F.; Cai, X.; Wang, X.; Gao, C., et al., Highly sensitive and selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, 186, 380-387.

149. Li, Z.; Zhu, W.; Zhang, J.; Jiang, J., et al., A label-free amplified fluorescence DNA detection based on isothermal circular strand-displacement polymerization reaction and graphene oxide. *Analyst* **2013**, 138, (13), 3616-3620.

204 Μέρος ΣΤ Βιβλιογραφία

150. Zeng, Y.; Zhou, Y.; Kong, L.; Zhou, T., et al., A novel composite of SiO2-coated graphene oxide and molecularly imprinted polymers for electrochemical sensing dopamine. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, 45, (1), 25-33.

151. Singh, A.; Sinsinbar, G.; Choudhary, M.; Kumar, V., et al., Graphene oxide-chitosan nanocomposite based electrochemical DNA biosensor for detection of typhoid. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, 185, 675-684.

152. Zhang, Y.; Zhao, H.; Wu, Z.; Xue, Y., et al., A novel graphene-DNA biosensor for selective detection of mercury ions. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, 48, 180-187.

153. Yang, X.; Zhang, X.; Ma, Y.; Huang, Y., et al., Superparamagnetic graphene oxide-Fe3O4 nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (18), 2710-2714.

154. Zhang, L.; Xia, J.; Zhao, Q.; Liu, L., et al., Functional graphene oxide as a nanocarrier for controlled loading and targeted delivery of mixed anticancer drugs. *Small* **2010**, 6, (4), 537-544.

155. Feng, L.; Zhang, S.; Liu, Z., Graphene based gene transfection. *Nanoscale* **2011**, 3, (3), 1252-1257.

156. Hong, H.; Zhang, Y.; Engle, J. W.; Nayak, T. R., et al., In vivo targeting and positron emission tomography imaging of tumor vasculature with 66Ga-labeled nano-graphene. *Biomaterials* **2012**, 33, (16), 4147-4156.

157. Feng, L.; Wu, L.; Qu, X., New horizons for diagnostics and therapeutic applications of graphene and graphene oxide. *Advanced Materials* **2013**, 25, (2), 168-186.

158. Yang, K.; Feng, L.; Shi, X.; Liu, Z., Nano-graphene in biomedicine: Theranostic applications. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, (2), 530-547.

159. Shan, C.; Yang, H.; Han, D.; Zhang, Q., et al., Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. *Langmuir* **2009**, 25, (20), 12030-12033.

160. Wang, H.; Qiu, Z., Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(llactic acid)/graphene oxide nanocomposites: Influences of graphene oxide loading and crystallization temperature. *Thermochimica Acta* **2012**, 527, (0), 40-46.

161. Park, S.; Dikin, D. A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (36), 15801-15804. 162. Enotiadis, A.; Angjeli, K.; Baldino, N.; Nicotera, I., et al., Graphene-based nafion nanocomposite membranes: Enhanced proton transport and water retention by novel organo-functionalized graphene oxide nanosheets. *Small* **2013**, 8, (21), 3338-3349.

163. Szabo, A.; Gournis, D.; Karakassides, M. A.; Petridis, D., Clay-aminopropylsiloxane compositions. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, (2), 639-645.

164. Policicchio, A.; Maccallini, E.; Kalantzopoulos, G. N.; Cataldi, U., et al., Volumetric apparatus for hydrogen adsorption and diffusion measurements: Sources of systematic error and impact of their experimental resolutions. *Review of Scientific Instruments* **2013**, 84, (10),

165. Poppl, L.; Toth, E.; Toth, M.; Paszli, I., et al., Synthesis and Characterizations of Hydroxy-aluminum Cross-Linked Montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, 53, (2), 585-596.

166. Ribeiro, A.; Neves, M. H.; Almeida, M. F.; Alves, A., et al., Direct determination of chlorophenols in landfill leachates by solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2002**, 975, (2), 267-274.

167. Mosmann, T., Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays. *Journal of Immunological Methods* **1983**, 65, (1-2), 55-63.

168. Stathi, P.; Litina, K.; Gournis, D.; Giannopoulos, T. S., et al., Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 316, (2), 298-309.

169. Spyrou, K.; Kang, L.; Diamanti, E. K.; Gengler, R. Y., et al., A novel route towards high quality fullerene-pillared graphene. *Carbon* **2013**, 61, 313-320.

170. Dresselhaus, M. S., Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications. In S.Yoshimura, Ed. New York, 1998; Vol. 33.

171. Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A., et al., The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (40), 19761-19781.

172. Oh, J.; Lee, J. H.; Koo, J. C.; Choi, H. R., et al., Graphene oxide porous paper from amine-functionalized poly(glycidyl methacrylate)/graphene oxide core-shell microspheres. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, (41), 9200-9204.

173. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A., et al., Synthesis of graphenebased nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, 45, (7), 1558-1565.

174. Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Mohan, R.; Kim, S. J., Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 106, (3), 501-506.

175. Kaniyoor, A.; Ramaprabhu, S., A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances* **2012**, *2*, (3).

176. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C., et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**, 97, (18), 187401.

177. Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **2009**, 473, (5–6), 51-87.

178. Cancado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F., et al., Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters* **2011**, 11, (8), 3190-3196.

179. Kawashima, Y.; Katagiri, G., Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. *Physical Review B* **1995**, 52, (14), 10053-10059.

180. Martins Ferreira, E. H.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; Lucchese, M. M., et al., Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2010**, 82, (12).

181. Park, S.; Lee, K.-S.; Bozoklu, G.; Cai, W., et al., Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions-Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. *ACS Nano* **2008**, 2, (3), 572-578.

182. Kim, S.; Zhou, S.; Hu, Y.; Acik, M., et al., Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films. *Nat Mater* **2012**, 11, (6), 544-549.

183. Kim, F.; Luo, J.; Cruz-Silva, R.; Cote, L. J., et al., Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, (17), 2867-2873.

184. Krishnan, D.; Kim, F.; Luo, J.; Cruz-Silva, R., et al., Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today* **2012**, *7*, (2), 137-152.

185. Sing, K. S. W., Physisorption of nitrogen by porous materials. *Journal of Porous Materials* **1995**, 2, (1), 5-8.

186. Kaniyoor, A.; Ramaprabhu, S., Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics* **2011**, 109, (12).

187. Πομώνης, Φ. Ι., Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας. Ιωάννινα, 2003.

188. Roziere, J.; Jones, D. J.; Cassagneau, T., Cross-Linked Layered Materials Formed by Intercalation of Octameric Siloxanes in Metal(Iv) Hydrogen Phosphates. *Journal of Materials Chemistry* **1991**, 1, (6), 1081-1082.

189. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L., et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603-619.

190. Chen, S. Y.; Miao, H. Y.; Lue, J. T.; Ouyang, M. S., Fabrication and field emission property studies of multiwall carbon nanotubes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, 37, (2), 273-279.

191. Gogotsi, Y.; Libera, J. A.; Yoshimura, M., Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes. *J. Mater. Res.* **2000**, 15, (12), 2591-2594.

192. Tsoufis, T.; Jankovic, L.; Gournis, D.; Trikalitis, P. N., et al., Evaluation of first-row transition metal oxides supported on clay minerals for catalytic growth of carbon nanostructures. *Materials Science and Engineering B* **2008**, Article in Press.

193. Gournis, D.; Jankovic, L.; Maccallini, E.; Benne, D., et al., Clay-fulleropyrrolidine nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (18), 6154-6163.

194. Moulder, J. F. S., W. F.; Sobol, P. E.; Bohmen, K. D., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN. **1992**.

195. Sulca, N. M.; Lungu, A.; Garea, S. A.; Iovu, H., Monitoring the synthesis of new polymer nanocomposites based on different polyhedral oligomeric silsesquioxanes using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, 40, (11), 1634-1640.

196. Züttel, A.; Nützenadel, C.; Sudan, P.; Mauron, P., et al., Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 330-332, 676-682.

197. Πότση, Γ. Μεταπτυχιακή εργασία: Ανάπτυξη νέων υβριδικών υλικών με βάση τους φυλλόμορφους αργίλους Ιωάννινα, 2012.

198. Μπλέτσα, Ε. Μεταπτυχιακή εργασία: Effect of surface modification on the electronic properties and solubility of carbon-based nanostructured materials. Ιωάννινα, 2012.

199. Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S.; Landau, S. D.; Raythatha, R. H., On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, 27, (1-2), 195-212.

200. Occelli, M. L.; Bertrand, J. A.; Gould, S. A. C.; Dominguez, J. M., Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum: Part I: the microporous structure. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 34, (2), 195-206.

201. Wang, M.; Muhammed, M., Novel synthesis of Al13-cluster based alumina materials. *Nanostructured Materials* **1999**, 11, (8), 1219-1229.

202. Duan, J.; Gregory, J., Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 100-102, (SUPPL.), 475-502.

203. Seredych, M.; Bandosz, T. J., Adsorption of ammonia on graphite oxide/aluminium polycation and graphite oxide/zirconium-aluminium polyoxycation composites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 324, (1-2), 25-35.

204. Petit, C.; Bandosz, T. J., Graphite Oxide/Polyoxometalate Nanocomposites as Adsorbents of Ammonia. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (9), 3800-3809.

205. Seredych, M.; Bandosz, T. J., Adsorption of ammonia on graphite oxide/Al13 composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 353, (1), 30-36.

206. Yeo, H. J.; Paik, Y.; Paek, S.-M.; Honma, I., Keggin-type aluminum polyoxocation/graphene oxide hybrid as a new nanostructured electrode for a lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, 73, (12), 1417-1419.

207. Zhitomirsky, V. N.; Kim, S. K.; Burstein, L.; Boxman, R. L., X-ray photoelectron spectroscopy of nano-multilayered Zr-O/Al-O coatings deposited by cathodic vacuum arc plasma. *Applied Surface Science* **2010**, 256, (21), 6246-6253.

208. McCafferty, E.; Wightman, J. P., Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surface and Interface Analysis* **1998**, 26, (8), 549-564.

209. Bou, M.; Martin, J. M.; Le Mogne, T.; Vovelle, L., Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS. *Applied Surface Science* **1991**, 47, (2), 149-161.

210. Kloprogge, J. T.; Duong, L. V.; Wood, B. J.; Frost, R. L., XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 296, (2), 572-576.

211. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra-Volume 2, XPS International, Mountain View, California, 94040, USA, 1997.

212. Parfitt, R. L.; Farmer, V. C.; Russell, J. D., ADSORPTION ON HYDROUS OXIDES I. OXALATE AND BENZOATE ON GOETHITE. *Journal of Soil Science* **1977**, 28, (1), 29-39.

213. Dameron, A. A.; Charles, L. F.; Weiss, P. S., Structures and Displacement of 1-Adamantanethiol Self-Assembled Monolayers on Au{111}. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (24), 8697-8704.

214. Johnston, A. G.; Leigh, D. A.; Murphy, A.; Smart, J. P., et al., The synthesis and solubilization of amide macrocycles via rotaxane formation. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (43), 10662-10663.

215. Leigh, D. A.; Murphy, A.; Smart, J. P.; Slawin, A. M. Z., Glycylglycine Rotaxanes- The Hydrogen Bond Directed Assembly of Synthetic Peptide Rotaxanes. *Angewandte Chemie* (*International Edition in English*) **1997**, 36, (7), 728-732.

216. Seel, C.; Vögtle, F., Templates, "wheeled reagents", and a new route to rotaxanes by anion complexation: The trapping method. *Chemistry - A European Journal* **2000**, 6, (1), 21-24.

217. Gournis, D.; Jankovic¹, L.; Maccallini, E.; Benne, D., et al., Clay-fulleropyrrolidine nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (18), 6154-6163.

218. Economopoulos, S. P.; Rotas, G.; Miyata, Y.; Shinohara, H., et al., Exfoliation and Chemical Modification Using Microwave Irradiation Affording Highly Functionalized Graphene. *Acs Nano* **2010**, *4*, (12), 7499-7507.

219. Lagaly, G., Introduction: From clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science* **1999**, 15, (1-2), 1-9.

220. Fuzellier, H.; Melin, J.; Herold, A., Une nouvelle variete de nitrate de graphite. *Materials Science and Engineering* **1977**, 31, (C), 91-94.

221. Savoskin, M. V.; Yaroshenko, A. P.; Whyman, G. E.; Mysyk, R. D., New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, (5-6), 1127-1131.

222. Savoskin, M. V.; Yaroshenko, A. P.; Mysyk, R. D.; Vaiman, G. E., et al., Stabilization of graphite nitrate by intercalation of organic compounds. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2004**, 40, (2), 92-97.

223. Huang, Y.; Wu, J.; Hwang, K. C., Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* **2006**, 74, (24), 245413.

224. Hawkins, J. M.; Lewis, T. A.; Loren, S. D.; Meyer, A., et al., A crystallographic analysis of C60(Buckminsterfullerene). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, (11), 775-776.

225. Leiro, J. A.; Heinonen, M. H.; Laiho, T.; Batirev, I. G., Core-level XPS spectra of fullerene, highly oriented pyrolitic graphite, and glassy carbon. *Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena* **2003**, 128, (2-3), 205-213.

226. Kumar, A.; Singh, F.; Govind; Shivaprasad, S. M., et al., X-ray photoelectron and X-ray Auger electron spectroscopy studies of heavy ion irradiated C 60 films. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, (22), 7280-7284.

227. Viculis, L. M.; Mack, J. J.; Mayer, O. M.; Hahn, H. T., et al., Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (9), 974-978.

228. Nemanich, R. J.; Solin, S. A., First- and second-order Raman scattering from finitesize crystals of graphite. *Physical Review B* **1979**, 20, (2), 392-401.

229. Katagiri, G.; Ishida, H.; Ishitani, A., Raman spectra of graphite edge planes. *Carbon* **1988**, 26, (4), 565-571.

230. Afanasov, I. M.; Shornikova, O. N.; Kirilenko, D. A.; Vlasov, I. I., et al., Graphite structural transformations during intercalation by HNO 3 and exfoliation. *Carbon* **2010**, 48, (6), 1862-1865.

231. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G., Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics* **2002**, 51, (1), 1-186.

232. Haddon, R. C.; Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Murphy, D. W., et al., Conducting films of C60 and C70 by alkali-metal doping. *Nature* **1991**, 350, (6316), 320-322.

233. Kaverzin, A. A.; Strawbridge, S. M.; Price, A. S.; Withers, F., et al., Electrochemical doping of graphene with toluene. *Carbon* **2011**, 49, (12), 3829-3834.

234. Boukhvalov, D. W., Tuneable molecular doping of corrugated graphene. *Surface Science* **2010**, 604, (23-24), 2190-2193.

235. Pang, L. S. K.; Saxby, J. D.; Chatfield, S. P., Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, (27), 6941-6942.

236. Manoli, E.; Samara, C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **1999**, 18, (6), 417-428.

237. Moses, P. R.; Wier, L. M.; Lennox, J. C.; Finklea, H. O., et al., Chemically Modified Electrodes .9. X-Ray Photoelectron-Spectroscopy of Alkylamine-Silanes Bound to Metal-Oxide Electrodes. *Analytical Chemistry* **1978**, 50, (4), 576-585.

238. Ektessabi, A. M.; Hakamata, S., XPS study of ion beam modified polyimide films. *Thin Solid Films* **2000**, 377-378, 621-625.

239. Shin, J. W.; Jeun, J. P.; Kang, P. H., Surface modification and characterization of N+ ion implantation on polyimide film. *Macromolecular Research* **2010**, 18, (3), 227-232.

Νέα νανοπορώδη υλικά με βάση το γραφένιο: Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων

Ευμορφία Διαμαντή

Διδακτορική διατριβή

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν έξι νέες κατηγορίες υποστυλωμένων υβριδικών υλικών με βάση το γραφένιο. Η σύνθεση βασίστηκε στην χημεία ένθεσης όπου ένα φυλλόμορφο γραφιτικό υποστηρικτικό υλικό δέχεται στην ενδοστρωματικό του χώρο ανόργανα ή οργανικά μόρια. Ως υποστηρικτικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν το οξείδιο του γραφενίου (GO) και ο νιτρικός γραφίτης τύπου ΙΙ (GN). Το GO προέκυψε από την χημική κατεργασία του γραφίτη με ισχυρά οξέα με αποτέλεσμα την δημιουργία διαφόρων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, όπως υδρόξυ-, καρβόξυ- και επόξυομάδες που του προσδίδουν αυξημένη υδροφιλικότητα και την δυνατότητα να λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις για την περαιτέρω τροποποίηση του. Ο GN παρασκευάστηκε από την επίδραση του γραφίτη σε ατμίζον νιτρικό οξύ με αποτέλεσμα την εισαγωγή νιτρικών ανιόντων εντός των γραφιτικών φύλλων χωρίς να προκαλείται αλλοίωση του γραφιτικού πλέγματος

Τα μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των υποστυλωμένων υβριδικών γραφενίων ήταν οργανοπυριτικοί κύβοι, οι οποίοι προέκυψαν από την ελεγχόμενοι υδρόλυση και συμπύκνωση οργανο-αλκοξειδίων (APTEOS και EDATMOS), πολυοξοκατιόντα αργιλίου, παράγωγα αδαμαντανίου (αδαμαντυλαμίνη), φουλένια (C₆₀), πλήθος οργανικών ενώσεων, οι οποίες διαθέτουν τουλάχιστον μία ελεύθερη αμινομάδα, και τέλος πολυαρωματικές αμίνες. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με έναν συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού όπως περίθλαση ακτίνων-Χ, φασματοσκοπίες FT-IR, Raman και XPS, θερμική ανάλυση (DTA/TG), μικροσκοπίες AFM, SEM και TEM και μετρήσεις ειδικής επιφάνειας. Πολλά από τα παραχθέντα υλικά δοκιμάστηκαν σε διάφορες εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, τα υποστυλωμένα γραφένια με οργανοπυριτικούς κύβους εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσίασαν (μέχρι 514 m²/g) μελετήθηκαν ως προς την ροφητική τους ικανότητα σε υδρογόνο. Σε θερμοκρασία 77K και πίεση 80 bar έχουν την δυνατότητα να προσροφούν ~8.7%κ.β H₂ με το 5.6%κ.β. να εγκλωβίζεται με φυσική προσρόφηση στους πόρους του υλικού. Ορισμένα από αυτά τα υλικά μελετήθηκαν και ως προς την ικανότητα τους να προσροφούν και άλλα αέρια (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα). Τα αποτελέσματα προσρόφησης έδειξαν ότι έχουν την δυνατότητα να προσροφούν ~0.5 mmol CH₄ και ~2.1 mmol CO₂ (ανά g υλικού) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 45 bar.

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα υλικά που παρήχθησαν ήταν το υβριδικό υλικό του γραφενίου με αδαμαντυλαμίνη εξαιτίας του πολύ-λειτουργικού του χαρακτήρα. Αρχικά μελετήθηκε σε μια περιβαλλοντολογική εφαρμογή για την ικανότητα δέσμευσης χλωροφαινολών από υδατικά διαλύματα όπου διαπιστώθηκε ότι προσροφά επιλεκτικά την διχλωροφαινόλη με ποσοστό που φτάνει στα 32μM/mg. Στην συνέχεια, δοκιμάστηκε στο πεδίο της βιοϊατρικής σε *in vitro* μελέτη για την αντικαρκινική του δράση όπου παρουσιάζει ισχυρή κυτταροτοξική δράση σε καρκινικά κύτταρα, ενώ δείχνει να μην επηρεάζει σημαντικά τα φυσιολογικά κύτταρα.

Ορισμένα από τα οργανοτροποποιημένα γραφένια χρησιμοποιήθηκαν σαν φορείς ακινητοποίησης ενός οξειδοαναγωγικού ενζύμου (κυτόχρωμα-c). Από την μελέτη της επίδρασης τους στην δραστικότητα του κυτοχρώματος φαίνεται ξεκάθαρα η θετική επίδραση που προκαλούν στην ενζυμική αντίδραση. Όσον αφορά την σταθερότητα φάνηκε ότι τα οργανοτροποποιήμενα γραφένια παίζουν καθοριστικό ρόλο στην σταθερότητα του ενζύμου, αφού το ακινητοποιημένο ένζυμο εμφανίζει μέχρι και ~5 φορές μεγαλύτερη δραστικότητα ακόμα και μετά το πέρας 24 ωρών.

Τέλος, η κατανόηση του μηχανισμού ένθεσης των οργανικών ενώσεων στο GO άνοιξε τον δρόμο για την δημιουργία μιας νέας κατηγορίας υβριδικών υλικών. Ιδίως όσον αφορά το μόριο της ανιλίνης που θεωρείται μαζί με τα παράγωγά της εξαιρετικά τοξικές ουσίες προκαλώντας βραχυπρόθεσμες αλλά και χρόνιες επιπτώσεις στον οργανισμό.

Novel nanoporous materials based on graphene: Synthesis, characterization and study of properties

Evmorfia Diamanti

PhD Thesis

Department of Material Science Engineering, University of Ioannina, Greece

If the full scientific and technological potential of graphenes is to be achieved, light, open 3D structures with high surface area, tunable pore size and aromatic functionalities must be synthesized. This can be implemented by taking advantage of the concept of intercalation chemistry and the so-called pillaring method which involves the insertion of suitable and robust organic and/or inorganic species as pillars between the layers.

In this dissertation, six novel categories of pillared hybrid materials based on graphene were synthesized and characterized. Intercalation of pillaring species such as cubic silsesquioxanes, pure fullerene (C₆₀), adamantane derivatives, alumina (Keggin ion), polyaromatic amines and other organic moieties in chemically oxidized graphene (graphene oxide, GO) and graphite nitrate (GN) was performed leading to new pillared graphene structures. Pillared hybrid graphenes were characterized by a combination of powder X-ray diffraction, X-ray photoemission, Raman and FTIR spectroscopies, thermal analysis (DTA/TGA), surface area measurements and microscopy techniques (TEM, SEM, AFM).

The resulted hybrid pillared structures are expected to have a wide range of diverse applications in several fields such as chemical industry, pharmaceutics, electronics, gas storage, catalysis, gas/liquid separations and nanosensing. Representative case studies addressing cutting edge processes of great importance such as the use of these hybrid nanostructures as cytotoxic agents, effective adsorbents for environmental remediation (removal of organic pollutants, e.g. chlorophenols, from aqueous solutions), hydrogen storage materials and heterogeneous catalysts were performed. **Keywords:** graphene, pillared structures, hybrid materials, intercalation reactions, surface modification, graphene oxide, graphite nitrate, hydrogen storage, environmental remediation, heterogeneous catalysis, cytotoxic agents, enzyme immobilization, biocatalysis.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής προέκυψε το ακόλουθο δημοσιευμένο έργο:

$\Delta HMO\Sigma IEY\Sigma EI\Sigma \Sigma E \Delta IE\Theta NH \Pi EPIO\Delta IKA ME KPITE\Sigma$

- Large yield preparation of high electronic quality graphene by a Langmuir-Schaefer approach, R.Y.N. Gengler, A. Veligura, A. Enotiadis, E. K. Diamanti, D. Gournis, C. Józsa, B. J. van Wees, and P. Rudolf, *Small*, 2010 (6) 35-39.
- Comparative study of different types of graphenes as electrocatalysts for ascorbic acid, D. V. Stergiou, E. K. Diamanti, D. Gournis, and M. I. Prodromidis. *Electrochemistry Communications*, 2010 (12) 1307-1309
- Nanohybrids Based on Polymeric Ionic Liquid Prepared From Functionalized MWCNTs by Modification of Anionically Synthesized Poly(4-vinylpyridine), D. Katsigiannopoulos, E. Grana, A. Avgeropoulos, P. M. Carrasco, I. Garcia, I. Odriozola, E.K. Diamanti, D. Gournis. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012 (50) 1181–1186
- Nanocomposite catalysts producing durable, super-black carbon nanotube systems: applications in solar thermal harvesting, N.T. Panagiotopoulos, E.K. Diamanti, L.E. Koutsokeras, M. Baikousi, E. Kordatos, T.E. Matikas, D. Gournis, and P. Patsalas. *ACS Nano*, 2012 (6) 10475–10485
- Carbon nanotube growth on high modulus carbon fibers: morphological and interfacial characterization, O. Boura, E. K. Diamanti, S.A. Grammatikos, D. Gournis, A. S. Paipetis. *Surface and Interface Analysis*, 2013 (45) 1372-1381
- Enhancement of cytochrome c catalytic behaviour by affecting the hemeenvironment using functionalized carbon-based nanomaterials, M. Patila, I. V. Pavlidis, E. K. Diamanti, P. Katapodis, D. Gournis, H. Stamatisa, *Process Biochemistry*, 2013 (48) 1010-1017
- A novel route towards high quality fullerene-pillared grapheme, K. Spyrou, L. Kang, E. K. Diamanti, R.Y. Gengler, D. Gournis, M. Prato and P. Rudolf, *Carbon*, 2013 (61) 313-320
- Methane storage in zeolite-like carbon materials, M.K. Antoniou, E.K. Diamanti, A. Enotiadis, A. Policicchio, K. Dimos, F. Ciuchi, E.Maccallini, D. Gournis and R. G. Agostino. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014 (DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.12.030)

214 Μέρος Θ Δημοσιεύσεις-Παρουσιάσεις

- Evaluation of the formed interface in biodegradable poly(L-lactic acid)/Graphene Oxide nanocomposites and the effect of nanofillers on mechanical and thermal properties, G. Z. Papageorgiou, Z. Terzopoulou, D. Bikiaris, K.S. Triantafyllidis, E. K. Diamanti, D. Gournis, P. Klonos, E. Giannoulidis, P. Pissis, (ready for submission)
- Experimental and Theoretical Studies of the Explosive Deoxygenation of Graphene Oxide, K. Dimos, D.K. Papayannis, E.K. Diamanti, M.Baikousi, K. Spyrou, P. Rudolf, A. Avgeropoulos, D.Gournis and M. A. Karakassides, (submitted)
- Towards novel multi-functional pillared nanostructures: effective intercalation of adamantylamine in graphene oxide and smectite clays, K. Spyrou E.K. Diamanti, G. Potsi, , E. Serestatidou, I.I. Verginadis, A.P. Velalopoulou, A.M. Evangelou, Y. Deligiannakis, P. Rudolf and D. Gournis. *Advanced Functional Materials*, 2014 (under revision)
- Graphite oxide and aromatic amines: Size matters, K. Spyrou M. Calvaresi, E. K.
 Diamanti, T. Tsoufis, D. Gournis, F. Zerbetto and P. Rudolf. (submitted)

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- "Novel nanoporous materials via intercalation organosilicon cubanes in graphene oxide for hydrogen storage", <u>E.K. Diamanti</u>, A. Enotiadis, D. Gournis, E. Tylianakis, G. Dimitrakakis, G. Froudakis, 4th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 22-23 October 2009, Patras, Greece. (oral)
- "Interaction between hydrolytic enzymes and carbon based nanomaterials", <u>I.V.</u> <u>Pavlidis</u>, E. Pantazi, A. Noftsis, **E.K. Diamanti**, D. Gournis and H. Stamatis, 4th National Conference of the Hellenic Society of Biomechanics, 4-6 June 2010, Ioannina, Greece. (poster)
- "Carbon nanotube growth on high modulus carbon fibers and interfacial characterization", <u>O. Boura</u>, E.K. Diamanti, D. Aggelis, N.M Barkoula, D. Gournis and A.S. Paipetis, 14 European Conference on Composite Materials, 7-10 June 2010, Budapest, Hungary. (oral)
- "Cardiovascular Therapies by Stents based on Nanostructured Biomaterials", <u>V.</u> <u>Karagkiozaki</u>, P. Karagiannidis, N.Kalfagiannis, P. Patsalas, **E.K. Diamanti**, D. Gournis, G.Giannoglou, S.Logothetidis, 7th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN10, 11-14 July 2010, Thessaloniki, Greece. (oral)

- "Diamond Like Carbon with Ni Inclusions (DLC:Ni): A new catalyst for Carbon Nanotube Growth", N.T. Panagiotopoulos, E.K. Diamanti, D. Gournis and <u>P.</u> <u>Patsalas</u>, 7th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN10, 11-14 July 2010, Thessaloniki, Greece. (oral)
- "A study on the immobilization of hydrolytic enzymes onto carbon-based nanomaterials", <u>I.V. Palvidis</u>, A. Noftsis, **E.K. Diamanti**, D. Gournis and H. Stamatis, 5th International Congress on Biocatalysis, 29 August- 2 September 2010, Hamburg, Germany.(poster)
- "Synthesis and characterization of novel pillared graphene structures ", <u>E.K.</u> <u>Diamanti</u>, A. Enotiadis_and D. Gournis, 26th PanHellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 26-29 September 2010, Ioannina, Greece. (poster)
- "Carbon-based nanomaterials as immobilization matrices for lipase nanomaterial interaction", <u>I.V. Palvidis</u>, A. Noftsis, **E.K. Diamanti**, D. Gournis and H. Stamatis, 1th International Congress "Advances in Biotechnology- Industrial Microbial Biotechnology", 3-5 November 2010, Thessaloniki, Greece.(poster)
- "A new approach for intercalated graphite as a hydrogen storage media" <u>K.</u>
 <u>Spyrou</u>, **E.K. Diamanti**, K. Longtian, D. Gournis, M. Prato, P.Rudolf, Zernike Conference, 15-17 May 2011, Zernike Conference, Vleiland, The Netherlands
- "Synthesis and characterization of novel pillared graphene structures" <u>K. Spyrou</u>,
 E.K. Diamanti, A. Enotiadis, D. Gournis and P. Rudolf, Zernike Conference, 15-17 May 2011, Zernike Conference, Vleiland, The Netherlands.
- "Unusual Hydrogen Adsorption Properties of Novel Pillared Graphene Materials", <u>E. Maccallini</u>, A. Policicchio, R.G. Agostino, P.N. Trikalitis, G. Froudakis, P. Rudolf, **E.K. Diamanti**, A. Enotiadisand D. Gournis, GraphITA "A Multidsciplinary and Multisectorial European Workshop on Synthesis, Characterization and Technological Exploitation of Graphene", 15-18 May 2011, L'Aquila, Italy. (oral)
- "Synthesis and characterization of novel pillared graphene structures" <u>K. Spyrou</u>,
 E.K. Diamanti, A. Enotiadis, D. Gournis and P. Rudolf, 19-24 June 2011, PhD Workshop, Materials for Energy, Ameland, The Netherlands.
- "Controlled deposition of high quality graphene in different substrates using Langmuir Schaefer approach", <u>E. K. Diamanti</u>, A. Enotiadis, R.Y.N. Gengler, A. Veligura, C. Józsa, B. J. van Wees, P. Rudolf and D. Gournis, 5th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30 June – 1 July 2011, Heraklion, Greece. (Oral)
- 14. "Methane storage in zeolite-like carbon materials", <u>M. K. Antoniou</u>, E.K. Diamanti,
 A. Enotiadis, A. Policicchio, F. Ciuchi, A. Aloice, E. Maccallini, D. Gournis, R.G.

216 Μέρος Θ Δημοσιεύσεις-Παρουσιάσεις

Agostino., 5th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30 June – 1 July 2011, Heraklion, Greece. (Oral)

- "Superficial modification of graphene oxide: a study of the dynamic grid with epr spectroscopy", <u>E.Bletsa</u>, **E.K. Diamanti**, M. Drosos. Y. Deligiannakis and D. Gournis, 5th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30 June – 1 July 2011, Heraklion, Greece. (Poster)
- 16. "Synthesis, characterization and study of thermal properties of nanocomposites materials Nylon 6-10 with layered nanostructures" <u>A. Kouloumpis, E.K. Diamanti</u>,
 A. Enotiadis and D. Gournis, 5th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30 June 1 July 2011, Heraklion, Greece. (Poster)
- "Study of intercalation of aminoadamantane in layered nanostructures materials"
 <u>G. Potsi</u>, <u>E.K. Diamanti</u>, A. Enotiadis and D. Gournis, 5th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30 June 1 July 2011, Heraklion, Greece. (Poster)
- "Synthesis of organically modified carbon nanotubes through 1,3-cycloaddition reaction creating new hybrid materials" <u>P. Zygouri</u>, A. Kouloumpis, **E.K. Diamanti**, A. Enotiadis, V.Georgakilas and D. Gournis, 5th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30 June – 1 July 2011, Heraklion, Greece. (Poster)
- "Synthesis and characterization of graphene-based silylated nanoporous materials" <u>E.K. Diamanti</u>, E.Mitsari and D.Gournis, E-MRS 2012 spring meeting, 14-18 May 2012, Strasbourg, France. (poster)
- 20. "The effect of laser wavelength to the pulsed laser deposition of diamond-like carbon/Nickel nanocatalysts for carbon nanotube growth" <u>N.T. Panagiotopoulos</u>, <u>E.K. Diamanti</u>, D. Gournis and P. Patsalas, E-MRS 2012 spring meeting, 14-18 May 2012, Strasbourg, France. (poster)
- "Novel nanocomposite catalysts for carbon nanotube growth" <u>P. Patsalas</u>, D. Gournis, N. T. Panagiotopoulos, **E.K. Diamanti**, 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies- NN12, 3-9 July 2012, Thessaloniki, Greece. (oral)
- "Development of novel nanobiocatalytic systems based on enzyme immobilization onto fuctionalized carbon-based nanomaterials" <u>M. Patila</u>, A. Papadopoulou, I.V. Pavidis, M.H. Katsoura, **E.K. Diamanti**, D. Gournis, H. Stamatis, 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies–NN12, 3-9 July 2012, Thessaloniki, Greece. (poster)
- 23. "A novel pillared nanostructured material derived from intercalation of adamantylamine in graphene oxide", <u>E.K. Diamanti</u>, K.Spyrou, E.Serestatidou,

I.Deligiannakis, P.Rudolf, and D.Gournis, European Conference/Workshop on the Synthesis, Characterization and Apllications of Graphene, (GrapHel), 27-30 September 2012, Mykonos, Greece. (oral)

- 24. "Towards Novel Pillared Nanostructures based on Graphene", <u>K. Spyrou</u>, P. Rudolf,
 D. Gournis, P. Maurizio, L. Kang, and **E.K Diamanti**, 222nd Meeting of ECS— he
 Electrochemical Society, 7-12 October 2012, Honolulu, Hawaii. (oral)
- 25. "Development of new nano-biocatalyst systems via enzymes immobilization on nanostructured materials based on carbon", <u>E.K. Diamanti</u>, M.V. Patila, E.Thomou, D. Bergouni, H. Stamatis and D. Gournis, 12th PanHellenic Symposium on Catalysis, 25-27 October 2012, Chania, Greece. (oral)
- "PLA-PEG Modified Graphene Oxide as potential Anticancer Drug Delivery Vehicle", <u>T. Panagiotopoulou</u>, A. Angelopoulou, **E.K. Diamanti**, D. Gournis, K. Avgoustakis, 9th Hellenic Polymer Society Conference, 29 November – 1 December 2012, Thessaloniki, Greece. (oral)
- "Synthesis and characterization of graphene-based silylated nanoporous materials", <u>E.K. Diamanti</u>, E. Mitsari and D. Gournis, 6th PanHellenic Symposium on Porous Materials, 9-10 September 2013, Kavala, Greece. (poster)

Η υπογράμμιση στο όνομα δηλώνει τον συγγραφέα που παρουσίασε την εργασία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΑΔΑΜΑΝΤΟΕΙΔΗ - ΑΔΑΜΑΝΤΑΝΙΟ

Ο όρος αδαμαντάνιο δόθηκε πρώτη φορά από τον Decker όταν το 1924 προσπάθησε να συνθέσει διαμάντια. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε ξανά το 1933 όταν ο Kleinfeller και ο Frercks προέβλεψαν για πρώτη φορά τη δομή του απλούστερου από τα αδαμαντοειδή, το αδαμαντάνιο. Αρχικά λοιπόν τα αδαμαντοειδή υπήρχαν μόνο σαν υπόθεση αφού δεν μπορούσαν να απομονωθούν μέσω οργανικής σύνθεσης ώσπου το 1933 ανακαλύφθηκε και απομονώθηκε από το πετρέλαιο στην Τσεχοσλοβακία. Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους όπως το σημείο τήξης, η διαλυτότητά τους κ.ά. αναφέρονται παρακάτω.

Τα αδαμαντοειδή έχουν δομή που μοιάζει με κελί δομημένο από άνθρακες και είναι πολύ σταθερές ενώσεις. Το όνομα τους οφείλεται στην ομοιότητα με την δομή του διαμαντιού που αποτελείται από δακτύλιους άνθρακα.¹ Πιο συγκεκριμένα αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μονάδες- ομάδες δέκα ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν ένα τετρακυκλικό κελί. Το σημείο τήξης των αδαμαντοειδών είναι περίπου, για το αδαμαντάνιο 269 °C για το διαμαντάνιο 236.5 °C και για το τριαμαντάνιο 221.5 °C. Δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα για τις διαλυτότητες των αδανμαντοειδών σε υγρούς διαλύτες. Παρόλα αυτά όπως γνωρίζουμε η διαλυτότητα σε τετραϋδροφουράνιο (THF) είναι μεγαλύτερη από άλλους οργανικούς διαλύτες ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι τα μόρια των αδαμαντοειδών είναι υδρόφοβα. Τα τελευταία χρόνια μεγαλώνει το ενδιαφέρον για τα αδαμαντοειδή (diamondoids) λόγω του ρόλου τους στην νανοτεχνολογία την φαρμακολογία και την ιατρική. Τα αδαμαντοειδή χρησιμοποιούνται σαν πρότυπα για την κατάλυση ζεολίθων, στην σύνθεση πολυμερών, στην νανοτεχνολογία, στα φάρμακα και σε εφαρμογές που σχετίζονται με το DNA και στην χημεία host-guest.¹⁻¹⁷

 $^{^1}$ Συχνά αναφέρονται μάλιστα στην βιβλιογραφία και σαν «μοριακά διαμάντια»

220 Μέρος Ι Αδαμαντοειδή-Αδαμαντάνιο



Σχήμα Ι.1: Αδαμαντοειδή και κρυσταλλικά τους πλέγματα.

Το αδαμαντάνιο είναι ένα άχρωμο κρυσταλλικό παράγωγο με οσμή καμφοράς. Ο χημικός του τύπος είναι C₁₀H₁₆ είναι κυκλοαλκάνιο και το απλούστερο από τα διαμαντοειδή. Το μόριο του αποτελείται από τρία κυκλοεξάνια διευθετημένα σε armchair. Είναι άκαμπτο και σχεδόν ελεύθερο από τάσεις. Είναι το σταθερότερο από όλα τα ισομερή με τον ίδιο χημικό τύπο. Στο σχήμα Ι.2 παρουσιάζεται η τρισδιάστατη δομή του καθώς και η δομή του με σημειωμένες πάνω τις βασικές μοριακές παραμέτρους που το διακρίνουν.



Σχήμα Ι.2: Δομή του αδαμαντανίου

Δεν θεωρείται επικίνδυνο ή τοξικό ενώ μπορεί να υπάρξει και σαν στερεό σαν υγρό αλλά και σαν αέριο. Το 1957 το αδαμαντάνιο συντέθηκε για πρώτη φορά από τον Schleyer μέσω κατάλυσης οξέος κατά Lewis (σχήμα I.3), ενώ νέες μέθοδοι ήρθαν να αντικαταστήσουν τη μέθοδο κατάλυσης οξέος κατά Lewis οι οποίες αυξάνουν την παραγωγή κατά 60%.



Σχήμα Ι.3: Σύνθεση αδαμαντανίου

Σήμερα η προσπάθεια επικεντρώνεται στον επιτυχή και οικονομικό διαχωρισμό του από το πετρέλαιο. Το αδαμαντάνιο χρησιμοποιείται τόσο στα πολυμερή αφού προσδίδει θερμική σταθερότητα όσο και στην σύνθεση θερμοστατικών ρητινών που παραμένουν σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ακόμη χρησιμοποιείται στην νανοτεχνολογία αφού λόγω της δομής τους είναι ιδανικό για την σύνθεση πολύπλοκων τρισδιάστατων δομών και υπερμορίων. Ο ανθρακικός σκελετός του αδαμαντανίου και η δομή του σαν κελί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παγίδευση-δέσμευση άλλων ενώσεων όπως φάρμακα. Αν και το αδαμαντάνιο έχει μελετηθεί για πολλές εφαρμογές, η χρήση του στην φαρμακευτική είναι κάτι νέο και θεωρείται από πολλούς ερευνητές ζωτικής σημασίας.

Τα αδαμαντοειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως κάψουλες μεταφοράς φαρμάκων λόγω του μικρού τους μεγέθους (λιγότερο από 100 νανόμετρα) αφού μπορούν να εισέλθουν στα κύτταρα. Ακόμη η σταθερότητα αλλά και η διαλυτότητα τους στο αίμα παίζει μεγάλο ρόλο σε αυτές τις εφαρμογές (όσον αφορά τα φάρμακα.)

Ήδη στην φαρμακολογία δύο παράγωγα του αδαμαντανίου, η αδαμαντυλαμίνη και η ριμανταδίνη είναι γνωστά για την αντιιική τους δράση. Η κύρια εφαρμογή τους είναι στην πρόληψη ασθενειών καθώς και στην αντιμετώπιση της γρίπης Α, ακόμη χρησιμοποιούνται σε ασθενείς με Πάρκισον και Αλτζχάιμερ, ενώ η Mobil Oil ερευνά την χρήση του στην έρευνα για την αντιμετώπιση του ιού του HIV και η Chevron για την αντιμετώπιση νευρολογικών διαταραχών.^{12, 13, 18}

Τέλος εξαιτίας της ικανότητας του αδαμαντανίου και των παραγώγων του να εφάπτονται στο DNA είναι δυνατή η σύνθεση νανοδομών που θα περιέχουν κομμάτια- μέρη του DNA σαν συνδέτες μεταξύ των πυρήνων του αδαμαντανίου. Αυτό μπορεί να συντελέσει στη μελλοντική σύνθεση "σχεδιασμένου" DNA μέσω αυτό-οργανωμένων νανοδομών, στις οποίες το αδαμαντάνιο θα βελτιώνει ιδιότητες όπως η αντοχή και η ακαμψία.¹⁸⁻²⁰

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τα κύρια χαρακτηριστικά και ιδιότητες του αδαμαντανίου:

Μοριακός τύπος	C ₁₀ H ₁₆
Μοριακό βάρος	136.23 g mol ⁻¹
Εμφάνιση	Άσπρη σκόνη
Πυκνότητα	1.08 g/cm³ (20 °C),στερεό
Σημείο τήξης	270 °C (543 K)
Διαλυτότητα στο νερό	Δυσδιάλυτο
Διαλυτότητα σε άλλους διαλύτες	Διαλυτό σε υδρογονάνθρακες
Κρυσταλλική δομή	Κυβική, ομάδα χώρου Fm3m

Πίνακας Ι.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες του αδαμαντανίου:

<u>Αναφορές</u>

1. Ali Mansoori, G., Diamondoid molecules. In *Advances in Chemical Physics*, 2007; Vol. 136, pp 207-258.

2. Ali Mansoori, G., Diamondoid Molecules. In *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc.: 2008; pp 207-258.

3. Bourlinos, A. B., et al., Fabrication of fluorescent nanodiamond@C core-shell hybrids via mild carbonization of sodium cholate-nanodiamond complexes. *Journal of Materials Science* 46, (24), 7912-7916.

4. Chan, Y. C., et al., Solubility of diamantene, trimantane, tetramantane, and their derivatives in organic solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, 53, (8), 1767-1771.

5. Churchman, G. J., et al., Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control. In *Developments in Clay Science*, 2006; Vol. 1, pp 625-675.

6. Ghosh, A., et al., Effect of nanoscale diamondoids on the thermomechanical and morphological behaviors of polypropylene and polycarbonate. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2007**, 45, (9), 1077-1089.

7. Kovalev, V., et al., Adamantylcalix[4]arenes: Design and synthesis. *New Journal of Chemistry* **1996**, 20, (4), 483-492.

McIntosh, G. C., et al., Diamond fragments as building blocks of functional nanostructures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 2004, 70, (4), 045401-1-045401-8.

224 Μέρος Ι Αδαμαντοειδή-Αδαμαντάνιο

9. McKervey, M. A., Synthetic approaches to large diamondoid hydrocarbons. *Tetrahedron* **1980**, 36, (8), 971-992.

10. Nowacki, W.; Hedberg, K. W., An Electron Diffraction Investigation of the Structure of Adamantane. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, (4), 1497-1500.

11. Ralph C, M., Biotechnology as a route to nanotechnology. *Trends in Biotechnology* **1999**, 17, (7), 271-274.

12. Ramezani, H., et al., Diamondoids as Molecular Building Blocks for Nanotechnology

Molecular Building Blocks for Nanotechnology. In Springer Berlin / Heidelberg: 2007; Vol. 109, pp 44-71.

13. Rawls, R., Diamond-like hydrocarbons. *Chemical and Engineering News* 2002, 80, (48), 13.

14. Schwertfeger, H., et al., Diamonds are a Chemist's Best Friend: Diamondoid Chemistry Beyond Adamantane. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, (6), 1022-1036.

15. Sharmasarkar, S., et al., BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water, Air, and Soil Pollution* **2000**, 119, (1-4), 257-273.

16. Shokova, E., et al., First synthesis of adamantylated thiacalix[4]arenes. *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, (29), 5153-5156.

17. von R. Schleyer, P., A Simple preparation of adamantane. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, (12), 3292-3292.

18. Peng, X., et al., Computer simulations for the adsorption and separation of CO 2/CH4/H2/N2 gases by UMCM-1 and UMCM-2 metal organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry* 21, (30), 11259-11270.

19. Tiwari, R. N.; Chang, L., Growth, microstructure, and field-emission properties of synthesized diamond film on adamantane-coated silicon substrate by microwave plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **2010**, 107, (10).

20. Shao, X., et al., Adsorption of CO2, CH4, CO2/N2 and CO2/CH4 in novel activated carbon beads: Preparation, measurements and simulation. *AIChE Journal* 57, (11), 3042-3051.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ:

ΕΝΖΥΜΑ -ΚΥΤΟΧΡΩΜΑ-C

1.1 Γενικά

Τα ένζυμα αποτελούν μία κατηγορία πρωτεϊνών μεγάλου μεγέθους (με MB = 10⁴-10⁶) που συντίθενται από ζωντανούς οργανισμούς και δρουν ως καταλύτες σε βιολογικές αντιδράσεις, δηλαδή επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις, χωρίς ωστόσο να συμμετέχουν στα αντιδρώντα της αντίδρασης αυτής ή να υπόκεινται σε δομική αλλοίωση. Για το λόγο αυτό ονομάζονται και βιοκαταλύτες.¹

Σε αντίθεση με τους κοινούς καταλύτες, τα ένζυμα εκδηλώνουν εκλεκτική δράση. Δηλαδή, συνηθίζουν να καταλύουν μία μόνο αντίδραση μιας και μοναδικής ένωσης, η οποία ονομάζεται υπόστρωμα του ενζύμου. Τα υποστρώματα συνδέονται στο ενεργό κέντρο των ενζύμων (το μέρος του μορίου που είναι υπεύθυνο για τη λειτουργία του ενζύμου), όπου συμβαίνει η κατάλυση. Το ενεργό κέντρο του ενζύμου και το υπόστρωμα έχουν σχέση 'κλειδιού – κλειδαριάς', δηλαδή εφαρμόζουν τέλεια μεταξύ τους (Σχήμα ΙΙ.1)



Σχήμα ΙΙ.1 : Το υπόστρωμα και το ενεργό κέντρο του ενζύμου έχουν σχέση κλειδιούκλειδαριάς

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

226 Μέρος ΙΑ Ένζυμα-Κυτόχρωμα-c

1.2 Δομή ενζύμων

Τα ένζυμα παρουσιάζουν τέσσερα ιεραρχημένα δομικά επίπεδα οργάνωσης (Σχήμα ΙΙ.2), τα οποία είναι τα εξής:

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



Σχήμα ΙΙ.2 : Τα επίπεδα οργάνωσης του ενζύμου. (α) πρωτοταγής, (β) δευτεροταγής, (γ) τριτοταγής και (δ) τεταρτοταγής δομή

1.3 Κατηγορίες ενζύμων

Τα ένζυμα ταξινομούνται σε έξι κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης που καταλύουν¹:

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

1.4 Πλεονεκτήματα ενζύμων

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

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

1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την ενζυμική δράση

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

• Η θερμοκρασία

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

• **To pH**

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

Για κάθε ένζυμο υπάρχει μια τιμή pH στην οποία παρουσιάζει τη μέγιστη δραστικότητα. Τα περισσότερα δρουν σε pH 6.5-8.5, δηλαδή σε περίπου ουδέτερο περιβάλλον. Σε ακραίες τιμές τα ένζυμα συγκεντρώνουν μεγάλες πιθανότητες να καταστραφούν, αλλά ωστόσο, υπάρχουν ένζυμα ικανά να διατηρήσουν τους ιοντικούς δεσμούς ανέπαφους ακόμη και σε ακραίες συνθήκες.

Η συγκέντρωση του υποστρώματος

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

Η συγκέντρωση του ενζύμου

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

1.6 Ακινητοποίηση ενζύμων

Ακινητοποίηση ενός ενζύμου, ονομάζεται η καθήλωσή του σε μία τεχνητή στερεά φάση, η οποία διακρίνεται από την κύρια υγρή φάση, δημιουργώντας έτσι ένα ετερογενές σύστημα. Η ακινητοποίηση γίνεται με τρόπο τέτοιο, ούτως ώστε να επιτρέπεται η αμφίδρομη μεταφορά μεταξύ των δύο φάσεων και το ένζυμο να διατηρεί τις καταλυτικές του ιδιότητες.

Πλεονεκτήματα ακινητοποίησης ενζύμων

Η ακινητοποίηση ενζύμων παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον χάρη στις δυνατότητες τις οποίες προσφέρει:

- Αύξηση σταθερότητας ενζύμου
- Εύκολος και άμεσος έλεγχος αντίδρασης (με προσθήκη/αφαίρεση του ενζύμου)
- Εύκολη και άμεση παραλαβή προϊόντος (ύπαρξη δύο διαφορετικών φάσεων – εύκολος διαχωρισμός)
- Συνεχής λειτουργία της βιοκαταλυτικής αντίδρασης
- Οικονομία (πολλαπλή χρήση του ενζύμου)
- Μέθοδοι ακινητοποίησης ενζύμων

Οι μέθοδοι ακινητοποιήσεως ενζύμων, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις χημικές και τις φυσικές.

Φυσικές:

- Προσρόφηση σε μη υδατοδιαλυτό φορέα (adsorption)
- Παγίδευση σε μη υδατοδιαλυτές πηκτές πολυμερών (gel entrapment)
- Ενθυλάκωση σε αδρανείς μεμβράνες (encapsulation)

Χημικές:

- Διαμοριακή σύνδεση των ενζυμικών μορίων (cross-linking)
- Ομοιοπολική σύνδεση σε ενεργοποιημένο φορέα (covalent binding)

Προσρόφηση (adsorption)

Η προσρόφηση των βιομορίων πάνω στην επιφάνεια μη υδατοδιαλυτών φορέων, αποτελεί την απλούστερη μέθοδο ακινητοποίησης. Η σύνδεση του ενζύμου με το μη υδατοδιαλυτό υλικό, γίνεται μέσω ιονικής δέσμευσης θετικών ή αρνητικών κέντρων του ενζύμου σε αντιθέτως φορτισμένα κέντρα του στερεού. Το υδατικό διάλυμα του ενζύμου έρχεται σε επαφή με το προσροφητικό μέσο για κάποια χρονική περίοδο, μετά την πάροδο της οποίας, η περίσσεια του ενζύμου απομακρύνεται από το διάλυμα.



Σχήμα ΙΙ.3: Σχηματική απεικόνιση της ακινητοποίησης ενζύμου μέσω προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία γι' αυτό και οι συνθήκες παρασκευής και λειτουργίας (θερμοκρασία, pH, διαλύτης, ιοντική ισχύς) πρέπει να διατηρούνται σταθερές. Σε αντίθετη περίπτωση, είναι δυνατόν να προκληθεί εκρόφηση του ενζύμου, επομένως και μείωση της ενζυμικής δραστικότητας. Το βιομόριο πρέπει να προσροφάται με τρόπο τέτοιο ώστε να διατηρεί το μεγαλύτερο ποσοστό της ενεργότητάς του. Τα προσροφούμενα βιομόρια διατηρούν πολύ υψηλό ποσοστό ή σχεδόν όλη την αρχική τους ενεργότητα ανάλογα με τη φύση των αναπτυσσόμενων δεσμών, οι οποίοι δεν προκαλούν καταστροφή των ενεργών κέντρων. Έχει επίσης αποδειχτεί ότι η μέγιστη προσρόφηση των ενζύμων επιτυγχάνεται κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο της πρωτεΐνης.

Το προσροφητικό υλικό πρέπει να έχει υψηλή προσροφητική χωρητικότητα, μεγάλη συγγένεια με το προσροφούμενο βιομόριο και να μην προσροφά τα προϊόντα της αντίδρασης ή τους αναστολείς του ενζύμου. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται ενεργοποιημένος άνθρακας, πορώδης αλούμινα, πορώδης ύαλος, μέταλλα, πολυμερή και διάφορες συνθετικές ρητίνες.

Η προσρόφηση είναι μία απλή και οικονομική διαδικασία με πολλές εφαρμογές. Μερικά από τα μειονεκτήματα που εμφανίζει είναι η πιθανή αποδέσμευση του ενζύμου από το προσροφητικό μέσο και η μείωση της δραστικότητας λόγω φραξίματος των πόρων.

Παγίδευση σε gel (entrapment)

Η παγίδευση ενός ενζύμου σε πήκτη πολυμερούς είναι άλλη μια φυσική μέθοδος ακινητοποίησης και συνίσταται στην παρασκευή gel από διάλυμα του μονομερούς που περιέχει το ένζυμο. Το ένζυμο παγιδεύεται στο τρισδιάστατο
πλέγμα του πολυμερούς. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι το πολυακρυλαμίδιο, η γελατίνη, η πηκτίνη, το άγαρ-άγαρ, κ.ά. Η παγίδευση σε gel είναι μια ήπια μέθοδος ακινητοποίησης καθώς δεν υφίσταται σχηματισμός χημικών δεσμών με το υλικό ακινητοποίησης. Αποτελεί μια αρκετά δαπανηρή τεχνική και μερικά από τα μειονεκτήματα που είθισται να παρουσιάζει είναι τα εξής: αποδέσμευση του ενζύμου, περιορισμένη διάχυση (η οποία συνεπάγεται υψηλούς χρόνους απόκρισης, χαμηλά ποσοστά μετατροπής και απώλεια της ενζυμικής δραστικότητας λόγω της εκρόφησης του ενζύμου από το τρισδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς), πλήρης παγίδευση του δραστικού κέντρου στο gel.



Σχήμα ΙΙ.4: Σχηματική απεικόνιση της ακινητοποίησης ενζύμου μέσω παγίδευσης σε gel

Ενθυλάκωση σε αδρανείς μεμβράνες (encapsulation)

Το ένζυμο προσροφάται σε μικροκάψουλες διαμέτρου 5-300μm οι οποίες διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται μια αδρανής μεμβράνη για την ακινητοποίηση του βιομορίου στην επιφάνεια του μεταλλάκτη. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η εύκολη εφαρμογή, η σταθερότητα σε μεταβολές του pH και της ιοντικής ισχύος, καθώς και η χαμηλή τιμή των εμπορικών μεμβρανών που χρησιμοποιούνται. Μειονέκτημα της μεθόδου: η μεγάλη ποσότητα ενζύμου που απαιτείται αλλά και οι μικροί πόροι της μεμβράνης.



Σχήμα ΙΙ.5: Σχηματική απεικόνιση της ακινητοποίησης ενζύμου μέσω ενθυλάκωσης σε αδρανείς μεμβράνες

Διαμοριακή δέσμευση ή σταυρωτή σύνδεση (cross-linking)

Η μέθοδος διαμοριακής σύνδεσης βασίζεται στην ομοιοπολική σύνδεση του ενζύμου σε αδιάλυτα συσσωματώματα. Συχνά χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τις μεθόδους προσρόφησης και παγίδευσης προκειμένου να περιοριστεί η εκρόφηση του ενζύμου από το υλικό ακινητοποίησης. Η διεργασία αυτή αυξάνει τη θερμική και χημική σταθερότητα, διευκολύνει το διαχωρισμό του καταλύτη από τα προϊόντα, δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς σύνδεσης του ενζύμου με το υπόστρωμα, και χαρακτηρίζεται από απλότητα. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η απαίτηση αυστηρών πειραματικών συνθηκών, η ευαισθησία των ενζύμων στα αντιδραστήρια σύνδεσης, η απαίτηση μεγάλης ποσότητας ενζύμου και το γεγονός ότι η ζελατινοειδής φύση του προϊόντος δεν ενδείκνυται για χρήση σε μεγάλες ποσότητες



Σχήμα ΙΙ.6: Σχηματική απεικόνιση της ακινητοποίησης ενζύμου μέσω διαμοριακής δέσμευσης

Ομοιοπολική δέσμευση (covalent binding)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα στις λειτουργικές ομάδες των ενζύμων και των υλικών στήριξης. Η ακινητοποίηση του ενζύμου πραγματοποιείται πάνω στην επιφάνεια ενεργοποιημένου μη υδατοδιαλυτού υλικού. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται από σταθερότητα καθώς δεν επιτρέπει τη διαρροή ενζύμου ενώ παράλληλα αυξάνει και τη θερμική του σταθερότητα. Τα πιο διαδεδομένα υποστρώματα είναι τα πορώδη στερεά κεραμικά, τα γυαλιά, το ZrO₂, καθώς και διάφορα φυσικά πολυμερή αλλά και συμπολυμερή. Μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η πολυπλοκότητα (χρονοβόρα διαδικασία, μόνο μικρές ποσότητες του ενζύμου μπορούν να δεσμευτούν στο στερεό υπόστρωμα), το υψηλό κόστος (χρήση ακριβών αντιδραστηρίων), αλλά και η απώλεια της ενζυμικής ενεργότητας λόγω των αντιδράσεων σύνδεσης.



Σχήμα ΙΙ.7: Σχηματική απεικόνιση της ακινητοποίησης ενζύμου μέσω ομοιοπολικής δέσμευσης

Ακινητοποίηση ενζύμων σε οξείδιο του γραφενίου

Χάρη στα μοναδικά φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, όπως η αναλογία επιφάνειας – όγκου, η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και η δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων, τα νανοδομημένα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στην ακινητοποίηση ενζύμων σε γραφίτη για την κατασκευή διαφόρων βιοαισθητήρων.

Τα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου, λόγω της μεγάλης επίπεδης επιφάνειας που διαθέτουν και του μεγάλου αριθμού λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (εποξυ- , υδροξυ-, καρβοξυ- ομάδες), μπορούν να αποτελέσουν ιδανικό υπόστρωμα για ακινητοποίηση ενζύμων, χωρίς να απαιτείται τροποποίηση της επιφάνειας ή αντιδραστήρια σύζευξης. Παρ' όλα αυτά, αν και αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, μέχρι σήμερα, έχουν γίνει ελάχιστες μελέτες πάνω στη δέσμευση βιομακρομορίων σε οξείδιο του γραφενίου.

Έχει πραγματοποιηθεί ακινητοποίηση υπεροξειδάσης σε οξείδιο του γραφενίου² με σκοπό να μελετηθεί η δυνατότητα χρήσης του ως υπόστρωμα στην βιοκατάλυση. Ακόμη, έχει πραγματοποιηθεί ακινητοποίηση υπεροξειδάσης σε οξείδιο του γραφενίου³ με σκοπό την εφαρμογή στην βιοαποκατάσταση. Τέλος, έχει γίνει ακινητοποίηση τυροσινάσης⁴ για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων που θα λειτουργούν ως ανιχνευτές φαινολικών συμπλόκων.

ΚΥΤΟΧΡΩΜΑ C

2.1 Γενικά

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



Σχήμα ΙΙ.8: Απεικόνηση της δομής του κυτοχρώματος c

Το κυτόχρωμα c έχει την ικανότητα να καταλύει αντιδράσεις υπεροξείδωσης παρουσία ενός δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή ενός οργανικού διαλύτη. Άλλες αντιδράσεις τις οποίες είναι ικανό να καταλύσει είναι αυτές της υδροξυλίωσης και της αρωματικής οξείδωσης.

Το κυτόχρωμα c βρίσκει συνήθως εφαρμογή σε βιοαισθητήρες και κυψέλες βιοκαυσίμων.

2.2 Πλεονεκτηματα

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

- Η ομάδα της αίμης, είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη στην πρωτεΐνη. Η ιδιότητα αυτή είναι πιθανότατα σημαντική για την κατάλυση παρουσία οργανικών διαλυτών. Το κυτόχρωμα c δεν χάνει την καταλυτική ομάδα της αίμης σε αυτά τα συστήματα, σε αντίθεση με τις υπεροξειδάσες που τη χάνουν.
- Το κυτόχρωμα c είναι ενεργό σε ένα μεγάλο εύρος pH. Κανένα άλλο ένζυμο δεν παραμένει ενεργό σε τόσο μεγάλο εύρος.
- Η βιοκαταλυτική δραστικότητά του διατηρείται σε υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών διαλυτών.
- Το κυτόχρωμα c από καρδιά αλόγου, μπορεί να καταλύσει αντιδράσεις σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 120°C, εμφανίζοντας μέγιστη δραστικότητα στους 80°C. Επίσης, η θερμοσταθερότητά του αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό έπειτα από χημική τροποποίηση.
- Τέλος, το κυτόχρωμα c έχει χαμηλό κόστος. Επομένως, το κόστος και η σταθερότητά του, είναι οι δύο βασικοί παράγοντες που το καθιστούν κατάλληλο για βιοκατάλυση ευρείας κλίμακας.

2.3 Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά

Στα φάσματα πρωτεϊνών όπως αυτό του κυτοχρώματος C, που διαθέτουν μόριο αίμης, παρατηρείται μια έντονη κορυφή μεταξύ 400-450nm, η οποία είναι γνωστή ως κορυφή Soret. Τυχόν μετατοπίσεις της κορυφής αυτής, συνεπάγονται την ύπαρξη διαταραχών στο μικροπεριβάλλον της αίμης, οι οποίες μπορούν να έχουν επιπτώσεις στην δραστικότητα του ενζύμου αλλά και στον μηχανισμό με τον οποίο καταλύει τις αντιδράσεις.

Πιο αναλυτικά, στο φάσμα του κυτοχρώματος c, εμφανίζονται 3 κορυφές απορρόφησης: η κορυφή α στα 521-527nm, η κορυφή β στα 550-558nm, και η κορυφή γ, η επονομαζόμενη soret, στα 415-423nm. Το φάσμα αποτελεί αντανάκλαση της διαμόρφωσης της πρωτεΐνης στο χώρο, καθώς μικρομεταβολές στο περιβάλλον του ενζύμου, εμφανίζονται ως μετατοπίσεις των κορυφών απορρόφησης.

Επιπλέον, το κυτόχρωμα c στην οξειδωμένη του μορφή, εμφανίζει μια επιπλέον κορυφή απορρόφησης στα 695nm, η οποία όμως είναι πιο ασθενής από τις υπόλοιπες. Η κορυφή αυτή οφείλεται στον δεσμό θείου της μεθειονίνης με το σίδηρο, απώλεια του οποίου, οδηγεί σε εξασθενημένη απορρόφηση στα 695nm, αλλά και σε υποβάθμιση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του κυτοχρώματος.

<u>Αναφορές</u>

Κλώνης, Ι., Ενζυμική βιοτεχνολογία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
2010.

2. Zhang, J., et al., Graphene Oxide as a Matrix for Enzyme Immobilization. *Langmuir* **2010**, 26, (9), 6083-6085.

3. Zhang, F., et al., Horseradish Peroxidase Immobilized on Graphene Oxide: Physical Properties and Applications in Phenolic Compound Removal. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (18), 8469-8473.

4. Song, W., et al., Disposable biosensor based on graphene oxide conjugated with tyrosinase assembled gold nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, 26, (7), 3181-3186.