



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών Μηχανικών

Σπουδαστική Εργασία

**Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με την
τροποποιημένη μέθοδο Hummers (Μέθοδος Tour)**

ΓΑΡΓΑΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Επιβλέπων

Κωνσταντίνος Τσερπές, Αναπληρωτής Καθηγητής



Εργαστήριο Τεχνολογίας & Αντοχής Υλικών

ΠΑΤΡΑ [06/2023]

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Γαργάλα Αικατερίνη

© 2023 – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	IV
Abstract	VI
Πίνακας Συμβόλων και Συντομογραφιών.....	VII
Λίστα Διαγραμμάτων	VIII
Λίστα Πινάκων	X
Λίστα Εικόνων.....	XII
1 Σύνθετα Υλικά	1
1.1 Ιστορική Αναδρομή	2
1.2 Ορισμός.....	3
1.3 Συνιστώσες Συνθέτων	4
1.3.1 Μητρική Φάση	4
1.3.2 Ενισχυτική Φάση	4
1.3.3 Ενδιάμεση Φάση & Διεπιφάνεια	5
1.4 Κατηγοριοποίηση.....	7
1.4.1 Κατηγοριοποίηση Με Βάση Τη Μήτρα.....	7
1.4.2 Κατηγοριοποίηση Με Βάση Την Ενίσχυση.....	8
1.4.3 Κατηγοριοποίηση Με Βάση Το Μέγεθος Ενίσχυσης.....	10
1.4.4 Άλλες Κατηγοριοποιήσεις	10
1.5 Πλεονεκτήματα & Μειονεκτήματα	11
1.5.1 Πλεονεκτήματα	11
1.5.2 Μειονεκτήματα	11
2 Νανοενισχυτικά Υλικά Άνθρακα	12
2.1 Νανοϊνες Άνθρακα (CNF)	14
2.2 Carbon Nanotubes (CNT)	15
2.3 Graphene Nanoplatelets (GNP)	17
2.4 Φουλερένιο.....	18
2.5 Γραφίτης (GRAPHITE)	19
3 Γραφενίο	20
3.1 Εισαγωγή.....	20
3.2 Χημική Δομή	20
3.3 Ιδιότητες.....	21

3.3.1 Μηχανικές	21
3.3.2 Θερμικές.....	21
3.3.3 Ηλεκτρικές	21
3.3.4 Οπτικές.....	21
3.4 Εφαρμογές Γραφενίου	22
3.5 Μέθοδοι Παρασκευής Γραφενίου.....	25
3.5.1 Bottom-up	25
3.5.2 Top-Down	27
4 Οξείδιο Του Γραφενιο	30
4.1 Εισαγωγή.....	30
4.2 Χημική Δομή	31
4.3 Ιδιότητες.....	32
4.3.1 Μηχανικές Ιδιότητες	32
4.3.2 Θερμική Σταθερότητα.....	32
4.3.3 Ηλεκτρικές Ιδιότητες	32
4.3.4 Διαλυτότητα	32
4.3.5 Οπτικές Ιδιότητες	33
4.3.6 Απορρόφηση στο Φάσμα Υπέυθρων	33
4.4 Εφαρμογές Οξειδίου Γραφενίου	34
5 Μέθοδοι Παρασκευής Οξειδίου Του Γραφενίου	35
6 Σύνθεση Οξειδίου Του Γραφενίου	37
6.1 Υλικά.....	37
6.1.1 Γραφίτης.....	37
6.1.2 Αντιδραστήρια	37
6.2 Όργανα & Συσκευές Πειράματος	41
6.3 Πειραματική Διαδικασία.....	43
7 Αποτελέσματα Πειράματος Σύνθεσης	48
7.1 Φασματοσκοπία ATR	48
7.2 Φασματοσκοπία Raman.....	51
7.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	53
7.4 Ανάλυση Θερμοβαρυμετρίας (TGA).....	56
8 Συμπεράσματα - Παρατηρήσεις.....	58
Παράγοντες Που Επηρεάζουν Την Σύνθεση	58
Βιβλιογραφία	60

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα σπουδαστική εργασία μελετήθηκε η εργαστηριακή σύνθεση οξειδίου του γραφενίου από κόκκους γραφίτη με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers (Tour Method).

Στο πρώτο στάδιο της εργασίας πραγματοποιήθηκε εκτενής βιβλιογραφική έρευνα ώστε να επιλεγεί η μέθοδος με την οποία θα γίνει η σύνθεση του γραφενίου. Οι μέθοδοι που βρέθηκαν από τη βιβλιογραφία ήταν η μηχανική αποφλοίωση γραφίτη, η ηλεκτροχημική αποφλοίωση και η χημική εναπόθεση ατμών. Η έρευνα συνεχίστηκε και η μέθοδος της χημικής αποφλοίωσης κρίθηκε κατάλληλη καθώς είχε υψηλή απόδοση προϊόντων. Η χημική μέθοδος περιλαμβάνει το στάδιο της απομάκρυνσης των στρωμάτων γραφενίου μέσα στον γραφίτη και το στάδιο της παρεμβολής ενώσεων και οξείδωσης του γραφενίου. Με αυτό τον τρόπο γίνεται η αποφλοίωση του γραφίτη και παράγεται μονοστρωματικό ή ολιγοστρωματικό γραφένιο.

Μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για χημική αποφλοίωση είναι η μέθοδος Hummers. Πρόκειται για μέθοδο που χρησιμοποιείται για πάνω από εξήντα χρόνια και έχει υποστεί πολλές τροποποιήσεις καθώς η αρχική της σύνθεση περιείχε χημικές αντιδράσεις οι οποίες ενδέχεται να προκαλέσουν έκρηξη και τοξικές αναθυμιάσεις. Άλλες μέθοδοι χημικής αποφλοίωσης που βρέθηκαν είναι η οξειδωτική χλωροφωσφορυλίωσης του γραφίτη (OxCh) με επακόλουθη υδρόλυση του ληφθέντος χλωροφωσφονωμένου γραφίτη (ChPG) και η αντίδραση nanoplatelet γραφενίου με αμινοφαινολική αλκοόλη.

Η μέθοδος με την οποία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου στην παρούσα εργασία είναι μια τροποποιημένη μέθοδος Hummers η οποία εφαρμόστηκε από τον Tour και την ομάδα του και εφεξής θα αναφέρεται ως μέθοδος Tour. Κατά την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε καθαρός γραφίτης. Τα αντιδραστήρια που έλαβαν μέρος στην οξειδωτική αντίδραση του γραφίτη είναι το θειικό οξύ, το φωσφορικό οξύ και το υπερμαγγανικό κάλιο. Ενώ για την λήξη της αντίδρασης προστέθηκε απεσταγμένο νερό και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Ακολούθησαν οι πλύσεις και ο καθαρισμός του τελικού υλικού έγινε με μίγμα υδροχλωρικού οξέος, αιθανόλης και απεσταγμένου νερού. Τέλος έγινε η ξήρανση του προϊόντος.

Στα δείγματα των προϊόντων που προέκυψαν έγιναν τεσσάρων ειδών αναλύσεις. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία FTIR-ATR ως ένδειξη της ύπαρξης των διαφορετικών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, φασματοσκοπία RAMAN για τον προσδιορισμό της ποιότητας των φύλλων του GO καθώς επίσης ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) που επιβεβαιώνει την επιφανειακή μορφολογία και τις δομές που δημιουργούνται κατά την ακτινοβόληση των δειγμάτων. Τέλος, διεξήχθη TGA για τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας του παρασκευασμένου GO κατά την αποσύνθεση του σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς σχετίζεται με όλες τις χημικές και φυσικές δομές του.

Το υλικό που προέκυψε από την τροποποιημένη μέθοδο Hummers θα χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτική φάση σε εποξειδική μήτρα βιολογικής βάσης. Με σκοπό την ανάπτυξη δοκιμών από νανοσύνθετα υλικά των οποίων οι μηχανικές ιδιότητες θα εξεταστούν.

Λέξεις κλειδιά :

Γραφίτης, σύνθεση οξειδίου του γραφενίου, Τροποποιημένη μέθοδος Hummers (Tour Method), Φασματοσκοπία FTIR-ATR, Φασματοσκοπία RAMAN, Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM , Ανάλυση Θερμοβαρυμετρίας TGA

ABSTRACT

In the present thesis, the laboratory synthesis of graphene oxide from graphite grains was studied using the modified Hummers method (Tour Method).

In the first stage of the work, extensive bibliographic research was carried out in order to arrive at the method by which the synthesis of graphene will take place. The methods found from the literature were mechanical graphite exfoliation, electrochemical exfoliation and chemical vapor deposition. The research continued and the chemical peeling method was found to be suitable as it had a high yield of products. The chemical method includes the step of removing the graphene layers within the graphite and the step of intercalating compounds and oxidizing the graphene. In this way, the graphite is exfoliated and monolayer or multilayer graphene is produced.

One of the widely used methods for chemical peeling is the Hummers method. This is a method that has been used for over sixty years and has undergone many modifications as its original formulation contained chemical reactions that could cause an explosion and toxic fumes. Other chemical exfoliation methods found are the oxidative chlorophosphorylation of graphite (OxCh) with subsequent hydrolysis of the obtained chlorophosphonated graphite (ChPG) and the reaction of graphene nanoplatelets with aminophenolic alcohol.

The method by which the synthesis of graphene oxide was carried out in the present work is a modified Hummers method which was applied by Tour and his group and will henceforth be referred to as the Tour method. Pure graphite was used in the synthesis of graphene oxide. The reagents involved in the oxidation reaction of graphite are sulfuric acid, phosphoric acid and potassium permanganate. While for the end of the reaction, distilled water and hydrogen peroxide were added. Finally, the final material was washed and cleaned with a mixture of hydrochloric acid, ethanol and distilled water.

The samples of the resulting products were subjected to four types of analysis. In particular, FTIR-ATR spectroscopy was carried out as an indication of the existence of the different oxygen functional groups, RAMAN spectroscopy to determine the quality of the GO sheets as well as scanning electron microscopy (SEM) confirming the surface morphology and the structures created during the irradiation of the of samples. After all, TGA was conducted to investigate the thermal stability of the prepared GO during its decomposition at high temperatures as it relates to all its chemical and physical structures.

The final material from the modified Hummers method will be used as a reinforcing phase in a bio-based epoxy matrix. In order to develop samples of nanocomposite materials whose mechanical properties will be examined.

Keywords :

Graphite, Graphene Oxide Synthesis, Modified Hummers Method (Tour Method), FTIR-ATR Spectroscopy, RAMAN Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy SEM, Thermogravimetric Analysis TGA

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

Σύμβολο	Αγγλική Απόδοση	Ελληνική Απόδοση
G	Graphene	Γραφένιο
GO	Graphene Oxide	Οξείδιο Γραφενίου
rGO	Reduced Graphene Oxide	Ανηγμένο Οξείδιο Γραφενίου
PMC's	Polymer Matrix Composites	Πολυμερικές Μήτρες
MMC's	Metal Matrix Composites	Μεταλλικές Μήτρες
CMC's	Ceramic Matrix Composites	Κεραμικές Μήτρες
CNF	Carbon Nano Fibers	Νανοϊνες Άνθρακα
CNT	Carbon Nano Tubes	Νανοςωλήνες Άνθρακα
GNP	Graphene Nano Platelets	Νανοαιμοπετάλια Γραφενίου
CVD	Chemical Vapor Deposition	Χημική Εναπόθεση Ατμών
GO_B1_1	-	GO φυσική ξήρανση
GO_B1_2	-	GO φούρνος ξήρανση με αντλία κενού
GO_B2_1	-	GO batch2 υπερκείμενο
GO_B2_2	-	GO_batch2_ίζημα
GO_B2_3	-	GO batch2
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier
ATR	Attenuated Total Reflectance	Φασματοσκοπία Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης
SEM	Scanning Electron Microscope	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
TGA	Thermogravimetric analysis	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 : Φασματοσκοπία ATR του GO_B1_1	48
Διάγραμμα 2 : Φασματοσκοπία ATR του GO_B1_2	49
Διάγραμμα 3 : Φασματοσκοπία ATR του Γραφίτη	49
Διάγραμμα 4 : Συγκριτικό διάγραμμα ATR των GO_B1_1 και GO_B1_2.....	50
Διάγραμμα 5 : Φασματοσκοπία Raman	51
Διάγραμμα 6 : Ανάλυση Θερμοβαρυμετρίας (TGA) για τα GO_B1-1 GO_B1_2 και τον γραφίτη.....	56

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1 : Παραδείγματα υλικών ανάλογα με το μέγεθος των εγκλεισμάτων [2]	10
Πίνακας 4-1 : Φάσμα απορρόφησης λειτουργικών ομάδων GO	33
Πίνακας 7-1 : Δεδομένα Φασματοσκοπίας Raman.....	52

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Είδη ενισχυτικών υλικών [1]	4
Εικόνα 2 : Είδη διεπιφανειών που σχηματίζονται σε συστήματα ίνας-μήτρας από : a) μηχανισμούς διάχυσης b) ηλεκτροστατικές δυνάμεις c) χημικούς δεσμούς d) μηχανικές δυνάμεις.....	5
Εικόνα 3 : a) Διεπιφάνεια και b) Ενδιάμεση φάση [1].....	6
Εικόνα 4 : Κυριότεροι συνδυασμοί σύνθετων υλικών.....	7
Εικόνα 5 : Νανοπληρωτικά στοιχεία άνθρακα [10].....	13
Εικόνα 6 : Δομή νανοϊνας άνθρακα [14].....	14
Εικόνα 7 : Δομή νανοσωλήνα άνθρακα	15
Εικόνα 8 : Δομή του nanoplatelet γραφενίου.....	17
Εικόνα 9 : Δομή των γνωστότερων φουλερενίων [23]	18
Εικόνα 10 :Ορυκτός γραφίτης και διατεταγμένα επίπεδα στη δομή του [26]	19
Εικόνα 11 : Χημική δομή γραφενίου [30].....	20
Εικόνα 12 : Bottom-up και Top-down προσεγγίσεις σύνθεσης γραφενίου [7]	25
Εικόνα 13 : Μέθοδος Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD) [7]	26
Εικόνα 14 : Μέθοδος Epitaxial Growth [7]	26
Εικόνα 15 : Μηχανική Αποφλοίωση [7]	27
Εικόνα 16: Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση [7]	28
Εικόνα 17 : Χημική Αποφλοίωση [32]	28
Εικόνα 18 : Αποφλοίωση γραφίτη με Υπερήχους [31].....	29
Εικόνα 19 : Συσχέτιση ποιότητας και κλιμάκωσης παραγωγής για διάφορες μεθοδολογίες σύνθεσης GO [8]	29
Εικόνα 20 : Πλέγμα του GO.....	30
Εικόνα 21 : Τα τέσσερα παλαιότερα μοντέλα της δομής του GO [27].....	31
Εικόνα 22 : Δομή οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο α) Lerf-Klinowski b) Gao [27]	31
Εικόνα 23 : Διαχωρισμός Φύλλων GO από Γραφίτη [27]	35
Εικόνα 24 : Σχηματική Αναπαράσταση της μεθόδου Hummers [34].....	36
Εικόνα 25 : Γραφίτης	37
Εικόνα 26 : Υπερμαγγανικό Κάλιο	39
Εικόνα 27 : Heat Stirrer.....	41
Εικόνα 28 : Ιδιοσυσκευή και αντλία κενού για ξήρανση.....	42
Εικόνα 29 : 1) Προσθήκη γραφίτη στο μίγμα των οξέων (μαύρο χρώμα) 2) Προσθήκη υπερμαγγανικού καλίου (πράσινο χρώμα επιφάνειας) 3) Μετά το τέλος της οξειδωτικής αντίδρασης (σκούρο καφέ χρώμα).....	46
Εικόνα 30 : 1) Προσθήκη μίγματος με αργό ρυθμό στα παγάκια απιονισμένου νερού (σκούρο καφέ-κόκκινο χρώμα) 2) Αφρίζει το μίγμα μετά από την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου, παύση της οξειδωτικής αντίδρασης 3) Δημιουργήθηκε ίζημα του οξειδίου του γραφενίου, ανοιχτού καφέ χρώματος μετά από 3 μέρες. Το υπερκείμενο έχει έντονο μωβ χρώμα λόγω των ιόντων μαγγανίου.	46
Εικόνα 31 : 2 ^η αραίωση με 800ml απιονισμένου νερού , το ίζημα του δημιουργήθηκε είχε καφέ χρώμα και το υπερκείμενο ανοιχτό πορτοκαλί άρα υπήρχαν λίγα ιόντα μαγγανίου.	46

Εικόνα 32 : 1) GO_B1_1 μετά την φυσική ξήρανση (κοκκινωπό χρώμα) 2) GO_B1_2 μετά την ξήρανση σε αντλία κενού (σκούρο καφέ-κόκκινο χρώμα)	47
Εικόνα 33 : 1) Ξήρανση σε αντλία κενού 2)Άλεση μίγματος, σκόνη ανοιχτού καφέ χρώματος (10gr).....	47
Εικόνα 34 :1) Ανάδευση των 5gr με 800ml απιονισμένο νερό. Διαχωρισμός του ιζήματος από το υπερκείμενο 2)Δημιουργία ιζήματος και των δυο διαφορετικών προϊόντων.....	47
Εικόνα 35 : Προϊόντα αμέσως μετά την ξήρανση 1)GO_B2_1 (κόκκινο χρώμα) 2) GO_B2_2(πιο καφέ χρώμα) 2)GO_B2_3 (σκούρο καφέ χρώμα).....	47
Εικόνα 36 : Απεικόνιση και φάσμα του GO_B1_1 στο SEM.....	53
Εικόνα 37 : Απεικόνιση και φάσμα του GO_B1_2 στο SEM.....	54
Εικόνα 38 : Απεικόνιση και φάσμα του γραφίτη στο SEM.....	55

1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Η αέναη και αλματώδης ανάπτυξη του ανθρώπινου πολιτισμού κατά τον 20^ο και 21^ο αιώνα έφερε στο προσκήνιο νέες τεχνολογικές προκλήσεις, οι οποίες απαιτούν καινοτόμες λύσεις καθώς υπάρχει έντονη ανάγκη για νέα προηγμένα υλικά με βάση τις ολοένα και αυξανόμενες απαιτήσεις. Εκτός από την ανάπτυξη νέων κατασκευών και εφαρμογών σημαντικός παράγοντας ήταν και συνεχίζει να είναι η επιλογή του υλικού.

Η έρευνα στον τομέα των υλικών έχει προοδεύσει σημαντικά καθώς αναπτύσσονται υλικά που συνδυάζουν πολλαπλές ιδιότητες. Τα υλικά έχουν λάβει την ονομασία σύνθετα υλικά. Κυριαρχούν πλέον στις περισσότερες κατασκευές διότι οι ιδιότητες τους δεν συγκρίνονται ούτε στο ελάχιστο με αυτές των παραδοσιακών υλικών. Από την αρχαιότητα ο άνθρωπος είχε δημιουργήσει σύνθετα υλικά ωστόσο τις τελευταίες δεκαετίες έχουν τεθεί οι βάσεις για την ανάπτυξη και την εξέλιξη τους, λόγω της γενικότερης ωρίμανσης της επιστήμης.

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δυο ή περισσότερα υλικά διαφορετικά μεταξύ τους με σκοπό την επίτευξη καλύτερων ιδιοτήτων. Κατά τον τρόπο αυτό προκύπτει ότι υπάρχουν αμέτρητοι συνδυασμοί υλικών καθώς και μέθοδοι κατασκευής αυτών. Συνεπώς, η επιλογή υλικού από τον μηχανικό πρέπει να είναι τέτοια ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής [1].

Τα τελευταία χρόνια, μέρος της επιστημονικής έρευνας στον τομέα αυτό έχει εστιάσει σε νανοϋλικά με αξιοσημείωτες ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, μεγάλο πλήθος ερευνών εστιάζει σε νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα. Τα πιο διαδεδομένα νανοϋλικά άνθρακα είναι το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και τα νανοαιμοπετάλια. Παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στην σύνδεση των ατόμων άνθρακα μέσα στο μόριο τους. Τέλος, μια άλλη νανοδομή άνθρακα, το οξείδιο του γραφενίου (GO) έχει κάνει την εμφάνισή του. Η σύνθεση του γίνεται με χημική αποφλοίωση γραφίτη και οξείδωση και έχει εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες [2].

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Αν και η σταθερή ανάπτυξη των συνθέτων ξεκίνησε τις τελευταίες δεκαετίες η ιστορία τους ξεκινάει από τα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης του ανθρώπινου πολιτισμού. Υλικά από την φύση (ξύλο, πέτρες, πηλός, κόκαλα) χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα τόσο για καταλύματα όσο και για οπλισμό, ενώ με κατάλληλες προσθήκες έγιναν πιο αποδοτικά.

Τα σύνθετα κάνουν την εμφάνιση τους την προϊστορική εποχή. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι το 5000 π.Χ. για να μειώσουν τις εναπομένουσες τάσεις των τούβλων μετά το στέγνωμα πρόσθεσαν πλέγματα από άχυρο. Επιπλέον, είχαν την τεχνική της μωμιοποίησης όπου καθάριζαν το σώμα του νεκρού, το τύλιγαν με λωρίδες υφάσματος και το εμποτίζαν με υγρή ρητίνη για προστασία από το περιβάλλον. Υπάρχουν αναφορές στην Βίβλο για ενισχυμένα πολυμερικά υλικά από τους Βαβυλώνιους κατά το 4000-2000 π.Χ. Την ίδια περίπου χρονική περίοδο εμφανίστηκε ένα είδος κοντραπλακέ (πολύστρωτη πλάκα από ξύλινες ράβδους) ύστερα από την παρατήρηση καλύτερης αντίστασης σε παραμόρφωση και στρεπτικής αντοχής σε σύγκριση με τα απλά φυσικά κομμάτια ξύλου, λόγω απορρόφησης της υγρασίας. Το 1000 π.Χ. στη Μεσοποταμία εφαρμόστηκε η τεχνική του βερνικώματος των τούβλων για περιορισμό της επιφανειακής φθοράς, ενώ οι Ασσύριοι κατασκεύασαν σχεδίες από καλάμια εμβαπτισμένα σε πίσσα [1].

Τα σύνθετα υλικά έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη των πολεμικών εξοπλισμών και τεχνικών, καθώς τα όπλα βελτιώνονταν συνεχώς σε κάθε πτυχή τους. Στα ομηρικά έπη περιγράφονται οι ασπίδες, οι περικεφαλαίες, οι θώρακες για προστασία από βέλη, τα δόρατα και ξίφη που ήταν ο κύριος εξοπλισμός των Αρχαίων Ελλήνων πολεμιστών.

Γύρω στο 1200 μ.Χ. κατασκευάστηκε από τους Μογγόλους το πρώτο τόξο που συνδύαζε ξύλο, κόκαλα ζώων και μετάξι. Λόγω της δύναμης και της ακρίβειας του θεωρούνταν το πιο ισχυρό όπλο μέχρι την ανακάλυψη της πυρίτιδας. [1]

Ορόσημο στην εξέλιξη των συνθέτων υλικών αποτέλεσε ο προηγούμενος αιώνας, ιδιαίτερα το δεύτερο μισό του κατά την διάρκεια του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου και μετά. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα εμφανίστηκαν πλαστικά όπως το βινύλιο, το πολυστυρένιο και ο πολυεστέρας με καλύτερες ιδιότητες από αντίστοιχα φυσικά υλικά. Το 1920 κατασκευάστηκε μίγμα ινιδίων ξύλου με φαινολική φορμαλδεΐδη, το πρώτο σύνθετο με πλαστική μήτρα που ονομάστηκε αργότερα βακελίτης προς τιμήν του Βέλγου επιστήμονα Leo Baekeland. Δεκαπέντε χρόνια αργότερα παρουσιάστηκε επίσημα η πρώτη ίνα γυαλιού από τον Owens Corning. Η Douglas Aircraft τις αγόρασε και κατασκεύασε εξαρτήματα από φαινολική ρητίνη με ίνες γυαλιού και τις επέκτεινε σε αεροναυπηγικές δομές. Το 1960 εμφανίστηκαν στην αγορά οι πρώτες ίνες βορίου και το 1964 οι ίνες άνθρακα σε μικρές ποσότητες. Η θέληση όμως για κατάκτηση του διαστήματος απαιτούσε υλικά με μικρό βάρος και τεράστιες αποδόσεις. Το 1971 η DuPont δημιούργησε τις ίνες αραμιδίου δίνοντας τους το εμπορικό όνομα Kevlar. Από εκεί και μετά έχουν γίνει πολλά βήματα για την κατανόηση και την βελτίωση των συνθέτων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον επιδεικνύουν τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα των νανοκλίμακας ενισχυμένων υλικών. Στην έρευνα κυριαρχούν κυρίως τα νανοενισχυτικά από άνθρακα λόγω των εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων τους [3].

1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η βασική ιδέα ανάπτυξης ενός σύνθετου υλικού είναι η φυσική ή μηχανική ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών με σκοπό την δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το αποτελούν αλλά ενδιάμεσες αυτών.

Το σύνθετο διακρίνεται στην συνεχή φάση (continuous phase) ή μήτρα (matrix) και τις ασυνεχείς φάσεις ή ενίσχυση (reinforcement). Οι συνιστώσες του συνθέτου διαφέρουν στη δομή και την σύσταση και είναι αδιάλυτες η μια στην άλλη . Τα περισσότερα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από τη μήτρα και μόνο ένα υλικό ενίσχυσης. Υλικά με περισσότερες από μία ασυνεχείς φάσεις καλούνται υβριδικά. Μεταξύ μήτρας και ενίσχυσης υπάρχει η διεπιφάνεια, η οποία είναι υπεύθυνη για την συνέχεια του υλικού και την μεταφορά του φορτίου [1].

Συνεπώς, οι κύριοι άξονες επιλογής συνθέτου υλικού για μια κατασκευή είναι :

- Οι ιδιότητες των συνιστωσών (μήτρας και ενισχυτικών)
- Η γεωμετρία της ενίσχυσης
- Ο προσανατολισμός της ενίσχυσης
- Οι ιδιότητες της διεπιφάνειας

1.3 ΣΥΝΙΣΤΩΣΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ

1.3.1 Μητρική Φάση

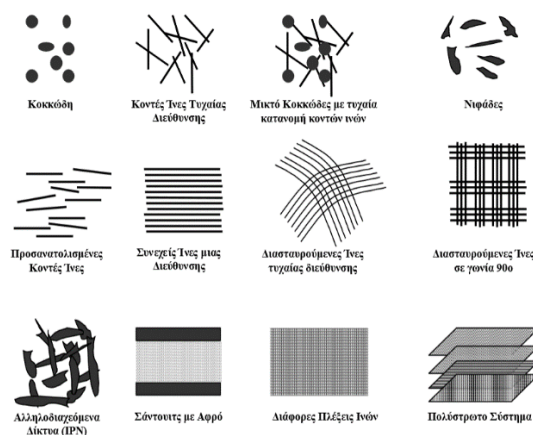
Το πρώτο συστατικό που αποτελεί το βασικό και συνεχές υλικό του συνθέτου καλείται ως μήτρα. Το υλικό αυτό δρα ως συγκολλητική ύλη μεταξύ των ινών και έτσι εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης. Επιπλέον, το μητρικό υλικό μεταφέρει τα φορτία στις ίνες, προστατεύει την επιφάνεια των ινών από μηχανικές φθορές και παρέχει σε αυτές προστασία από το περιβάλλον. Στην περίπτωση θλιπτικών φορτίων η μήτρα προστατεύει τις ίνες από λυγισμό. Η επιλογή του υλικού της μήτρα κατέχει σπουδαίο ρόλο τόσο στην καλή πρόσφυση ινών-μήτρας όσο και στις διατμητικές ιδιότητες στο επίπεδο των φύλλων του σύνθετου υλικού και μεταξύ των φύλλων αυτού. Η διατμητική αντοχή πάνω στο επίπεδο των φύλλων υλικού είναι σημαντική σε περιπτώσεις στρεπτικών φορτίων, ενώ η διαστρωματική διατμητική αντοχή σε περιπτώσεις καμπτικών φορτίων [2].

Για την επιλογή της μήτρας πρέπει να ικανοποιούνται κάποιες βασικές απαιτήσεις :

- Να ρέει ελεύθερα στον χώρο μεταξύ των ινών ώστε να τις επικαλύπτει πλήρως
- Να αναπτύσσει φυσικούς, χημικούς και μηχανικούς δεσμούς με τις ίνες
- Να στερεοποιείται σε όσο το δυνατόν μικρότερο χρόνο, μικρότερη πίεση και μικρότερη θερμοκρασία
- Πέρα από την ανάπτυξη δεσμού ίνας-μήτρας, καμία άλλη χημική αντίδραση δεν πρέπει να συμβαίνει μεταξύ της ίνας και της μήτρας είτε κατά το στάδιο της κατασκευής είτε μετά ενώ η μήτρα θα πρέπει να παραμένει σταθερή με τον χρόνο.
- Η μήτρα θα πρέπει να έχει τέτοια φύση ώστε να μην προκαλεί κάποια φυσική ή μηχανική φθορά στις ίνες κατά το στάδιο της κατασκευής του συνθέτου υλικού

1.3.2 Ενισχυτική Φάση

Ως ενισχυτικό μέσο λέμε το δευτερεύον και διασκορπισμένο υλικό που προστίθεται για να βελτιώσει τις ιδιότητες της συνεχούς φάσης. Τα ενισχυτικά είναι πρωτίστως αυτά που φέρουν το φορτίο. Υπάρχουν διάφορα είδη πληρωτικών στοιχείων και η ταξινόμηση τους βασίζεται στο διαφορετικό μέγεθος και σχήμα. Οι κυριότερες κατηγορίες παρουσιάζονται στην εικόνα 1 και είναι οι συνεχείς και κοντές ίνες, οι κόκκοι (μικρο και νάνο κλίμακας), τα πολύστρωτα και τα υβριδικά (κόκκοι με ίνες) [1].



Εικόνα 1 : Είδη ενισχυτικών υλικών [1]

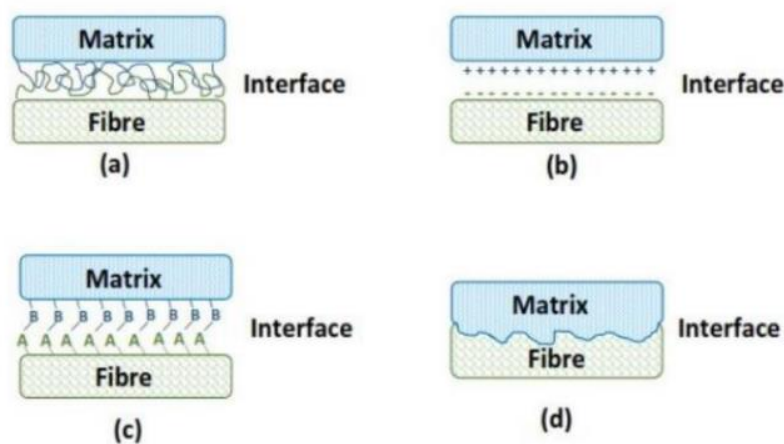
Εκτός από τη γεωμετρία και το μέγεθος, το ποσοστό, ο προσανατολισμός, το είδος, η επιφανειακή κατεργασία και η διαστρωμάτωση-πλέξη της ενίσχυσης επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες του σύνθετου [4].

1.3.3 Ενδιάμεση Φάση & Διεπιφάνεια

Η φυσική και μηχανική συμπεριφορά ενός συνθέτου υλικού εξαρτάται από την πρόσφυση (adhesion) των δύο φάσεων, δηλαδή το πόσο καλά «κολλάει» η μήτρα πάνω στο έγκλεισμα. Όσο καλύτερη η πρόσφυση τόσο καλύτερη είναι η μεταφορά του φορτίου. Στα περισσότερα θεωρητικά μοντέλα αυτή η πρόσφυση θεωρείται τέλεια, δηλαδή υπάρχει απόλυτη συνέχεια των τάσεων και των μετατοπίσεων στην διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος κατά την μετάβαση από την μία φάση στην άλλη.

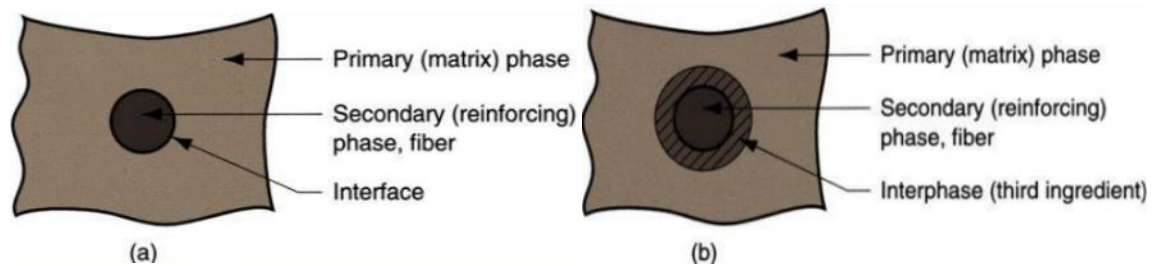
Στην πραγματικότητα, γύρω από ένα έγκλεισμα αναπτύσσεται μια περίπλοκη κατάσταση, με περιοχές ατελούς πρόσφυσης, μηχανικών τάσεων λόγω συρρίκνωσης της μήτρας, σημεία συγκέντρωσης τάσεων λόγω της γεωμετρίας του εγκλείσματος, κενών και μικρορωγμών. Η περιοχή αυτή ονομάζεται ενδιάμεση φάση (interphase) και μπορεί να θεωρηθεί σαν μία ξεχωριστή φάση της οποίας οι ιδιότητες (περιεκτικότητα, σύνθεση, προσανατολισμός μακρομορίων, πυκνότητα) μεταβάλλονται κατά το πάχος από εκείνες της ίνας σε εκείνες της μήτρας.

Η διεπιφάνεια ελέγχει τη δυσθραυστότητα των σύνθετων υλικών και την συμπεριφορά τους σε υγρό και διαβρωτικό περιβάλλον. Τα σύνθετα υλικά με αδύναμη διεπιφάνεια έχουν σχετικά μικρή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας, ενώ έχουν μεγάλη αντοχή σε θραύση (όλκιμα). Αντίθετα εκείνα με ισχυρή διεπιφάνεια έχουν μεγάλη αντοχή και μέτρο ελαστικότητας αλλά μικρή παραμόρφωση θραύσης (ψαθυρά). Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται άμεσα με την ευκολία της αποκόλλησης (debonding) και της εξώλκυσης (pull-out) των ινών από την μήτρα. Η διεπιφάνεια διαφέρει σε κάθε σύστημα ίνας-μήτρας καθώς εξαρτάται από την μοριακή δομή και τις χημικές ιδιότητες της ίνας και την μοριακή κινητικότητα των μακρομορίων της μήτρας. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται διάφορων ειδών διεπιφάνειες ανάμεσα σε ίνα και μήτρα [1].



Εικόνα 2 : Είδη διεπιφανειών που σχηματίζονται σε συστήματα ίνας-μήτρας από : a) μηχανισμούς διάχυσης b) ηλεκτροστατικές δυνάμεις c) χημικούς δεσμούς d) μηχανικές δυνάμεις.

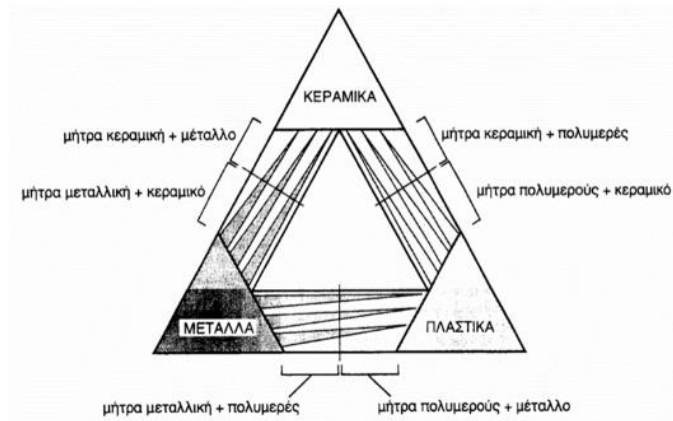
Τέλος, υπάρχει και η διεπιφάνεια (interface) μήτρας-εγκλείσματος όπου είναι η συνοριακή επιφάνεια μηδενικού πάχους μεταξύ των δυο συστατικών του σύνθετου που έρχονται σε επαφή και αλληλεπιδρούν χημικά, φυσικά και μηχανικά. Ωστόσο, είναι χρήσιμο μόνο για την ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων [1].



Εικόνα 3 : a) Διεπιφάνεια και b) Ενδιάμεση φάση [1]

1.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

Ο μεγάλος όγκος διαφορετικών μεταξύ τους υλικών που προέκυψε από τη χρόνια έρευνα χρήζει κατηγοριοποίησης. Έχουν δημιουργηθεί οικογένειες υλικών ώστε η διαχείριση και η μελέτη τους να γίνεται συντομότερα και ευκολότερα. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι κατηγορίες που συναντώνται συχνότερα σε πρακτικές εφαρμογές.



Εικόνα 4 : Κυριότεροι συνδυασμοί σύνθετων υλικών

1.4.1 Κατηγοριοποίηση Με Βάση Τη Μήτρα

Η κυριότερη παράμετρος με την οποία υποδιαιρούνται τα σύνθετα υλικά είναι το είδος της συνεχούς τους φάσης. Τις περισσότερες φορές η μήτρα καλύπτει πάνω από το 60% του συνολικού βάρους και όγκου. Βάσει λοιπόν αυτού του χαρακτηριστικού διακρίνουμε τις εξής 3 κατηγορίες :

- Σύνθετα με πολυμερή μήτρα
- Σύνθετα με μεταλλική μήτρα
- Σύνθετα με κεραμική μήτρα

1.4.1.1 Πολυμερική Μήτρα

Ο όρος πολυμερές (polymer) είναι ελληνικός και σημαίνει πολλά μέρη, όπου μέρος (-mer) είναι η δομική μονάδα του μακρομορίου. Η δημιουργία της μακροαλυσίδας γίνεται με την συνένωση μεγάλου αριθμού μονομερών μετά από μια χημική αντίδραση. Οι κύριες μέθοδοι σύνθεσης πολυμερών υλικών είναι ο πολυμερισμός, η πολυσυμπύκνωση και η πολυάθροιση [4].

Με τον όρο “πολυμερές” εννοούμε την καθαρή μακρομοριακή ουσία που παράγεται με την τεχνική του πολυμερισμού σε συνθήκες εργαστηρίου. Αν σε αυτό εισάγουμε ένα πρόσθετο (αντιοξειδωτικά, χρωστικές, αντιπυρικά, διάφορες σκόνες, μονωτικά, κ.α), τότε το πολυμερές ονομάζεται “πλαστικό” [2].

Τα PMC's αποτελούν μια κατηγορία υλικών που βρίσκουν ευρεία χρήση τα τελευταία χρόνια καθώς σε πολλές περιπτώσεις αντικατέστησαν τα υλικά με μεταλλική μήτρα προσφέροντας χαμηλότερο κόστος, εξαιρετικές ειδικές ιδιότητες και απλούστερες μεθόδους κατασκευής. Χαρακτηριστικό των πολυμερικών μητρών είναι ότι η διάρκεια ζωής τους είναι

άρρηκτα συνδεδεμένη με την προοδευτική αλλαγή των φυσικών και οι μηχανικών τους ιδιοτήτων, η οποία εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία λειτουργίας τους και τον ρυθμό φόρτισης τους. Αξιοσημείωτο είναι πως τα πολυμερή υλικά διακρίνονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή .

1.4.1.2 Μεταλλική Μήτρα

Τα κύρια μέταλλα που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα είναι το αλουμίνιο, το τιτάνιο, το νικέλιο, ο χαλκός, τα κράματα αυτών και το μαγνήσιο. Οι συνήθεις χρησιμοποιούμενες ενισχύσεις είναι ο άνθρακας, το βόριο, το καρβίδιο του πυριτίου και οι ίνες αλουμίνας. Τα είδη των ενισχυτικών μπορεί να είναι σωματίδια, ινίδια, κοντές και συνεχείς ίνες ακόμη και φύλλα. Η σύνθεση τους γίνεται με διασπορά των ενισχυτικών (η επιφάνεια των πληρωτικών μπορεί να είναι επικαλυμμένη για να εμποδίζεται η χημική αντίδραση με την μήτρα) στη μεταλλική μήτρα.

Τα MMC's έχουν υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, βελτιωμένες εγκάρσιες και διατμητικές ιδιότητες, βελτιωμένη εγκάρσια και διαμήκη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καλή αντοχή στην κρούση, εξαιρετική αντίσταση στη φωτιά, υψηλή θερμική σταθερότητα, μηδενική πρόσληψη υγρασίας, επιβίωση από λείζερ, μηδενική πρόσληψη υγρασίας και μπορούν να ενωθούν με συμβατικές μεταλλουργικές τεχνικές. Ωστόσο, παρουσιάζουν υψηλό ειδικό βάρος, δύσκολες και ακριβές μεθόδους κατασκευής, κατά την κατασκευή οι ίνες μπορεί να υποστούν ζημιά, ενδέχεται να συμβεί διαμεταλλική διάχυση και χημική αντίδραση μεταξύ ίνας και της μήτρας, κακή διαβροχή των ινών και κακή διαμήκης αντοχή. Βρίσκουν ευρεία χρήση στην αεροδιαστημική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στις στρατιωτικές ηλεκτρολογικές και ηλεκτρικές εφαρμογές. Ωστόσο, η ανάγκη αντικατάστασης τους σε εφαρμογές της αεροδιαστημικής τεχνολογίας βασίζεται στο μεγάλο ειδικό βάρος τους και την μεγάλη τάση τους στην διάβρωση [2].

1.4.1.3 Κεραμική Μήτρα

Οι κεραμικές ή υαλώδεις μήτρες έχουν ως κύριο δομικό συστατικό τους την πυρίτιο. Παρουσιάζουν διατήρηση της αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες, αδράνεια στο χημικό περιβάλλον, υψηλό μέτρο ελαστικότητας και μεσαίο ειδικό βάρος. Ωστόσο, έχουν υψηλές θερμοκρασίες κατασκευής, μικρή σκληρότητα και οι μήτρες αποτυγχάνουν σε τάση μικρότερη από αυτή των ενισχυτικών ινών. Τα CMC's χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική, στα φρένα αυτοκινήτων, στη βιομηχανία για παραγωγή κοπτικών εργαλείων και συρμάτων καθώς και στην ιατρική για προσθετικές και στερεωτικές πλάκες [2].

1.4.2 Κατηγοριοποίηση Με Βάση Την Ενίσχυση

Το είδος της ενίσχυσης αποτελεί την δεύτερη παράμετρο σύμφωνα με την οποία γίνεται η υποδιαίρεση των σύνθετων υλικών. Τις περισσότερες φορές η ενισχυτική φάση καλύπτει μικρότερο ποσοστό από την μήτρα στο συνολικό βάρος και όγκο του συνθέτου. Υπάρχουν σύνθετα με ποσοστό ενίσχυσης 1-3% (νανοενίσχυση) αλλά δεν λείπουν και οι εφαρμογές όπου φτάνει και πάνω από το 70% (ινώδη σύνθετα στην αεροναυπηγική). Το υψηλό κόστος των ενισχύσεων καθώς και η ψαθυρότητα που προσδίδουν είναι οι βασικοί παράγοντες που

περιορίζει την χρήση τους. Βάσει λοιπόν αυτού του χαρακτηριστικού διακρίνουμε τις εξής 3 κύριες κατηγορίες :

- Ίνες
- Κόκκοι
- Στρωματικά-Πολύστρωτα

1.4.2.1 Ίνες

Η ενίσχυση με ίνες αποτελεί τον πλέον συνηθισμένο τρόπο. Οι ίνες έχουν μεγάλο λόγο μήκους προς διάμετρο και σχετικά μεγάλο ειδικό βάρος. Είναι πολύ πιο ανθεκτικές και άκαμπτες από τα αντίστοιχα υλικά στη συνήθη μορφή λόγω της τελειότητας στην κρυσταλλική δομή τους. Χαρακτηριστικό τους είναι η εξαιρετικά υψηλή εφελκυστική αντοχή και η γραμμικά ελαστική συμπεριφορά μέχρι την θραύση τους. Οι κυριότεροι τύποι είναι οι ίνες άνθρακα, οι ίνες γυαλιού, οι ίνες βορίου και οι ίνες αραμιδίου (Kevlar).

Τα ανθρακονήματα παρασκευάζονται είτε από θερμική κατεργασία του πολυακρυλονιτριλίου (PAN) είτε μέσω απόσταξης κάρβουνου ή πετρελαίου. Χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχής, μέτρο ελαστικότητας και αντοχή κόπωσης, μικρό συντελεστή γραμμικής θερμικής επιμήκυνσης και αντοχή κρούσης και μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Τα υαλονήματα παρασκευάζονται από λιωμένο γυαλί και κατατάσσονται σε πολλές κατηγορίες ανάλογα με τις ιδιότητες. Το πλεονέκτημα τους έναντι των ινών άνθρακα έγκειται στο χαμηλό τους κόστος και στις μονωτικές τους ικανότητες. Τις καλύτερες ιδιότητες έχουν οι ίνες βορίου ωστόσο λόγω του μεγάλου κόστους τους χρησιμοποιούνται κυρίως σε αεροναυτικές εφαρμογές.

Τέλος, οι ίνες Kevlar διακρίνονται σε αυτές οι οποίες προέρχονται από αρωματικό πολυαμίδιο και σε εκείνες από αρωματικό πολυαιθεραμίδιο. Κύριο πλεονέκτημά τους είναι η πολύ καλή συμπεριφορά σε κρουστικά φορτία αλλά είναι ευαίσθητες στην υπεριώδη ακτινοβολία [5].

1.4.2.2 Κόκκοι

Ένας άλλος τρόπος ενίσχυσης είναι τα σωματίδια, τα οποία δεν έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό και προσδίδουν μικρές βελτιώσεις στις μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις ίνες. Η χρήση τους περιορίζεται στις περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητή η βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων της μήτρας όπως η δυσκαμψία ή η αντίσταση στη τριβή. Οι κόκκοι μπορεί να είναι μεταλλικοί ή μη [1].

1.4.2.3 Στρωματικά-Πολύστρωτα

Σε αυτού του είδους τα υλικά τόσο η μήτρα όσο και η ενίσχυση είναι σε μορφή φύλλων. Η εναπόθεση των φύλλων το ένα πάνω στο άλλο σχηματίζει τις στρώσεις. Τα στρώματα μπορεί να είναι από το ίδιο ή από διαφορετικά υλικά. Επίσης, το κάθε στρώμα μπορεί να έχει και διαφορετικό προσανατολισμό μετρημένο σε μοίρες. Οι παραπάνω συνδυασμοί προσδίδουν στο υλικό εξαιρετικές επιθυμητές ιδιότητες όπως αντοχή, ακαμψία, αντίσταση σε φθορά και διάβρωση, ακουστική και θερμική μόνωση. Τα κυριότερα είδη είναι τα διμέταλλα, τα επιμεταλλωμένα μέταλλα και τα υλικά με επίστρωση πλαστικού [6].

Τελειώνοντας αυτή την παράγραφο θα πρέπει να αναφέρουμε ότι πολλά σύνθετα υλικά ανήκουν σε πάνω από μία κατηγορίες. Συνεπώς, μπορούμε να πούμε ότι κάθε ταξινόμηση είναι αυθαίρετη και ατελής λόγω της πολυπλοκότητάς τους.

1.4.3 Κατηγοριοποίηση Με Βάση Το Μέγεθος Ενίσχυσης

Η κλίμακα μεγέθους του εγκλείσματος επιφέρει σημαντικότερες αλλαγές στις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων [1].

Λόγω αυτού του διαχωρισμού υπάρχουν :

- Μακροσύνθετα (macro-composites) το μέγεθος των συστατικών είναι της τάξεως του 10^{-3} .
- Μικροσύνθετα (micro-composites) όταν ένα συστατικό είναι της τάξεως του 10^{-6} .
- Νανοςύνθετα (nano-composites) όταν ένα συστατικό είναι της τάξεως του 10^{-9} .

Πίνακας 1-1 : Παραδείγματα υλικών ανάλογα με το μέγεθος των εγκλεισμάτων [2]

Μακροσύνθετα	Μικροσύνθετα	Νανοςύνθετα
Πολύστρωτα Υλικά Κατασκευαστικοί Αφροί Σύνθετα Υλικά Sandwich Γαλβανισμένος χάλυβας Ενισχυμένο σκυρόδεμα	Μεταλλικά Κράματα Μίγματα Πολυμερών Σύνθετα ενισχυμένα με ίνες Ενισχυμένα θερμοπλαστικά	Νανο-ίνες άνθρακα Νανοσωλήνες Άνθρακα Γραφένιο Σωματίδια από πηλό

1.4.4 Άλλες Κατηγοριοποιήσεις

Εκτός από όλες τις προαναφερθείσες και ευρέως χρησιμοποιούμενες κατηγορίες υλικών υπάρχουν και άλλες με αρκετά καλές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, τα φυσικά σύνθετα στα οποία συγκαταλέγονται τα οστά, οι μύες, το ξύλο και το μπαμπού. Ακόμη υπάρχουν τα πράσινα σύνθετα που προέρχονται από υλικά που υπάρχουν στην φύση και έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι φυτικές ίνες από βαμβάκι, λινάρι, κάνναβη, abaca και sisal καθώς και μήτρες βιολογικής βάσης από μικροοργανισμούς όπως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και πολυεστέρες. Μια ακόμη κατηγορία αποτελούν τα πλεκτά σύνθετα από υφάσματα υαλονημάτων ή ανθρακονημάτων σε πλέξεις είτε δυο αξόνων είτε τριών. Τέλος, σημαντικά είναι και τα σύνθετα υλικά τύπου sandwich που αποτελούνται από τα επιστρώματα (σκληρά και ανθεκτικά υλικά συνήθως αλουμίνιο ή τιτάνιο) τα οποία φέρουν τα συνεπίπεδα φορτία και τον πυρήνα (ελαφρύ υλικό με μικρή πυκνότητα) που λαμβάνει τα καμπτικά και τα εγκάρσια διατμητικά φορτία [1], [6].

1.5 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ & ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Οι εφαρμογές που μπορούσαν να ικανοποιήσουν τα συμβατικά υλικά ήταν περιορισμένες γεγονός που οδήγησε τους ανθρώπους σε συνεχείς προσπάθειες βελτίωσης τους. Τα σύνθετα υλικά αποτελούν το αποτέλεσμα όλων αυτών των επιτυχημένων προσπαθειών. Ωστόσο, δεν αποτελούν πανάκεια για όλων των ειδών τις εφαρμογές. Στην παράγραφο αυτή θα αναδειχθούν οι δυνατότητες και οι λόγοι για τους οποίους τα σύνθετα αποτελούν το μέλλον, και παράλληλα να αναφερθούν οι αδυναμίες τους που πρέπει να διαχειριστούν.

1.5.1 Πλεονεκτήματα

Τα σύνθετα αποκτούν τις βέλτιστες ιδιότητες κάθε συνιστώσας τους και νέες που καμία από αυτές δεν διέθετε. Ακόμη, δίνουν τη δυνατότητα για περαιτέρω βελτιστοποίηση και παρέχουν τεράστια ευελιξία ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής. Η υπεροχή των συνθέτων έναντι των παραδοσιακών υλικών αντικατοπτρίζεται στις ιδιότητες που ακολουθούν [1].

- Υψηλή αντοχή
- Μεγάλη ακαμψία
- Χαμηλό βάρος
- Αντίσταση σε διάβρωση
- Αντίσταση σε φθορά κατά την χρήση τους
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Καλή θερμική μόνωση
- Καλή ηλεκτρική μόνωση
- Καλή ακουστική μόνωση
- Πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση
- Χαμηλό κόστος

Είναι προφανές ότι τα σύνθετα υλικά δεν μπορούν ταυτόχρονα να διαθέτουν όλες τις παραπάνω ιδιότητες αφού κάποιες είναι αντικρουόμενες μεταξύ τους. Συνεπώς ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί το υλικό θα κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτύχει τις απαιτούμενες ιδιότητες. Οι μηχανικοί εστιάζουν το ενδιαφέρον τους κυρίως στον σχεδιασμό ελαφρύτερων κατασκευών με ένα μόνο στάδιο μορφοποίησης για περισσότερη ευελιξία.

1.5.2 Μειονεκτήματα

Είναι όμως φυσικό και επόμενο ακόμη και τα σύνθετα υλικά να παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα [1].

- Ο ερπυσμός της μήτρας
- Η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά
- Οι πολλαπλοί μηχανισμοί διάδοσης ρωγμών
- Η διάβρωση λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών
- Το μεγάλο κόστος (στην πλειονότητα των περιπτώσεων)
- Οι ελάχιστες περιπτώσεις επισκευής σε περίπτωση βλάβης
- Μικρή αντοχή σε κρουστικά φορτία

2 ΝΑΝΟΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΆΝΘΡΑΚΑ

Τα ενισχυμένα πολυμερή εμφανίζουν δραστική αλλαγή στο μέτρο ελαστικότητας και στην αντοχή τους σε σύγκριση με το απλό πολυμερές.

Τα συμβατικά πληρωτικά στην περιοχή των μικρομέτρων (ίνες γυαλιού, ίνες άνθρακα, αιθάλη, πυρίτιο, σωματίδια ανθρακικού ασβεστίου) απαιτούν υψηλές φορτίσεις για την επίτευξη μέτριας βελτίωσης ιδιοτήτων, οδηγούν σε προβλήματα ροής και επεξεργασίας λόγω του υψηλού ιξώδους των ενισχυμένων υλικών. Επιπλέον, η υψηλή πυκνότητα αυξάνει το βάρος των συνθέτων, η φτωχή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ πληρωτικού-πολυμερικής μήτρας οδηγεί σε ασθενή πρόσφυση μεταξύ τους και αστοχία του σύνθετου υλικού. Αντίθετα, τα νανοσύνθετα έχουν πλεονέκτημα βάρους, ισχυρότερες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και ανώτερες ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα, έρευνες έχουν δείξει ότι οι μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών με περιεκτικότητα 3–5% κ.β. σε νανοπληρωτικά είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχα σύνθετα που περιέχουν 20–30% κ.β. σε μικροπληρωτικά. Μεγάλη ποικιλία ενισχυτικών έχουν μελετηθεί και οι καλύτερες αποδόσεις εμφανίζονται για μέγεθος σωματιδίων από 100 nm και κάτω [7].

Τα νανοπληρωτικά μπορούν να ταξινομηθούν, ανάλογα με τις διαστάσεις τους, σε :

- 1D, νανოსωλήνες και νανοσύρματα,
- 2D, νανοάργιλοι και γραφένιο (G)
- 3D, σφαιρικά νανοςωματίδια.

Τα περισσότερα νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως σε σύνθετα υλικά είναι με βάση τον άνθρακα. Ο άνθρακας (από το λατινικό *carbo* «κάρβουνο») είναι ένα από τα λίγα στοιχεία γνωστά από την αρχαιότητα, το όνομά του το πήρε το 1789 από τον A.L. Lavoiser. Πρόκειται για χημικό στοιχείο με σύμβολο το C και ατομικό αριθμό 6 και ανήκει στην 14^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Είναι μη μεταλλικός και τετρασθενής, διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια για να σχηματίσει χημικούς δεσμούς. Αποτελεί περίπου το 0,025 τοις εκατό του φλοιού της Γης. Ο άνθρακας είναι το 15^ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης και το τέταρτο σε μάζα στοιχείο στο σύμπαν μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Η αφθονία του άνθρακα, η μοναδική του ποικιλομορφία οργανικών ενώσεων και η ασυνήθιστη ικανότητά του να σχηματίζει πολυμερή στις θερμοκρασίες που συναντώνται συνήθως στη Γη, επιτρέπουν σε αυτό το στοιχείο να χρησιμεύσει ως κοινό στοιχείο όλης της γνωστής ζωής. Τα τρόφιμα, τα ρούχα, τα καύσιμα ακόμη και το DNA αποτελείται από άνθρακα.

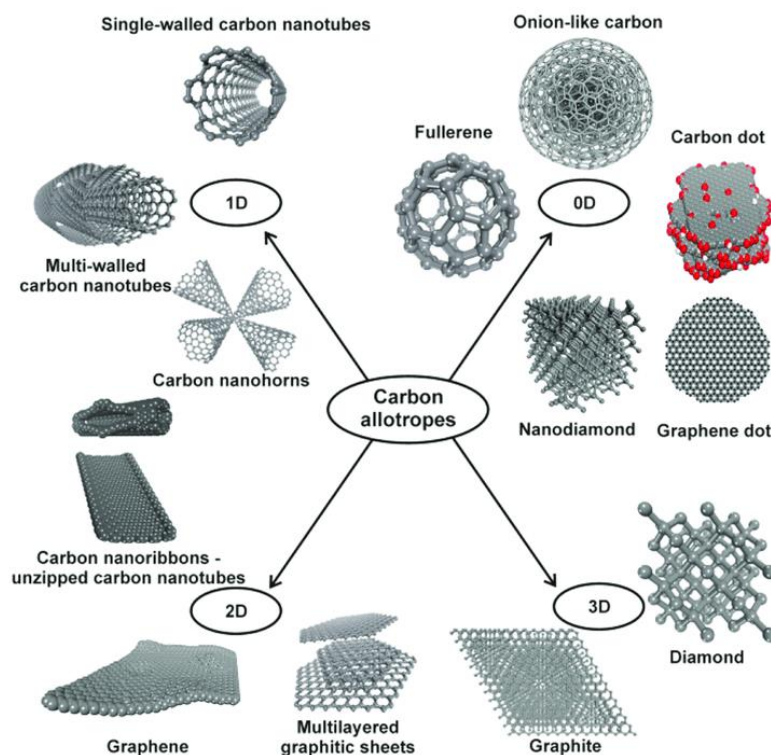
Ο άνθρακας έχει υψηλή ευελιξία χημικών δεσμών, το οποίο οδηγεί σε σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού σταθερών τόσο οργανικών όσο και ανόργανων μορίων. Οι πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές (παραλλαγές) του στοιχειακού άνθρακα είναι το διαμάντι, ο γραφίτης και τα φουλερένια. Όλες οι παραπάνω μορφές συγκαταλέγονται στις κρυσταλλικές δομές του άνθρακα. Υπάρχουν επίσης και άμορφες μορφές του άνθρακα με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα το ξυλοκάρβουνο και την αιθάλη. Οι ιδιότητές τους ποικίλλουν ευρέως ανάλογα με την αλλοτροπική μορφή παρόλο που αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα. Για παράδειγμα, ο γραφίτης είναι αδιαφανής και μαύρος, ενώ το διαμάντι είναι εξαιρετικά διαφανές. Ο γραφίτης είναι αρκετά μαλακός ώστε να σχηματίζει μια λωρίδα στο χαρτί (εξ ου και το όνομά του, από το ελληνικό ρήμα "γράφειν" που σημαίνει "γράφω"), ενώ το διαμάντι είναι το πιο σκληρό υλικό που υπάρχει στη φύση. Ο γραφίτης είναι καλός ηλεκτρικός αγωγός

ενώ το διαμάντι έχει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Υπό κανονικές συνθήκες, το διαμάντι, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο έχουν την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από όλα τα γνωστά υλικά. Όλα τα αλλότροπα άνθρακα είναι στερεά υπό κανονικές συνθήκες, με τον γραφίτη να είναι η πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή σε τυπική θερμοκρασία και πίεση. Είναι χημικά ανθεκτικά και απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσουν ακόμη και με οξυγόνο.

Οι μεγαλύτερες πηγές ανόργανου άνθρακα είναι οι ασβεστόλιθοι, οι δολομίτες και το διοξείδιο του άνθρακα, αλλά σημαντικές ποσότητες εμφανίζονται σε οργανικά κοιτάσματα άνθρακα, τύρφης, πετρελαίου και μεθανίου. Ο άνθρακας σχηματίζει έναν τεράστιο αριθμό ενώσεων, με περίπου διακόσια εκατομμύρια να έχουν περιγραφεί και καταγραφεί και όμως αυτός ο αριθμός δεν είναι παρά ένα κλάσμα του αριθμού των θεωρητικά πιθανών ενώσεων υπό τυπικές συνθήκες. Οι χημικές ενώσεις του άνθρακα αντιστέκονται στις ακραίες συνθήκες εξαιτίας των ισχυρών και σταθερών δεσμών που δημιουργούν τα άτομα του. Τέλος, δεν είναι λίγοι οι ερευνητές που θεωρούν ότι η χρονική περίοδος που διανύουμε θα ονομαστεί εποχή του άνθρακα [8].

Τα νανοπληρωτικά υλικά από άνθρακα ταξινομούνται σύμφωνα με τις αλλοτροπικές μορφές ως εξής [9]:

- Φουλερένιο, υλικό μηδενικών διαστάσεων (0D)
- Νανοσωλήνες άνθρακα, υλικό μίας διάστασης (1D)
- Γραφένιο, υλικό δυο διαστάσεων (2D)
- Γραφίτης, υλικό τριών διαστάσεων (3D)



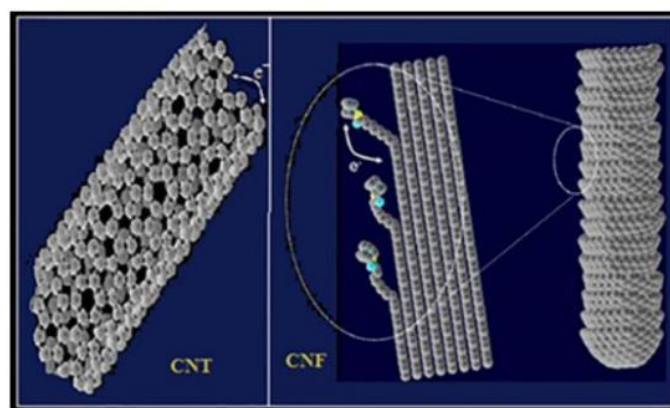
Εικόνα 5 : Νανοπληρωτικά στοιχεία άνθρακα [10]

2.1 ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΆΝΘΡΑΚΑ (CNF)

Πρόκειται για υλικά που βασίζονται σε δακτυλίους άνθρακα υψηλής ποιότητας. Αυτά τα φύλλα γραφενίου είναι τοποθετημένα είτε κάθετα στον άξονα των ινών σε στοιβαγμένη μορφή είτε υπό γωνία ως προς τον άξονα των ινών. Από φυσική άποψη, οι νανοϊνες άνθρακα ποικίλλουν από 5 μm έως 100 μm σε μήκος και έχουν διάμετρο 5–100 nm. Υπάρχει περιορισμός στην αξιολόγηση των ιδιοτήτων αυτών των μικροσκοπικών δομών, ωστόσο έχει αποδειχθεί έμμεσα ότι έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Τα CNF έχουν μοναδικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλή ακαμψία, εξαιρετική αντοχή σε εφελκυσμό, αντίσταση σε υψηλή θερμοκρασία, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντοχή στην κόπωση. Οι κύριες διαδικασίες προετοιμασίας αυτών των CNF περιλαμβάνουν: διαδικασία ενανθράκωσης, σταθεροποίησης και γραφίτοποίησης. Τα πολλά εκτεθειμένα άκρα στην επιφάνεια των CNF θα λειτουργήσουν και μπορούν να διαμορφώσουν πιο αποτελεσματικά φυσικούς ή χημικούς δεσμούς με άλλα μόρια. Ίσως ένα από τα πιο απροσδόκητα ευρήματα είναι ότι τέτοια διατεταγμένα κρυσταλλικά στερεά μπορούν να εμφανίσουν υψηλές επιφάνειες ($300\text{--}700\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), όπου το σύνολο της επιφάνειας είναι χημικά ενεργό.

Ως γραφίτικά υλικά, από την φύση τους είναι υδρόφοβα καθώς στην αρχική τους κατάσταση δεν περιέχουν επιφανειακές ομάδες οξυγόνου. Ακολουθώντας διαδικασίες ενεργοποίησης (οξυγόνο ή όξινες ομάδες εισήχθησαν στην επιφάνεια του άνθρακα) αυτά τα υλικά θα εμφανίσουν έναν υδρόφιλο χαρακτήρα και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Τα CNF χρησιμοποιούνται σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και τοποθετούνται σε σύνθετα υλικά για τη μέτρηση της απόδοσης αποθήκευσης ενέργειας λόγω της υψηλής ευελιξίας, της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, του χαμηλού βάρους, της υψηλής αντοχής στη θερμοκρασία και της αντοχής τους στη διάβρωση. Επιπλέον, λόγω των διαστάσεων μεγέθους τους, ο διαχωρισμός των νανοϊνών από τα αντιδρώντα υγρής φάσης και τα προϊόντα καθιστούν τέτοιες δομές επιθυμητές για καταλυτικά συστήματα και συστήματα διήθησης. Τέλος, είναι τα συνήθως χρησιμοποιούμενα νανοϋλικά άνθρακα στο σκυρόδεμα.

Το κόστος παραγωγής τους είναι χαμηλό, η διαθεσιμότητα τους είναι υψηλή συνεπώς είναι εμπορικά βιώσιμα για μαζική παραγωγή σε σύγκριση με τα CNTs, λόγω των μεγαλύτερων διαστάσεων και των κατώτερων ιδιοτήτων [11]–[13].

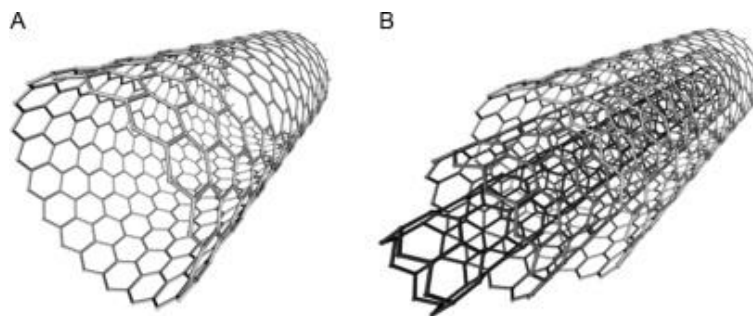


Εικόνα 6 : Δομή νανοϊνας άνθρακα [14]

2.2 CARBON NANOTUBES (CNT)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι μόρια άνθρακα με κυλινδρική κοίλη δομή των οποίων τα τοιχώματα σχηματίζονται από φύλλα υβριδισμένου με sp^2 άνθρακα πάχους ενός ατόμου [15]. Η ρηξικέλυση αυτή ανακάλυψη έγινε το 1991 από τον Iijima και προκάλεσε έντονο ενδιαφέρον παγκοσμίως καθώς περιέγραψε τη διάταξη άνθρακα ως αποτελούμενη από ομοαξονικούς σωλήνες και έναν κοίλο πυρήνα συνδεδεμένο σε κάθε άκρο με ένα μισό φουλερένιο [16].

Η διάμετρος των CNTs είναι 0,5–50 nm και το μήκος είναι συνήθως στο εύρος των μικρομέτρων. Μάλιστα, έχουν αναφερθεί και CNT με μήκος 18,5 cm (Wang, 2009). Ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων των φύλλων στο τοίχωμα, τα CNT μπορούν να χωριστούν σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) και νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) [15]. Τα SWNT με ένα στρώμα γραφενίου και έχουν διάμετρο 1–2 nm, ενώ τα MWNT με πολλαπλά ομοαξονικά διατεταγμένα στρώματα γραφενίου έχουν διαμέτρους από 5 έως 100 nm, η απόσταση μεταξύ των φύλλων είναι περίπου 0,34 nm [17]. Στο SWNT, ο προσανατολισμός του φύλλου γραφενίου διέπει τις φυσικές ιδιότητες, κυρίως τις ηλεκτρονικές. Ενώ στο MWNT, κάθε στρώμα μπορεί να εμφανίζει διάφορες ιδιότητες με αποτέλεσμα μια δύσκολη πρόβλεψη των φυσικών ιδιοτήτων [16].



Εικόνα 7 : Δομή νανοσωλήνα άνθρακα [4]

Οι ιδιότητες του είναι υποδειγματικές καθώς περιλαμβάνουν αντοχή εφελκυσμού συγκρίσιμη με τον χάλυβα, σκληρότητα και θερμική αγωγιμότητα συγκρίσιμη με το διαμάντι και ηλεκτρική αγωγιμότητα συγκρίσιμη με τον χαλκό [15]. Ο συντελεστής του Young μετρήθηκε σε 1,26TPa [18].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν με τόξα άνθρακα, εξάτμιση λείζερ, καταλυτική καύση, εναπόθεση χημικών ατμών και βομβαρδισμό ιόντων [18]. Τα κυριότερα προβλήματα της τρέχουσας τεχνολογίας είναι η εξασφάλιση καλά καθορισμένου προσανατολισμού και χαρακτηριστικών των CNT σε μεγάλες ποσότητες, μειώνοντας ταυτόχρονα το συνολικό κόστος παραγωγής. Το βασικό μειονέκτημα στην ανάπτυξη φθηνής και αποτελεσματικής μεθοδολογίας είναι η έλλειψη ακριβούς κατανόησης και τυποποίησης του πρωτοκόλλου διαδικασίας για την παραγωγή CNTs. Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) θεωρείται ως η πιο αποδεκτή και πολλά υποσχόμενη μέθοδος λόγω φθηνότερου κόστους εξοπλισμού επεξεργασίας ταυτόχρονα με υψηλότερη συνολική παραγωγή και συγκριτικά ευκολότερη κλιμάκωση [15].

Τα CNT είναι φυσικά υδρόφοβα. Ωστόσο, μπορούν να λειτουργήσουν μέσω προσρόφησης, ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ή ομοιοπολικού δεσμού για τη δημιουργία μιας υδρόφιλης

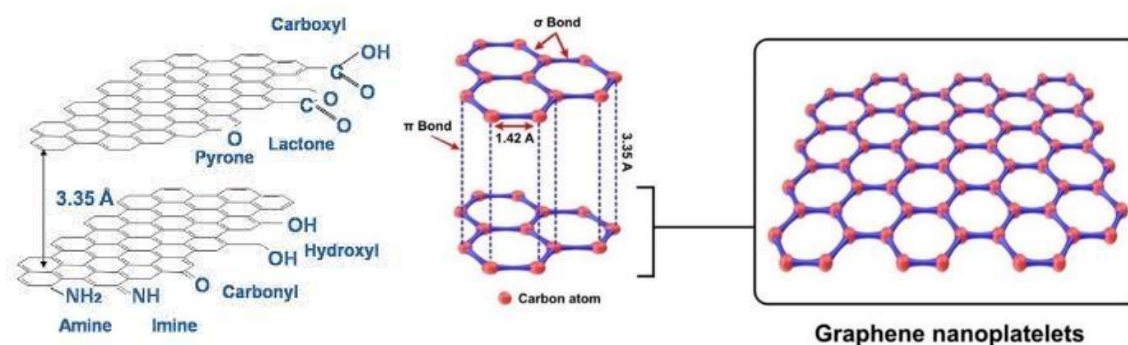
επιφάνειας. Τα CNTs μπορούν να αντιδράσουν με οξέα για να καθαριστούν και να δημιουργήσουν ομάδες καρβοξυλικού οξέος για περαιτέρω λειτουργικοποίηση [17].

Τα CNTs αξιοποιούνται ευρέως για την κατασκευή νανοσυσκευών και βιοαισθητήρων λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής και της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητάς τους [16].

Τα CNTs στις παλαιότερες έρευνες ήταν το πιο μελετημένο νανοϋλικό με βάση τον άνθρακα λόγω της μοναδικής του δομής και των εξαιρετικών μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Ωστόσο, το υψηλό του κόστος και η όχι καλή διασπορά του είναι οι δυο κυριότεροι λόγοι που δεν το καθιστούν κατάλληλο για εποξειδικά σύνθετα [19].

2.3 GRAPHENE NANOPATELETS (GNP)

Τα GNPs (νανοαιμοπετάλια γραφενίου) είναι νανοκρύσταλλοι γραφίτη που μοιάζουν με «αιμοπετάλια-πλακέτα». Αποτελούνται από στρώματα γραφενίου στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο και συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Η μέση απόσταση μεταξύ των στρωμάτων είναι 0,34 nm. Το πάχος τους ξεκινάει περίπου από 3nm και μπορεί να φτάσει έως τα 30 nm. Ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου μέσα σε ένα GNP κυμαίνεται από 10 έως 100 [20].



Εικόνα 8 : Δομή του nanoplatelet γραφενίου

Παρασκευάζονται από άφθονο φυσικό γραφίτη με θερμική ή μηχανική μέθοδο αποφλοιώσης. Αυτές οι μέθοδοι αποτελούν την καλύτερη προσέγγιση για παρασκευή GNP με λίγα ή πολλά φύλλα γραφενίου, διατηρώντας ταυτόχρονα τα χαρακτηριστικά του προϊόντος κοντά στο μονοστρωματικό γραφένιο. Είναι ευκολότερες και οικονομικά ανταγωνιστικότερες μέθοδοι σε αντίθεση με αντίστοιχες για μονοστρωματικό γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα. Συνεπώς, καθίσταται ως ένα οικονομικό νανοενισχυτικό για ισχυρή βελτίωση των μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων του πολυμερούς [20], [21].

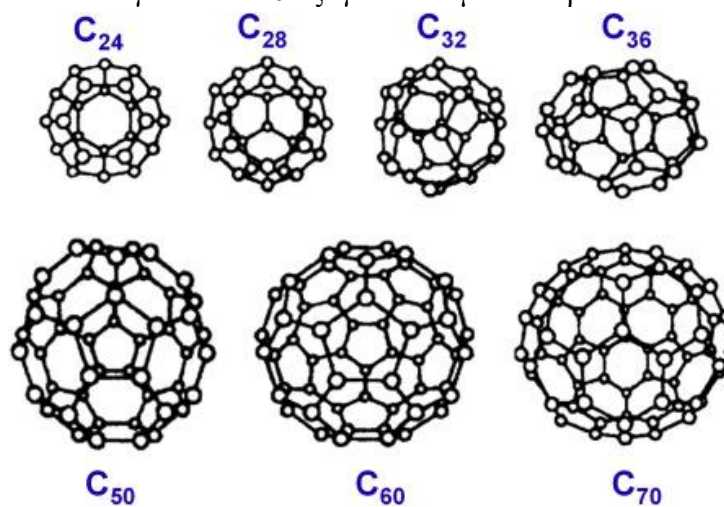
Τα GNPs αποτελούν καλύτερες ενισχύσεις για πολυμερικές μήτρες λόγω του υψηλού λόγου διαστάσεων τους, της σταθερής επιφάνειάς τους και της εύκολης διασποράς σε αντίθεση με τα CNTs που τείνουν να δημιουργούν συσσωματώματα και το μονοστρωματικό γραφένιο έχει την τάση να καμπυλώνει μέσα σε πολυμερή σύνθετα. Η υψηλή ειδική επιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ πολυμερούς και νανοεγκλείσματος μεγιστοποιεί τη μεταφορά τάσης από τη μήτρα στο πληρωτικό στοιχείο. Ωστόσο, η ευρεία επιφάνεια των GNPs παράγει μεγάλες δυνάμεις Van der Waals και ισχυρές αλληλεπιδράσεις π-π μεταξύ των επίπεδων νανοφύλλων. Αυτό επιφέρει συσσωμάτωση των φύλλων GNP και περιορισμό στις εφαρμογές των πολυμερών με βάση το GNP[20], [22].

Το GNP έχει μια ποικιλία υποσχόμενων εφαρμογών όπως συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, οπτικούς αισθητήρες και πολυμερή νανοςύνθετα υλικά. Ωστόσο, για εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα, πρέπει να ξεπεραστούν αρκετές άλλες προκλήσεις, όπως η σύνθεση διασπορών υψηλής συγκέντρωσης. Στην ιδανική περίπτωση, οι διασπορές θα πρέπει να είναι σταθερές για μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας, χωρίς τη χρήση επιβλαβών οργανικών διαλυτών και/ή παραγόντων διασποράς που πρέπει να αφαιρεθούν μετά την επεξεργασία [21].

Τα GNP μπορούν να βρεθούν σε μια ποικιλία γεωμετρικών χαρακτηριστικών, συνήθως έχουν υψηλούς λόγους διαστάσεων και συγκεκριμένες επιφάνειες. Τα χαρακτηριστικά του GNP μπορούν να βελτιώσουν αποτελεσματικά διάφορες ιδιότητες των εποξειδικών σύνθετων υλικών, με την προϋπόθεση ότι επιτυγχάνεται καλή διασπορά του νανοϋλικού [19].

2.4 ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ

Πρόκειται για την μηδενικών διαστάσεων μορφή του γραφιτικού άνθρακα. Τα φουλερένια είναι κατασκευασμένα από άτομα άνθρακα σε κοίλα σφαιρικά, ελλειψοειδή και άλλα σχήματα με κενά στο εσωτερικό τους. Το σφαιρικό φουλερένιο είναι γνωστό ως buckminster fullerene ή buckyball. Τα δομικά φουλερένια είναι πανομοιότυπα με τον γραφίτη και αποτελούνται από ακανόνιστα στοιβαγμένα φύλλα γραφενίου και σχηματίζουν εξαγωνικούς ή πενταγωνικούς δακτυλίους. Έχουν βρεθεί διάφορες μορφές φουλερενίων και τα μεγέθη τους κυμαίνονται από 30 έως 3000 άτομα άνθρακα. Εκτός από τα φουλερένια που φαίνονται στην εικόνα 9 υπάρχουν και πολυάριθμα φουλερένια τα C_{76} , C_{80} , C_{84} . Το πιο σταθερό φουλερένιο είναι το C_{60} , το μόριο του αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα ατόμων άνθρακα συνδεδεμένα με sp^2 [23].



Εικόνα 9 : Δομή των γνωστότερων φουλερενίων [23]

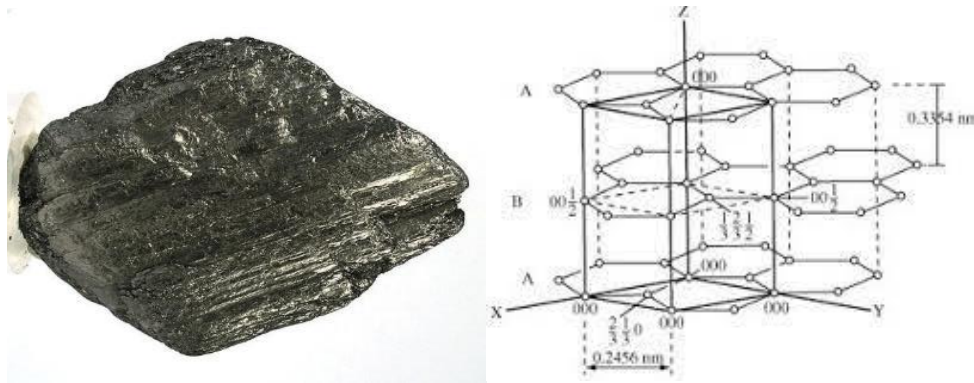
Η ύπαρξη των νανοϋλικών άνθρακα με την ονομασία φουλερένια είχε προβλεφθεί ότι υπήρχαν το 1970 αλλά δημοσιοποιήθηκε επίσημα το 1985. Μέχρι σήμερα, από αυτά έχει δημιουργηθεί πληθώρα παραγώγων. Το φουλερένιο έχει την ικανότητα να προσλαμβάνει διαφορετικές μορφές και να εμπλέκει ενώσεις. Οι μοναδικές φυσικές, χημικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητές επέτρεψαν την εφαρμογή τους ως πρόσθετα εξαρτήματα νέων ή βελτιωμένων συσκευών και υλικών που οδηγούν σε πρόοδο της επιστήμης, της μηχανικής και της βιομηχανίας. Η έρευνα συνεχίζεται για τρόπους αύξησης της διαλυτότητας και διερεύνησης της τοξικότητας των φουλερενίων και των παραγόμενων ενώσεων τους [24].

Τα φουλερένια και τα παράγωγά τους είναι μοναδικά χρήσιμα καθώς παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τόσο ανόργανων όσο και οργανικών υλικών. Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες υποδηλώνουν έναν πιθανό ρόλο ως αγωγίμα ή ημιαγωγίμα υλικά για μπαταρίες, τρανζίστορ και αισθητήρες. Τα σύνθετα συστήματα πολυμερών με C_{60} προσελκύουν το ενδιαφέρον για οργανικά φωτοβολταϊκά, λόγω της αποτελεσματικής επαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων από το αγωγίμο πολυμερές στο C_{60} . Λεπτές μεμβράνες από C_{60} έχουν αναπτυχθεί ανοίγοντας το δρόμο για την κατασκευή νέας γενιάς προηγμένων ηλεκτρονικών συσκευών. Το C_{60} βρίσκει εφαρμογή ως οπτικός περιοριστής σε οπτικούς ψηφιακούς επεξεργαστές αλλά και στην προστασία των οπτικών αισθητήρων από το έντονο φως καθώς είναι διαφανές στο φως χαμηλής έντασης αλλά σχεδόν αδιαφανές πάνω από μια κρίσιμη ένταση. Άλλες εφαρμογές θα μπορούσαν να προέρχονται από το γεγονός ότι διάφορα μέταλλα ή άτομα ευγενών αερίων μπορούν να προσκολληθούν στην επιφάνεια ή να παγιδευτούν μέσα στα φουλερένια [25].

2.5 ΓΡΑΦΙΤΗΣ (GRAPHITE)

Ο γραφίτης είναι η πιο γνωστή τρισδιάστατη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Ανακαλύφθηκε τον 16^ο αιώνα σε λατομείο κοντά στο Borrowdale της Κούμπρια της Αγγλίας. Σχεδόν αμέσως άρχισε να χρησιμοποιείται ως υλικό γραφής. Θεωρήθηκε ως τύπος μόλυβδου λόγω της χαμηλής σκληρότητας του και του σκούρου χρώματος του. Τον 18^ο αιώνα ο Carl Wilhelm Scheele ανακάλυψε την δομή του γραφίτη από άτομα άνθρακα. Υπάρχει και ο συνθετικός γραφίτης γνωστός ως πυρολυτικός γραφίτης υψηλής διάταξης (HOPG) και κατασκευάστηκε για πρώτη φορά από τον Arthur Moore.

Ο τρισδιάστατος γραφίτης βρίσκεται σε αφθονία στην φύση ως ορυκτό. Πρόκειται για μια συστάδα φύλλων γραφενίου, τα οποία αλληλεπιδρούν με ελκτικές δυνάμεις Van der Waals που είναι πολύ ασθενέστερες από τους ομοιοπολικούς. Αυτό εξηγεί την αποκόλληση των φύλλων γραφενίου και την προσκόλληση τους στην επιφάνεια γραφής κατά την προσπάθεια γραφής με κομμάτι γραφίτη. Τα γραφενικά επίπεδα είναι διατάσσονται με τρόπο ABAB..., γνωστή και ως διάταξη Bernal [8].



Εικόνα 10 : Ορυκτός γραφίτης και διατεταγμένα επίπεδα στη δομή του [26]

Ο γραφίτης έχει το υψηλότερο σημείο τήξεως (4200 K), την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα (3000 W/mK) και την υψηλή ευκινησία φορέων σε θερμοκρασία δωματίου (30.000 cm²/Vs). Γραφίτης και ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, στην αεροναυπηγική και σε ηλεκτρόδια ως αγωγίμα πληρωτικά και μηχανικά ενισχυτικά [8].

3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Ανάμεσα στα νανοενισχυτικά άνθρακα που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες σελίδες συγκαταλέγεται και το γραφένιο, πρόκειται για ένα πολλά υποσχόμενο νανοϋλικό σε μια πληθώρα εφαρμογών. Μελετάται ευρέως την τελευταία δεκαετία λόγω του εξαιρετικού συνδυασμού ηλεκτρικών, μηχανικών, θερμικών, οπτικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του. Νανοϋλικά με γραφένιο αναμιγνύονται συχνά με πολυμερή με στόχο τον σχηματισμό νέων πολυλειτουργικών συνθέτων [19].

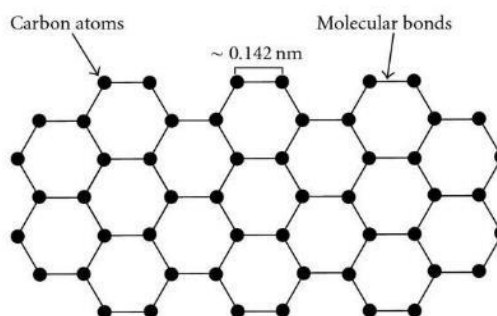
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάγκη για ανθεκτικότερα και ταυτόχρονα ελαφρύτερα υλικά από τα ήδη υπάρχοντα, άνοιξε διάπλατα τον δρόμο για τα νανοϋλικά και ιδιαίτερα το γραφένιο. Σύμφωνα με έναν απλό και περιεκτικό μη τεχνικό ορισμό, «το γραφένιο είναι επίπεδα από μονοστρωματικά άτομα άνθρακα καλά συσκευασμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών και αποτελεί βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων (κλεισμένο σε 0D φουλερένια, τυλιγμένο σε 1D νανοςωλήνες ή στοιβάζονται σε 3D γραφίτη) [27].

Το γραφένιο παρουσιάζει μοναδικές ηλεκτρονικές, θερμικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες. Γι' αυτό το λόγω θεωρείται ιδανικό για εφαρμογές σε ηλεκτρονικά, κατάλυση, αισθητήρες, μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας. Ωστόσο, για να είναι εφικτή η μαζική παραγωγή τέτοιων υλικών γραφενίου κρίνεται αναγκαίο το χαμηλό κόστος [28].

3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ

Το γραφένιο είναι ένα 2D επίπεδο φύλλο πάχους ενός ατόμου που αποτελείται από sp^2 άτομα άνθρακα δομημένα σε κυψελοειδή μορφή Εικόνα 22. Τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στις κορυφές του εξάγωνου συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς χημικούς δεσμούς και η απόστασή τους είναι 0,142nm. Το μονατομικό αυτό επίπεδο που καλείται γραφένιο προέρχεται από γραφίτη και μπορεί να παραχθεί από αυτόν με μηχανικές, χημικές μεθόδους αλλά και με χημική εναπόθεση (CVD). Το 2004 έγινε η πρώτη μηχανική αποφύλλωση γραφενίου στο πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ από τους Kostya Novoselov και Andre Geim. Λίγα χρόνια αργότερα οι ίδιοι μελετώντας εντατικά τις πρωτότυπες ιδιότητες αυτού του ολιγοστρωματικού επιπέδου έλαβαν το Nobel Φυσικής το 2010. Από τότε πληθώρα ερευνητών μελετούν τον δισδιάστατο άνθρακα για να ανακαλύψουν τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του ώστε να χρησιμοποιηθεί ως υλικό σε μελλοντικές συσκευές [7], [29].



Εικόνα 11 : Χημική δομή γραφενίου [30]

3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.3.1 Μηχανικές

Θεωρείται το πιο ισχυρό υλικό όσον αφορά την αντοχή και την ακαμψία του. Το μέτρο ελαστικότητας γραφενίου χωρίς ατέλειες έχει υπολογιστεί με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) κοντά στο 1TPa. Ενώ η αντοχή σε θραύση στα 130 GPa, διακόσιες φορές υψηλότερη από του χάλυβα [7].

3.3.2 Θερμικές

Αν και είναι το λεπτότερο υλικό στην γη με πάχος ενός ατόμου διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια 2600 m²/g, σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες άνθρακα 1000 m²/g. Ακόμη διαθέτει άριστη θερμική αγωγιμότητα που κυμαίνεται μεταξύ 4800-5300 W/mK. Τιμή ,σημαντικά υψηλότερη από του χαλκού (400 W/mK) [7].

3.3.3 Ηλεκτρικές

Οι φορείς φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα μπορούν να εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις της τάξης του $n=10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι ίση με 6.000 S/cm λόγω της υψηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων (15.000 cm²/Vs). Σε θερμοκρασία 300K η κινητικότητα μπορεί να αυξηθεί σημαντικά και να φτάσει σε τιμές της τάξης των 200.000cm²/Vs [7], [8].

3.3.4 Οπτικές

Επιπρόσθετα είναι χημικά αδρανές, ηλεκτροχημικά σταθερό και έχει υψηλή οπτική διαφάνεια, απορροφά μόνο το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός για ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το ορατό μέχρι το υπέρυθρο [7].

3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο και οι διάφορες δομές του αποτελούν ίσως τα πιο διαδεδομένα και πολυμελετημένα υλικά, με αποτέλεσμα να έχουν βρεθεί πολλαπλές χρήσεις των υλικών αυτών σε συσκευές και εφαρμογές. Γεγονός που οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητες του όπως είναι το τεράστιο μέτρο ελαστικότητας, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα (όμοια με του χαλκού), η χαμηλή πυκνότητα (τέσσερις φορές μικρότερη του χαλκού), η θερμική αγωγιμότητα (πενταπλάσια του χαλκού), η υψηλή ειδική επιφάνεια αλλά και ο αποτελεσματικός φραγμός στην υγρασία.

Συσκευές αποθήκευσης υδρογόνου

Το γραφένιο θεωρείται κατάλληλο υλικό καθώς έχει ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια και μικρό βάρος, ανθεκτικότητα και αντοχή, είναι χημικά αδρανές και έχει γενικά πολύ ελκυστικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Το υδρογόνο, λοιπόν, μπορεί να αντιδράσει με την επιφάνεια του γραφενίου μέσω της διαδικασίας της φυσιορρόφησης (με δυνάμεις Van der Waals) και της χημειορρόφησης (με χημικό δεσμό με τα άτομα άνθρακα του γραφενίου). Η απόδοση της αποθήκευσης μπορεί να μετρηθεί είτε με βαρομετρική είτε με ογκομετρική πυκνότητα. Ωστόσο, η σύνδεση με το μοριακό υδρογόνο είναι ασθενής και γι' αυτό απαιτούνται συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης, ώστε να εξασφαλιστεί η απαραίτητη σταθερότητα της αποθήκευσης.

Μπαταρίες

Το συμβατικό υλικό που χρησιμοποιείται σήμερα σε κατασκευές φορητών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας είναι οι μπαταρίες λιθίου – ιόντων. Το γραφένιο και τα σύνθετα παράγωγά του μπορούν να αποτελέσουν νέα υλικά μπαταριών λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους σε συνδυασμό με την ικανότητά τους να σχηματίζει σύνθετα υλικά με μέταλλα, οξείδια μετάλλων και πολυμερή.

Διαφανείς αγωγοί (ηλεκτρόδια) και αντίστοιχες εφαρμογές

Το γραφένιο είναι μια ελαστική και εύκαμπτη, αλλά αδιαπέραστη, λεπτή μεμβράνη που συμπεριφέρεται σαν διάφανο πλαστικό και είναι χημικά αδρανής και σταθερή, ενώ παράλληλα έχει την ικανότητα να άγει θερμότητα και ηλεκτρισμό καλύτερα από κάθε μέταλλο. Έτσι, αποτελεί κατάλληλο έως ιδανικό υλικό για την παραγωγή διάφανων ηλεκτροδίων επόμενης γενιάς, τα οποία απαιτούνται σε εφαρμογές όπως οι ηλιακές κυψέλες, οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LED), οι οργανικοί δίοδοι εκπομπής φωτός (οργανικά LED), οι οθόνες αφής, τα έξυπνα παράθυρα, οι οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD) και τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPV).

Ηλιακά στοιχεία και οργανικά φωτοβολταϊκά(OPV)

Τα περισσότερα ηλιακά στοιχεία αποτελούνται από ITO και ένα στρώμα μη αγωγίμου προστατευτικού γυαλιού, ενώ τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPV) κατασκευάζονται από ένα οργανικό στρώμα που βρίσκεται μεταξύ δυο ηλεκτροδίων φόρτισης-συλλογής, εκ των οποίων το ένα είναι διάφανο (ITO ή FTO) και το άλλο είναι συνήθως αλουμίνιο με κάποια επικάλυψη. Διάφορες προσπάθειες έχουν γίνει κατά καιρούς με σκοπό την αντικατάσταση αυτών των υλικών από γραφένιο. Καθώς είναι εύκαμπτο, αγωγίμο, διάφανο και διαθέτει μοναδική

επιφανειακή αντίσταση και υψηλή απόδοση συλλογής φορτίου. Επιπλέον υπάρχει άφθονο και είναι πολύ οικονομικό.

Κυψέλες καυσίμων - Μικροβιακές κυψέλες Βιοκαυσίμων

Οι κυψέλες καυσίμων μετατρέπουν την χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια με την αναγωγή του οξυγόνου και την οξείδωση της μεθανόλης, διαδικασία που στηρίζεται στην επιλογή κατάλληλων υλικών ως ηλεκτρόδια. Το γραφένιο βρέθηκε να αποτελεί ιδανικό υλικό για ηλεκτρόδιο, λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών του ιδιοτήτων, ενώ η μεγάλη ειδική του επιφάνεια το καθιστά και πολύ αποδοτικό στην διασπορά των νανοσωματιδίων πλατίνας (Pt) που χρησιμοποιούνται στην εφαρμογή αυτή. Στις μικροβιακές κυψέλες καυσίμων χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί, οι οποίοι παράγουν ηλεκτρισμό από τα οργανικά απόβλητα. Έρευνες που έχουν γίνει έχουν χρησιμοποιήσει ύφασμα γραφενίου/άνθρακα, πλέγμα ανοξείδωτου χάλυβα τροποποιημένου με γραφένιο και ηλεκτρόδια «τσαλακωμένου» γραφενίου (crumpled graphene) για την παρασκευή τέτοιων κυψελών.

Πυκνωτές (super-capacitors και ultra-capacitors)

Οι πυκνωτές έχουν προσεγγίσει το ερευνητικό και εμπορικό ενδιαφέρον ως συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Ως ηλεκτρόδια σε πυκνωτές έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (γραφένιο) και αγωγά πολυμερή, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, του π-συζευγμένου μήκους τους και της αντιστρεπτής διαδικασίας οξειδοαναγωγής.

Κρυσταλλοτρίοδοι (transistors)

Στην κατηγορία ανοίγεται ένα πολύ ευρύ πεδίο με εξαιρετικές προκλήσεις καθώς περιλαμβάνουν το άνοιγμα ενός μεγάλου και σαφώς καθορισμένου διάκενου στο γραφένιο. Το γραφένιο έχει ημιμεταλλική γραμμική ενεργειακή διασπορά, γραμμική πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων και μοναδική ηλεκτρονική δομή, η οποία είναι ουσιαστικά διαφορετική από αυτή των υλικών που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά σε στερεής κατάστασης υλικά.

Μετατροπείς ήχου

Σε έρευνες που έχουν γίνει, έχει αποδειχτεί ότι το μονοστρωματικό γραφένιο εκπέμπει ήχο. Έτσι, στον τομέα αυτό, το γραφένιο βρέθηκε ότι παρέχει σχετικά καλή συχνότητα απόκρισης στα ηχεία και έτσι, σε συνδυασμό με το μικρό του βάρος, θα μπορούσε να αποτελέσει κατάλληλο υλικό για τη χρήση του σε μικρόφωνα.

Αισθητήρες

Το γραφένιο καθίσταται έντονα ανάμεσα στα υλικά για χρήση σε αισθητήρες διάφορων τύπων, καθώς κάθε φύλλο γραφενίου μπορεί να αλληλεπιδράσει απ' ευθείας με το ανιχνεύσιμο περιβάλλον, ενώ οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν από την αλληλεπίδραση αυτή. Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες κατασκευάζονται από γραφένιο λόγω του χαμηλού του κόστους, της υψηλής καταλυτικής του ικανότητας και της καλής σταθερότητάς του. Αισθητήρες αερίων Η μορφολογία της επιφάνειας του γραφενίου δεν επιτρέπει στα μόρια αερίων να απορροφηθούν εύκολα πάνω της και η επικάλυψή του με λεπτό στρώμα πολυμερών

ενισχύεται η ακόμη περισσότερο την ευαισθησία του. Δρα ως συγκεντρωτής, δηλαδή εισάγει τοπική αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση. Το γραφένιο λόγω της υψηλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και του χαμηλού του θορύβου εντοπίζει ακόμα και πολύ μικρές αλλαγές στην αντίσταση. Βιοαισθητήρες από γραφένιο έχουν λάβει ιδιαίτερη προσοχή εξαιτίας των πολύ καλών ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της βιοσυμβατότητας του.

Ανιχνευτές υπέρυθρου φωτός

Το γραφένιο αντιδράει στο υπέρυθρο φάσμα σε θερμοκρασία δωματίου, όμως η ευαισθησία του είναι πολύ χαμηλή για πρακτικές εφαρμογές. Ωστόσο, δύο στρώματα γραφενίου διαχωρισμένα με έναν μονωτικό υλικό, επιτρέπουν την παραγωγή ηλεκτρικού πεδίου από οπές που δημιουργούνται από φωτοελεύθερα ηλεκτρόνια στο ένα στρώμα γραφενίου, επηρεάζοντας έτσι το ρεύμα που διατρέχει στο άλλο στρώμα γραφενίου. Η διαδικασία αυτή παράγει λίγη θερμότητα, επαρκή για να κάνει το γραφένιο κατάλληλο σε χρήση του σε εφαρμογές νυχτερινής παρακολούθησης.

Φωτοανιχνευτές

Μετρούν τη ροή πρωτονίων ή την οπτική ενέργεια μέσω της μετατροπής της ενέργειας πρωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια και βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλο εύρος συσκευών. Το γραφένιο μπορεί να απορροφήσει πολύ μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων (από ακτινοβολία UV έως THz). Ο χρόνος απόκρισης είναι ταχύς αφού καθορίζεται από την κινητικότητα φορέων και το γραφένιο έχει εξαιρετική κινητικότητα.

Καθαρισμός νερού

Το γραφένιο μελετήθηκε πρώτη φορά ως φίλτρο για το καθαρισμό του νερού από επιστήμονες του MIT. Οι οπές πάνω στην επιφάνεια του έχουν διάμετρο μικρότερη του 1 nm, υπεραρκετή για να αφήνουν τα μόρια του νερού να περνούν, όμως αρκετά μικρή ώστε να σταματά οποιαδήποτε ανεπιθύμητα χημικά, με τελικό αποτέλεσμα τον επιθυμητό καθαρισμό του νερού [27].

3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Οι τρόποι σύνθεσης του δισδιάστατου γραφενίου είναι αρκετοί. Όλοι όμως μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο προσέγγισης τους. Οι όροι που έχουν επικρατήσει είναι οι bottom-up (από κάτω προς τα πάνω) και top-down (από πάνω προς τα κάτω). Στις bottom-up προσεγγίσεις, τα νανοϋλικά δημιουργούνται από ατομικές ή μοριακές πρόδρομες δομές, οι οποίες “αντιδρούν” και αναπτύσσονται σε μέγεθος δημιουργώντας μια πιο σύνθετη δομή. Σε αντίθεση, οι τεχνικές top-down δημιουργούν νανοδομές από τον ελεγχόμενο κατακερματισμό υλικών μέσω κατάτμησης σε μικρά τμήματα.



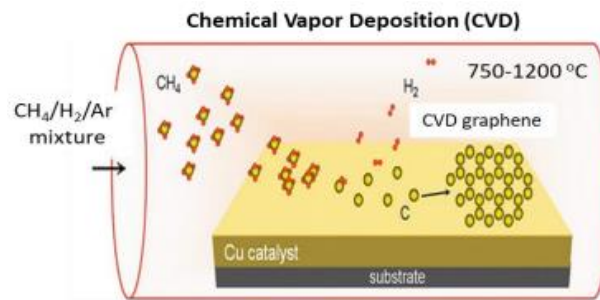
Εικόνα 12 : Bottom-up και Top-down προσεγγίσεις σύνθεσης γραφενίου [7]

3.5.1 Bottom-up

Η πρώτη προσέγγιση βασίζεται στη σύνθεση του γραφενίου από μικρές μονάδες άνθρακα για τη λήψη στιβάδων γραφενίου. Η μεθοδολογία, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των πιο κοινών τεχνικών αυτής της κατηγορίας φαίνονται παρακάτω.

3.5.1.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD- Chemical Vapor Deposition)

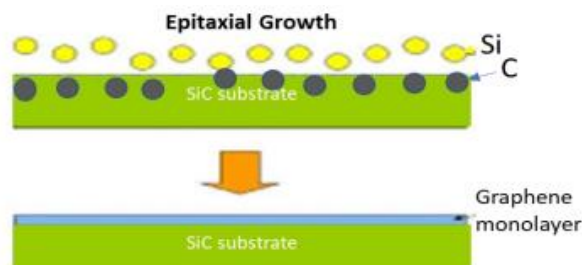
Η διαδικασία χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) είναι μια απλή μέθοδος για την παρασκευή γραφενίου, αν και απαιτούνται ειδικοί εξοπλισμοί. Σε αυτή τη μέθοδο, αέρια μόρια εναποτίθενται σε ένα υπόστρωμα μετάλλου όπως χαλκό, νικέλιο, πλατίνα και παλλάδιο για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας γραφενίου. Η εναπόθεση αποτελείται από τη ροή ενός πρόδρομου υδρογονάνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία (750–1200°C). Καθώς η επιφάνεια του μετάλλου ψύχεται, λαμβάνει χώρα ένα φαινόμενο εναπόθεσης λόγω της μείωσης της διαλυτότητας των ατόμων άνθρακα, τα οποία καθιζάνουν σχηματίζοντας μια μονοστιβάδα. Το γραφένιο συντίθεται μέσω δύο σταδίων, της πυρολυτικής αποσύνθεσης των πρόδρομων ουσιών σε ένα υπόστρωμα για να αποτραπεί η καθίζηση συστάδων άνθρακα και του σχηματισμού της μονοστιβάδας από τα αποσυνδεδεμένα άτομα άνθρακα (και τα δυο στάδια απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία μεταλλικού καταλύτη). Η μέθοδος CVD αποδίδει γραφένιο υψηλής ποιότητας και ο αριθμός των στρωμάτων μπορεί να ελεγχθεί με μια ομοιογενή επιφάνεια γραφενίου. Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι οι καταλύτες μπορούν να ενσωματώσουν ακαθαρσίες στη μονοστιβάδα G. Επιπλέον, ο εξοπλισμός είναι ακριβός, τοξικά αέρια παράγονται ως υποπροϊόντα και η διαδικασία είναι ευαίσθητη [7].



Εικόνα 13 : Μέθοδος Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD) [7]

3.5.1.2 Θερμική Εναπόθεση Καρβιδίου του Πυριτίου (Thermal Deposition of SiC)

Είναι μια διαδικασία εξάχνωσης κατά την οποία η θέρμανση του SiC σε υψηλή θερμοκρασία οδηγεί σε γραφένιο. Το υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου υπό θερμική επεξεργασία στους 1300°C και συνθήκες κενού, οδηγεί σε εξάχνωση των ατόμων Si αφήνοντας πίσω τα στρώματα γραφενίου. Συνεπώς η επιφάνεια βιώνει αναδιοργάνωση και εμπλουτίζεται με άνθρακα. Αυτή η τεχνική επιτρέπει τον έλεγχο του πάχους του στρώματος G μέσω τροποποίησης του χρόνου, της θερμοκρασίας ή συνδυασμό αυτών και επιτρέπει τη λήψη υψηλής ποιότητας G. Ένα από τα πλεονεκτήματά της είναι ότι επιτρέπει την απευθείας κατασκευή ηλεκτρικών συσκευών σε ημιμονωτικό SiC. Ωστόσο, είναι μια από τις πιο ακριβές μεθόδους σύνθεσης λόγω του ίδιου του υποστρώματος SiC και της θέρμανσης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως, σε μεγάλη κλίμακα οι τιμές δεν είναι λογικές [7], [31].



Εικόνα 14 : Μέθοδος Epitaxial Growth [7]

3.5.1.3 Πυρόλυση (Pyrolysis)

Η πυρόλυση είναι μια διαλυτοθερμική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη χημική σύνθεση γραφενίου. Οι θερμικές αντιδράσεις νατρίου και αιθανόλης πραγματοποιούνται σε κλειστό δοχείο και τα φύλλα γραφενίου αποσπώνται διαδοχικά με υπερήχους. Είναι μια διαδικασία πολύ χαμηλού κόστους και το γραφένιο μπορεί να κατασκευαστεί εύκολα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αλλά στο γραφένιο υπάρχει μεγάλος αριθμός ελαττωμάτων [31].

3.5.1.4 Self-Assembly

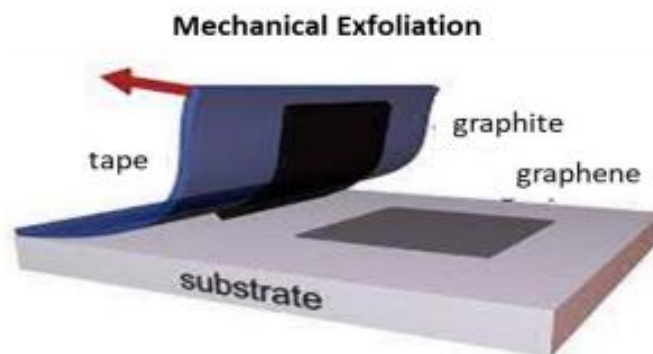
Σε αυτή τη μέθοδο το γραφένιο παρασκευάζεται με αυτοσυναρμολόγηση των μορίων άνθρακα που προέρχονται από παράγωγα ζάχαρης ή οργανικά μόρια. Τα στρώματα γραφενίου μπορούν να ελεγχθούν και είναι μια απλή μέθοδος. Ωστόσο, η παραγωγή μεγάλης κλίμακας με αυτή τη μέθοδο είναι δύσκολη [31].

3.5.2 Top-Down

Σε αυτή την προσέγγιση οι νανοδομές προκύπτουν από αποδόμηση πολυστρωματικών υλικών (τα στρώματα συγκρατούνται με δυνάμεις van der Waals) για τον σχηματισμό μονοστρωματικών ή ολιγοστρωματικών υλικών μεγαλύτερων με φυσικές ή χημικές διεργασίες. Οι φυσικές διεργασίες επιστρατεύουν τη χρήση μηχανικών δυνάμεων ή τη χρήση υπερήχων. Ενώ, ο χημικός τρόπος βασίζεται κυρίως στις χημικές αντιδράσεις που προκύπτουν από την ανταλλαγή ιόντων ή ακόμη και από τη χρήση θερμοκρασίας. Παρακάτω θα αναφερθούν οι κυριότερες top-down τεχνικές και θα αναλυθούν τα πλεονεκτήματα αυτών καθώς και οι περιορισμοί τους.

3.5.2.1 Μηχανική Αποφλοίωση (Mechanical Exfoliation)

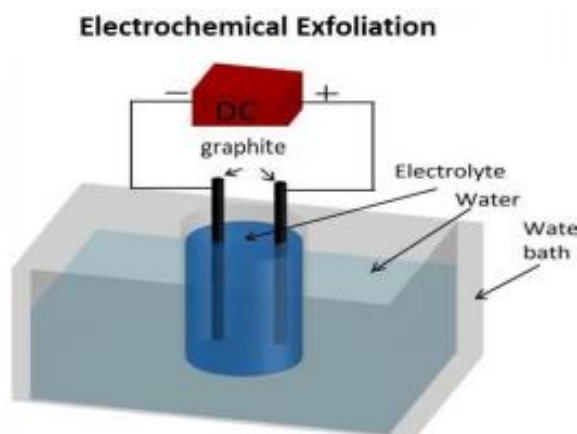
Είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος καθώς θεωρείται απλή. Αναπτύχθηκε από τους Andre Geim και Konstantin Novoselov το 2004 για την απομόνωση του γραφενίου ξεκολλώντας το από νιφάδες γραφίτη χρησιμοποιώντας ταινία Scotch. Δεδομένου ότι οι δυνάμεις Van der Waals του ενδιάμεσου στρώματος στον γραφίτη είναι πολύ αδύναμες, ο γραφίτης μπορεί εύκολα να απολεπιστεί χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία ή μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM). Το επαναλαμβανόμενο ξεφλούδισμα του γραφενίου πολλαπλών στρωμάτων οδηγεί σε γραφένιο με διαφορετικά μεγέθη, που κυμαίνονται από δεκάδες μικρόμετρα έως νανόμετρα. Αυτή η μέθοδος αποδίδει καλής ποιότητας φύλλα γραφενίου τα οποία διατηρούν την κρυσταλλική δομή τους. Ωστόσο, δεν είναι κατάλληλο για μαζική παραγωγή αφού απαιτεί εντατική εργασία η οποία είναι χρονοβόρα [7], [31].



Εικόνα 15 : Μηχανική Αποφλοίωση [7]

3.5.2.2 Electrochemical Exfoliation

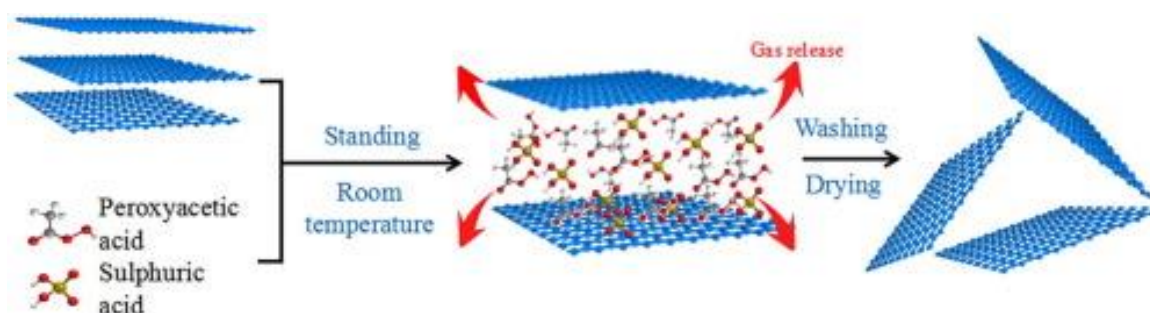
Η ηλεκτροχημική απολέπιση είναι μια ακόμη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος, που βασίζεται στη διάσπαση του γραφίτη από ιόντα μέσα σε διάλυμα που εξαναγκάζεται από εφαρμοζόμενο δυναμικό. Το γραφένιο που λαμβάνεται με αυτή την προσέγγιση μπορεί να διασπαρθεί σε οργανικούς διαλύτες για κατασκευή λεπτών μεμβρανών. Οι ιδιότητες του στρώματος που προκύπτει εξαρτώνται από την εφαρμοζόμενη τάση, το χρόνο και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Πρόκειται για μια απλή και φθηνή μέθοδο, που θα μπορούσε εύκολα να χρησιμοποιηθεί ευρέως [7].



Εικόνα 16: Ηλεκτροχημική Αποφλοίωση [7]

3.5.2.3 Chemical Exfoliation

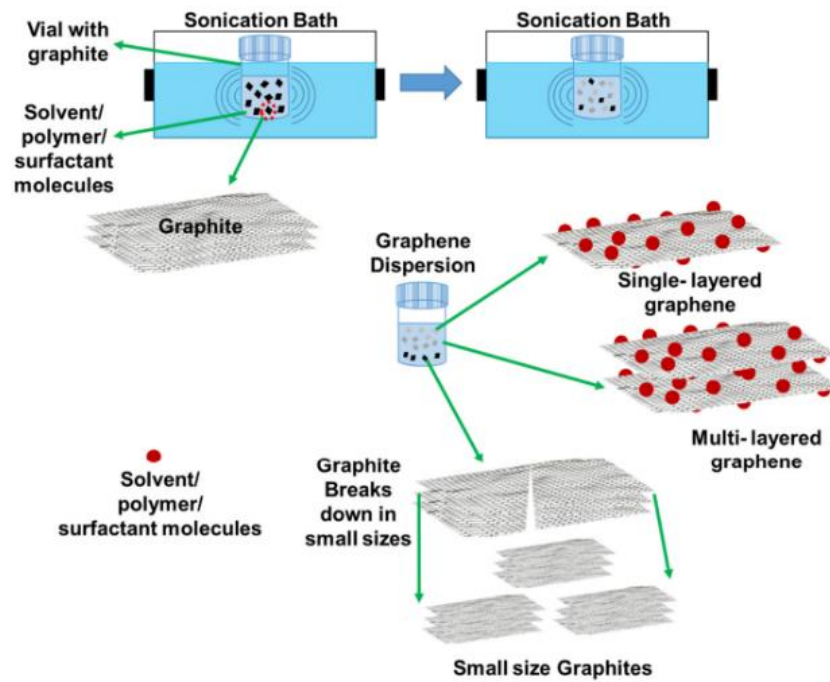
Η χημική απολέπιση περιλαμβάνει δύο στάδια, αρχικά η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου στο μόριο του γραφίτη αυξάνεται και στη συνέχεια με χρήση ενώσεων που παρεμβάλλονται, οι γραφίτες απολεπίζονται και έτσι παράγεται μονοστρωματικό γραφένιο. Το οξείδιο του γραφενίου (GO) παρασκευάζεται με τη μέθοδο του Hummers, όπου ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες όπως το υπερμαγγανικό κάλιο, το θειικό οξύ και το νιτρικό οξύ χρησιμοποιούνται για την οξείδωση του γραφίτη σε GO. Στη συνέχεια, το GO ανάγεται σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) με ισχυρούς οξειδωτικούς και αναγωγικούς παράγοντες. Ωστόσο, οι ιχνοποσότητες λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια μπορούν να αλλάξουν τις ιδιότητες του τελικού γραφενίου [31].



Εικόνα 17 : Χημική Αποφλοίωση [32]

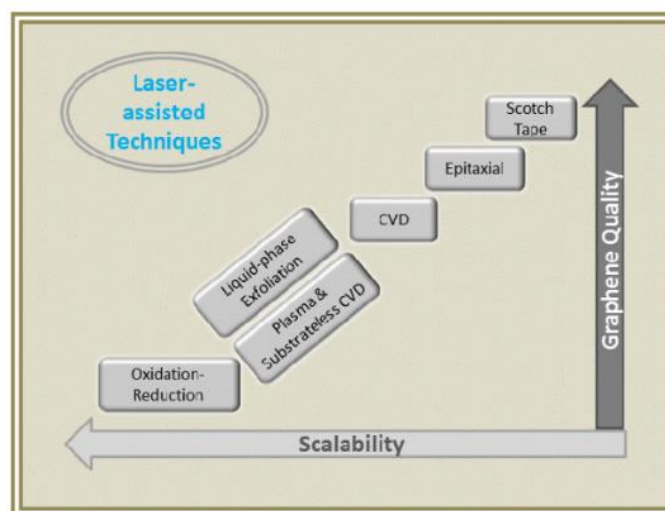
3.5.2.4 Χρήση υπερήχων

Οι υπερήχοι χρησιμοποιούνται ευρέως για την απολέπιση του γραφίτη και αποδίδει νιφάδες γραφενίου μονού ή λίγων στρωμάτων. Ο χρόνος των υπερήχων καθώς και η χρήση κατάλληλων διαλυτών είναι οι κύριες παράμετροι που καθορίζουν τη διαδικασία της αποφλοίωσης. Μη κατάλληλοι διαλύτες δημιουργούν συσσωματώματα του αρχικού υλικού καθώς και ιζηματογένεση. Σε σύγκριση με τη μηχανική απολέπιση είναι αποτελεσματικότερη και πιο αποδοτική. Ωστόσο, είναι δύσκολο να απομονωθούν μονοστρωματικά 2D υλικά υψηλής καθαρότητας, τα οποία να είναι κατάλληλα για χρήση σε ηλεκτρονικές εφαρμογές [8].



Εικόνα 18 : Αποφλοιώση γραφίτη με Υπερήχους [31]

Είναι διακριτό από την παρακάτω εικόνα ότι στις περισσότερες μεθοδολογίες η ποιότητα γραφενίου και ο όγκος παραγωγής αυτού είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη.

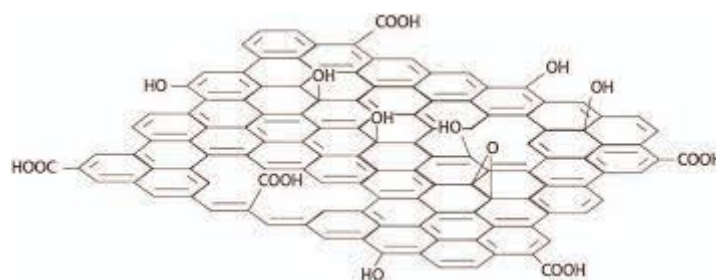


Εικόνα 19 : Συσχέτιση ποιότητας και κλιμάκωσης παραγωγής για διάφορες μεθοδολογίες σύνθεσης GO [8]

4 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το GO είναι ένα μη αγωγίμο υδρόφιλο υλικό άνθρακα με δύσκολα προσδιορίσιμη δομή. Πρόκειται για ένα συνεχόμενο αρωματικό πλέγμα γραφενίου το οποίο διακόπτεται από εποξειδία, αλκοόλες, καρβονύλια κετόνης και καρβοξυλικές ομάδες τόσο στα άκρα όσο και μεταξύ των στρωμάτων Εικόνα 31. Η πιο κοινή προσέγγιση για παραγωγή GO είναι η αποφλοιώση γραφίτη με ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες. Η διάρρηξη του πλέγματος αντικατοπτρίζεται στην αύξηση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων από 0,335 nm για τον γραφίτη σε περισσότερα από 0,625 nm για το GO [33].



Εικόνα 20 : Πλέγμα του GO

Τα άτομα άνθρακα sp^3 στο οξείδιο του γραφενίου αυξάνουν την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων, βελτιώνοντας την ικανότητά του να συγκρατεί ενώσεις. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή επιφέροντας χειρότερες ηλεκτρονικές ιδιότητες από αυτές του παρθένου G (χαμηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, χαμηλή αγωγιμότητα, είναι τυπικά μονωτικό) [7].

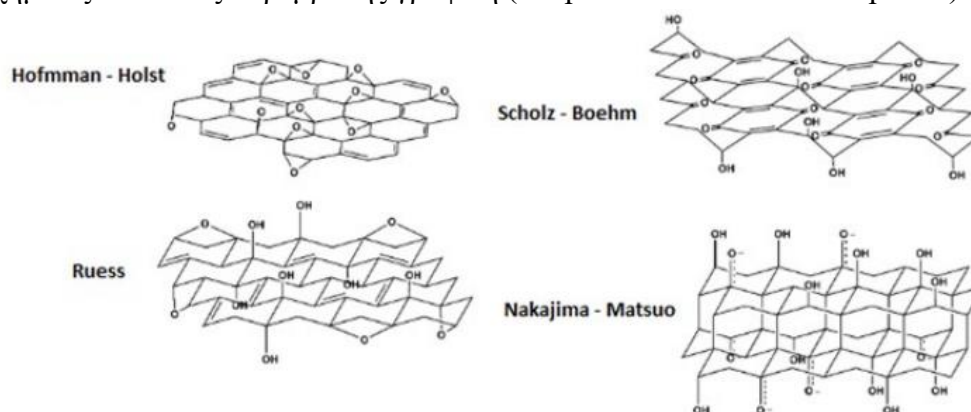
Παρουσιάζει δυνατότητα υδατικής επεξεργασίας, ικανότητα λειτουργικότητας της επιφάνειας, βιοσυμβατότητα και ικανότητα αλληλεπίδρασης με βιολογικά κύτταρα και ιστούς. Είναι αδιαπέραστο από αέρια και ατμούς εκτός από το νερό, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεμβράνες. Επιπλέον, μπορεί να σχηματίσει σταθερές υδατικές διασπορές με απλές και φθηνές διαδικασίες υπερήχων, κάτι που είναι κρίσιμο για χρήσεις μεγάλης κλίμακας [7].

4.2 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ

Η ακριβής χημική δομή για το GO είναι αδιευκρίνιστη μέχρι και σήμερα καθώς αποτελεί αντικείμενο διαμάχης μεταξύ των επιστημόνων εδώ και χρόνια. Πρωταρχικός παράγοντας που συμβαίνει αυτό είναι η πολυπλοκότητα και η μεταβλητότητα από δείγμα σε δείγμα, οφείλονται στον άμορφο μη στοιχειομετρικό χαρακτήρα και στην έλλειψη ακριβούς αναλυτικής τεχνικής για τον χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών. Ακόμη, υπάρχει ποικιλία στους τύπους και την κάλυψη των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στο GO λόγω των διαφορετικών διαδικασιών σύνθεσης [27].

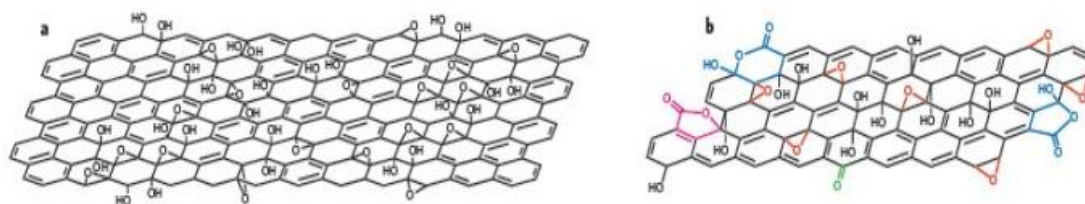
Έχουν παρατεθεί αξιολογα μοντέλα για τη δομή του GO, τα περισσότερα εκ των οποίων προτείνουν δικτυωτά πλέγματα αποτελούμενα από διακριτές επαναλαμβανόμενες ομάδες. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται τέσσερα παλαιότερα αξιοσημείωτα μοντέλα :

- Το μοντέλο των Hofmann-Holst, το οποίο είναι ένα υβριδισμένο sp^2 σύστημα που αποτελείται από εποξικές ομάδες διασκορπισμένες στα κύρια επίπεδα του γραφίτη, με καθαρό μοριακό τύπο C_2O .
- Το μοντέλο του Ruess, σύμφωνα με το οποίο το βασικό επίπεδο δομής του GO είναι ένα υβριδισμένο sp^3 σύστημα, στο οποίο υπάρχουν και υδροξυλικές ομάδες εκτός από εποξικές.
- Το μοντέλο των Scholz-Boehm, οι οποίοι αφαιρούν τελείως τις εποξικές ομάδες και τις αιθερομάδες και αντικαθιστούν τα τακτικά κινειδή είδη με έναν κυματοειδή κορμό.
- Το μοντέλο Nakajima-Matsuo, που στηρίζεται στην υπόθεση ενός δικτυωτού πλέγματος που σχηματίζει ενώσεις παρεμβολής γραφίτη (Graphite Intercalation Compound).



Εικόνα 21 : Τα τέσσερα παλαιότερα μοντέλα της δομής του GO [27]

Μια ακόμη ευρέως αποδεκτή δομή GO είναι το μοντέλο των Lerf-Klinowski, η οποία αποτελείται από ένα μονό στρώμα GO ατομικού πάχους και υποστηρίζεται πειραματικά από πολλούς ερευνητές . Ενώ ο Gao και οι συνεργάτες του προτείνουν μια πλήρη δομή του GO με δακτυλίους λακτόνης των πέντε και έξι μελών να βρίσκονται στις ακμές, ενώ εστέρες τριτοταγών αλκοολών βρίσκονται στην επιφάνεια [27].



Εικόνα 22 : Δομή οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο α) Lerf-Klinowski b) Gao [27]

4.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το GO πρόκειται στην ουσία για μια μορφή γραφενίου με οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες και οι ιδιότητες του ποικίλουν ανάλογα με την τροποποίηση που έχει γίνει στο υλικό. Συνεπώς, ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί το GO θα τροποποιηθεί με τον κατάλληλο τρόπο για να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες. Για παράδειγμα, αν μετατραπεί το GO σε rGO μπορεί να αυξηθεί η αγωγιμότητά του, όμως ελαττώνεται η διαλυτότητά του, καθώς γίνεται υδρόφοβο με συνέπεια να έχει την τάση να σχηματίζει συσσωματώματα.

4.3.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του GO συνδέονται άμεσα με την χρήση του ως ενισχυτικό σε νανοσύνθετα υλικά. Το μέτρο ελαστικότητας του κυμαίνεται από 6 έως 42 GPa ενώ η αντοχή ενός μονοστρωματικού φύλλου έχει εύρος από 76 έως 293 MPa. Ωστόσο, εξαιτίας των χαρακτηριστικών ομάδων που υπάρχουν αλλά και της διαφορετικής θέσης αυτών πάνω στην επιφάνεια του γραφενίου, οι μηχανικές ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν είτε με την ανάμιξη με άλλο υλικό είτε με την εισαγωγή μικρής ποσότητας (<1%κ.β) κάποιας ουσίας που μπορεί να μεταβάλλει οποιαδήποτε μηχανική ιδιότητα για την παραγωγή του επιθυμητού σύνθετου [27].

4.3.2 Θερμική Σταθερότητα

Το GO παρουσιάζει μονωτική φύση και έχει χαμηλή θερμική σταθερότητα. Αυτό συμβαίνει διότι στην δομή του υπάρχει έλλειψη π συζεύξεων. Κατά την θέρμανσή του αρχίζει και αποσυντίθενται, κοντά στους 100°C απελευθερώνει το απορροφούμενο νερό ενώ η μεγαλύτερη απώλεια μάζας γίνεται γύρω στους 200°C όπου αποσυντίθενται οι οξυγονούχες ομάδες ενώ δεν παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας για θέρμανση στους 800°C. Ωστόσο, η αφαίρεση των λειτουργικών ομάδων προκαλεί αναγωγή του GO (δημιουργία rGO) και αυξάνει την θερμική σταθερότητα [27].

4.3.3 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το GO συνήθως περιγράφεται συνήθως ως μονωτής, όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του. Όπως ήδη αναφέρθηκε, αυτό συμβαίνει λόγω της έλλειψης επαρκών π συζεύξεων από την ύπαρξη των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Έτσι, αν είναι επιθυμητή η ύπαρξη αγωγιμότητας, αρκεί απλά να λάβει χώρα αναγωγή του GO προς παραγωγή του ανηγμένου GO (rGO), ώστε να μειωθούν οι λειτουργικές ομάδες του οξυγόνου και να επανέλθει στο αρχικό του δίκτυο δεσμών. Ωστόσο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του GO εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως ο βαθμός αποφύλλωσης του γραφίτη, ο αριθμός των στρωμάτων, οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, αλλά και ο βαθμός πρόσμιξης [27].

4.3.4 Διαλυτότητα

Το GO είναι ένα καθαρά υδρόφιλο υλικό, το οποίο μπορεί να διαλυθεί στο νερό και να σχηματίσει κολλοειδή συστήματα. Σε αντίθετη περίπτωση, το καθαρό γραφένιο είναι πολύ υδρόφοβο και ελάχιστα διαλυτό στο νερό και απαιτεί δραστικές ουσίες στην επιφάνεια του

ώστε να καταστεί υδρόφιλο. Έχει αποδειχθεί ότι η υδροφοβικότητα του γραφενίου εξαρτάται άμεσα από το πάχος, καθώς ένα μονοστρωματικό γραφένιο είναι σημαντικά πιο υδρόφιλο από κάποιο αντίστοιχό του με περισσότερα layers. Επομένως, η διαλυτότητα του στο νερό και σε άλλους οργανικούς διαλύτες είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα και οφείλεται στην ύπαρξη των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων. Τέλος, μπορεί να διασπείρεται σε πολυμερική ή κεραμική μήτρα με σκοπό την ενίσχυση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων της [27].

4.3.5 Οπτικές Ιδιότητες

Το GO παρέχει εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Ένα μονοστρωματικό φύλλο GO είναι διαφανές και έχει υψηλή οπτική διαπερατότητα στην ορατή περιοχή φάσματος, εξαιτίας της πολύ λεπτής του φύσης (πάχος ενός ατόμου). Γενικά ένα υδατικό εναιώρημα GO έχει χρώμα από σκούρο καφέ έως ανοιχτό κίτρινο, ανάλογα με τη συγκέντρωσή του και μεταβάλλοντας το πάχος μιας μεμβράνης GO μπορεί να ρυθμιστεί η οπτική τους διαπερατότητα. Στην οπτική απορρόφηση του GO κυριαρχούν οι π-π μεταβάσεις, οι οποίες συνήθως οδηγούν σε κορυφή απορρόφησης μεταξύ 225 και 275 nm [27].

4.3.6 Απορρόφηση στο Φάσμα Υπέρυθρων

Η απορρόφηση στο φάσμα υπέρυθρων είναι μια ιδιαίτερη μέθοδος χαρακτηρισμού και μελέτης των χαρακτηριστικών ομάδων. Στο GO υπάρχουν διάφορες κορυφές ανάλογα με τον αριθμό οξείδωσης των ομάδων οξυγόνου. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τέσσερις κύριες κορυφές [27].

Πίνακας 4-1 : Φάσμα απορρόφησης λειτουργικών ομάδων GO

Δεσμός	Περιοχή Απορρόφησης (cm ⁻¹)
C-O-C	1050
C-O	1380
-C=O	1680
C-O-H	3470

4.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

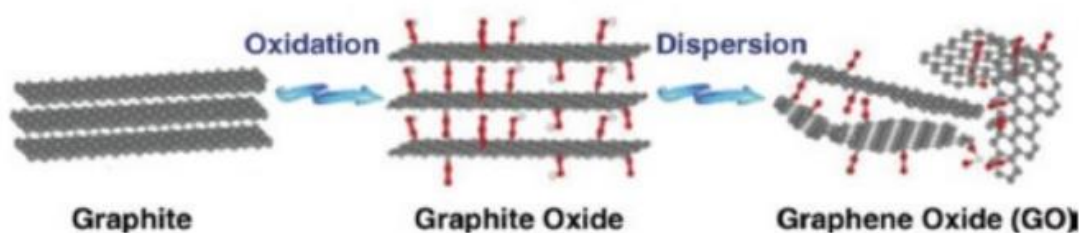
Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας το γραφένιο λόγω των μοναδικών του ιδιοτήτων βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πεδία όπως τη νανοηλεκτρονική, τους βιοαισθητήρες και τα κελία καυσίμου. Ωστόσο, το καθαρό γραφένιο δημιουργεί προβλήματα λόγω της μη διαλυτότητας του αλλά και της τάσης που έχει να δημιουργεί συσσωματώματα. Το κενό αυτό έρχεται να συμπληρώσει το οξείδιο του γραφενίου λόγω της κυρίαρχης παρουσίας εποξικών ομάδων, αλκοολών και καρβοξυλομάδων οι οποίες συνδέονται κατάλληλα με τις μακροαλυσίδες της πολυμερούς μήτρας. Παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του γραφενίου στη ρύθμιση ιδιοτήτων, όπως ηλεκτρικές και οπτικές, μέσω χημικών αντιδράσεων. Στις περισσότερες κατασκευές που βρίσκει εφαρμογή το GO θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και το γραφένιο. Ωστόσο, υπάρχουν και εφαρμογές στις οποίες μπορεί μόνο το GO να χρησιμοποιηθεί λόγω κάποιων μοναδικών ιδιοτήτων που διαθέτει.

Στον τομέα της βιοϊατρικής συναντάται η πιο διαδεδομένη εφαρμογή του GO και των παραγώγων του. Χρησιμοποιούνται ως φορείς διαφόρων θεραπευτικών (DNA, αντισώματα, πρωτεΐνες, γονίδια και μικρά μόρια φαρμάκων). Στην αποδέσμευση φαρμάκων η επιτυχία του GO εξαρτάται από την ικανότητα του να δεσμεύει το φάρμακο, τον βαθμό τοξικότητας και την βιοσυμβατότητα του καθώς και τη δυνατότητα για ελεγχόμενη και στοχευμένη αποδέσμευση φαρμάκου. Η ειδική επιφάνεια, ο αριθμός των στρωμάτων, οι πλευρικές διαστάσεις και η επιφανειακή χημεία καθιστούν κατάλληλο το οξείδιο του γραφενίου για τέτοιου είδους εφαρμογές. Έχει αποδειχθεί ότι το GO συμβάλλει στην αποδέσμευση γονιδίων καθώς βελτιώνει την εισχώρηση αυτών μέσα στα κύτταρα και με αυτό τον τρόπο μπορούν να θεραπευθούν ασθένειες που προκαλούνται από γενετικές δυσλειτουργίες. Τέλος, στην μηχανική των ιστών το GO διαδραματίζει σημαντικό ρόλο καθώς συμβάλλει στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων με την αποδέσμευση συγκεκριμένων πρωτεϊνών πάνω σε αυτά.

Τα τελευταία χρόνια ποικίλες μελέτες έχουν γίνει σε συσκευές μνήμης από οξείδιο του γραφενίου λόγω της εκρόφησης και απορρόφησης των οξυγονωμένων λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στα φύλλα του GO, αλλά και της μοναδικής ιδιότητας του να «παγιδεύει» το φορτίο. Επιπλέον, με τροποποίηση των φύλλων του ώστε να μετατραπεί σε υδρόφοβο το GO βρίσκει εφαρμογή ως δέκτης ηλεκτρονίων σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών συσκευών εξαιτίας της μοναδικής 2D δομής του και της υψηλής ηλεκτροκινητικότητας που παρουσιάζει. Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να κατασκευαστούν από GO καθώς έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, εξαιρετική αγωγιμότητα, δυνατότητα επιφανειακής τροποποίησης και περισσότερα επίπεδα sp^2 και ατέλειες στα άκρα του από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Λόγω της ιδιότητας του να φωτοβολεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αισθητήρες φθορισμού για γρήγορη και αποδοτική ανάλυση βιομορίων. Τέλος, σε υπερπυκνωτές αυτοκινήτων για αποθήκευση ενέργειας αλλά και σε τρανζίστορ μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρκεί να τροποποιηθούν κατάλληλα [27].

5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Κατά την οξείδωση του γραφίτη προς παραγωγή οξειδίου του γραφίτη, χρησιμοποιούνται ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες, που εισάγουν οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες στη γραφίτική δομή, οι οποίες προωθούν τον διαχωρισμό των στρωμάτων, ενώ παράλληλα καθιστούν το υλικό υδρόφιλο. Το οξύδιο του γραφενίου μπορεί να παραχθεί πολύ απλά από την αποφύλλωση του οξειδίου του γραφίτη, η οποία επιτυγχάνεται με την κατεργασία του υδατικού του διαλύματος με υπερήχους. Έτσι, λοιπόν, η βασική διαφορά μεταξύ του οξειδίου του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου είναι στην ουσία ο αριθμός των στρωμάτων, αφού το πρώτο είναι ένα πολυστρωματικό σύστημα, ενώ το δεύτερο αποτελείται από μερικά μόνο στρώματα ή μπορεί να βρεθεί ακόμα και μονοστρωματικό [27].

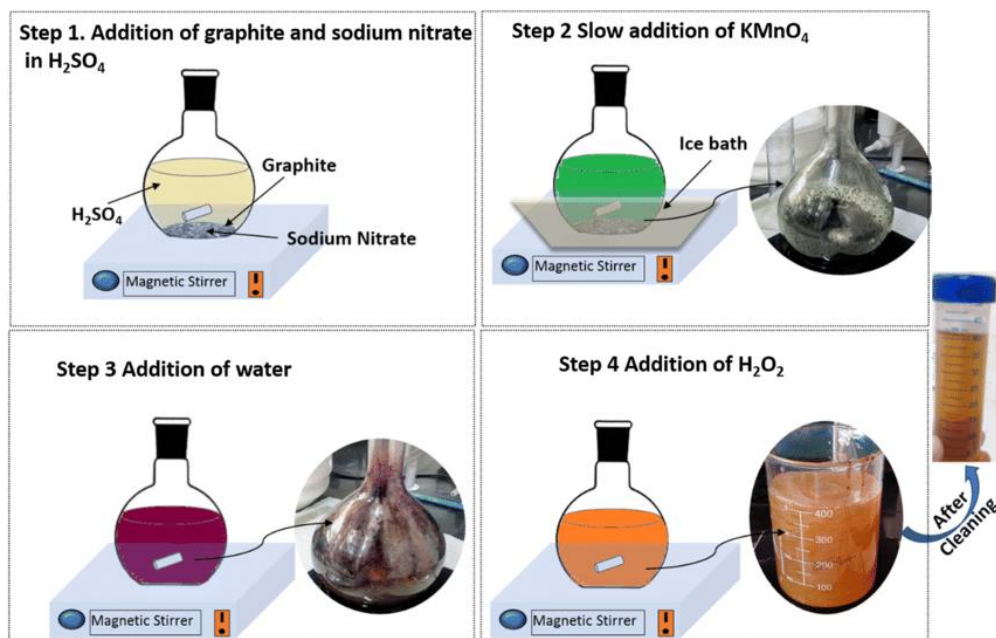


Εικόνα 23 : Διαχωρισμός Φύλλων GO από Γραφίτη [27]

Υπάρχουν τρεις βασικές χημικές μέθοδοι παραγωγής οξειδίου του γραφενίου (GO):

- Το πρωτοποριακό έργο της σύνθεσης GO έγινε για πρώτη φορά το 1859 από τον Brodie. Σε αυτή τη μέθοδο μια ίσου βάρους ποσότητα γραφίτη αναμίχθηκε με τρεις ποσότητες ίσου βάρους από χλωρικό κάλιο (KClO_3) και αντέδρασε με ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3) στους 60°C για 4 ημέρες. Ο Staudenmaier (1898) βελτίωσε τη μέθοδο Brodie αντικαθιστώντας περίπου τα δύο τρίτα του ατμίζοντος HNO_3 με πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) και προσθήκη KClO_3 σε πολλαπλές δόσεις, με σκοπό την βελτίωση της οξύτητας του μίγματος. Αυτή η μικρή τροποποίηση επιτρέπει τη συνολική αντίδραση σε ένα μόνο δοχείο, απλοποιώντας έτσι τη μέθοδο σύνθεσης. Ωστόσο, αυτή η αντίδραση χρειάζεται ακόμα το μεγάλο χρονικό διάστημα των 4 ημερών και δημιουργεί κίνδυνο έκρηξης λόγω της συνεχούς προσθήκης KClO_3 . Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης γίνεται εκπομπή τοξικών αερίων NO_2 , N_2O_4 και ClO_2 , με το τελευταίο να είναι εκρηκτικό.
- Το 1958 αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος από τους Hummers και Offerman. Πρόκειται για την πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο με την ονομασία Hummers Method. Σε αυτή την περίπτωση, η οξείδωση του γραφίτη γίνεται με σκληρή επεξεργασία μιας ίσου βάρους σκόνης γραφίτη σε συμπυκνωμένο διάλυμα θειικό οξύ (H_2SO_4) που περιέχει τρία ίσα βάρη υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) και 0,5 ίσο βάρος νιτρικού νατρίου (NaNO_3). Η μέθοδος Hummers, έχει τρία σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις προηγούμενες τεχνικές. Πρώτον, η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί μέσα σε λίγες ώρες. Δεύτερον, το KClO_3 αντικαταστάθηκε από KMnO_4 για να βελτιωθεί η ασφάλεια της αντίδρασης, αποφεύγοντας την παραγωγή του εκρηκτικού ClO_2 . Τρίτον, η χρήση NaNO_3 αντί του ατμίζοντος HNO_3 εξαλείφει το σχηματισμό όξινης ομίχλης. Η μέθοδος Hummers έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής απόδοσης και της ικανοποιητικής ασφάλειας της αντίδρασης της. Ωστόσο, εξακολουθεί να έχει ελαττώματα όπως

απελευθέρωση τοξικών αερίων (NO_2 και N_2O_4) στη διαδικασία της οξείδωσης. Αλλά αφήνει και υπολειμματικά ιόντα Na^+ και NO_3^- που είναι δύσκολο να αφαιρεθούν από τα λύματα των διαδικασιών σύνθεσης και καθαρισμού GO. Ωστόσο έχουν υπάρξει αρκετές τροποποιήσεις της μεθόδου Hummers τα τελευταία χρόνια με σκοπό να μειώσουν κάποια από τα προβλήματα της. Μια από τις πιο διαδεδομένες τροποποιήσεις της μεθόδου είναι η μέθοδος Tour η οποία έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές εξαιτίας της υψηλής απόδοσης καθώς και της ασφαλέστερης προσέγγισης. Αποτελεί μια βελτίωση της μεθόδου Hummers και τα κύρια χαρακτηριστικά της είναι ο αποκλεισμός του NaNO_3 , η αύξηση της ποσότητα KMnO_4 και η εισαγωγή ενός νέου συστατικού (φωσφορικό οξύ, H_3PO_4) στο σύστημα της αντίδρασης. Αυτή η τροποποίηση είναι επιτυχής στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης και στη μείωση της τοξικότητας έκλυση αερίου, ενώ χρησιμοποιεί διπλάσια ποσότητα KMnO_4 και 5,2 φορές περισσότερο H_2SO_4 από αυτά που απαιτούνται από τη μέθοδο Hummers [28], [29].



Εικόνα 24 : Σχηματική Αναπαράσταση της μεθόδου Hummers [34]

Η μέθοδος Marcapo αποτελεί μια διαδικασία σύνθεσης της μεθόδου Tour. Σε αυτή ένα μίγμα 9:1 συμπυκνωμένου $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360:40 ml) προστίθεται σε ένα μείγμα νιφάδων γραφίτη (3,0 g, 1 ισοδύναμη ποσότητα) και KMnO_4 (18,0g , 6 ισοδύναμες ποσότητες), παράγοντας μια ελαφρά εξώθερμη θερμοκρασία στους 35-40°C. Η αντίδραση στη συνέχεια θερμαίνεται στους 50 °C και αναδεύεται για 12 ώρες. Έπειτα αφού το μίγμα έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και ρίχνεται σε πάγο (400 mL) με 30% H_2O_2 (3 mL). Μετά τις πλύσεις και την ξήρανση υπό κενό όλη τη νύχτα σε θερμοκρασία δωματίου, το στερεό που λαμβάνεται είναι περίπου 5,8 g [33].

6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

6.1 ΥΛΙΚΑ

Στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκε γραφένιο του οξειδίου σύμφωνα με την μέθοδο Marcano όπως αυτή αναλύεται στην παράγραφο 5. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει αποδειχτεί πως έχει υψηλή απόδοση προϊόντων και είναι αρκετά ασφαλής. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η αναλυτική διαδικασία για την χημική σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου κατά την μέθοδο Marcano αναλύονται στις επόμενες παραγράφους.

6.1.1 Γραφίτης

Ο γραφίτης που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη κατά την πειραματική σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου είναι καθαρός γραφίτης του εμπορίου σε μορφή σκόνης. Το χρώμα του είναι σκούρο γκρι προς το μαύρο (Εικόνα 25). Η χρησιμότητα του είναι κυρίως για δημιουργία μολυβιών ζωγραφικής, βιομηχανικών βαφών και πυρίμαχων χρωμάτων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την κατασκευή νεροδιαλυτού μελανιού. Είναι καλός αγωγός ηλεκτρισμού.



Εικόνα 25 : Γραφίτης

6.1.2 Αντιδραστήρια

Η σύνθεση του GO κατά Marcano (Tour Method) έγινε με τη χρήση των παρακάτω χημικών ουσιών :

- **Θειικό οξύ (Sulfuric Acid)**

Είναι ανόργανη χημική ουσία με μοριακό τύπο H_2SO_4 , γνωστή και με την ονομασία βιτριόλι. Πρόκειται για ένα άχρωμο ελαφρώς κίτρινο παχύρευστο υγρό που είναι διαλυτό στο νερό σε όλες τις συγκεντρώσεις του. Η διαβρωτική του ικανότητα είναι εξαιρετική γι' αυτό πολλές φορές πωλείται σε σκούρο καφέ χρώμα (με προσθήκη χρωστικής ουσίας) ώστε να προειδοποιεί για τους κινδύνους που ελλοχεύει η χρήση του. Σε παγκόσμια κλίμακα παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες λόγω της εκτεταμένης χρήσης του σε πληθώρα βιομηχανιών (παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων, έκπλυση χαλκού, διύλιση πετρελαίου, παραγωγή χαρτιού) [35].

Όταν έρθει σε άμεση επαφή με το ανθρώπινο δέρμα προκαλεί από ερεθισμό ιστών έως χημικό έγκαυμα και νέκρωση. Η βλάβη που θα προκληθεί εξαρτάται από τον χρονικό διάστημα επαφής, την ποσότητα του οξέος και την συγκέντρωση του [36].

Το θειικό με αλκοόλ και νερό προκαλεί βίαιη εξώθερμη αντίδραση. Δεν καίγεται μόνο του καθώς δεν είναι καύσιμο αλλά ενισχύει την καύση άλλων ουσιών και εκπέμπει δηλητηριώδη αέρια (διοξείδιο του θείου, τριοξείδιο του θείου και αναθυμιάσεις). Διαλύει τα περισσότερα μέταλλα, αφυδατώνει οργανικές ενώσεις και συχνά προκαλεί απανθράκωση [37].

Στην σύνθεση του GO με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers το θειικό οξύ συμβάλλει στην απολέπιση του οξειδωμένου γραφίτη. Με άλλα λόγια δρα ως χημικό «ψαλίδι» και χημικό «τρυπάνι» για τα επίπεδα γραφενίου ώστε να διευκολύνει τη διείσδυση του διαλύματος οξείδωσης. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του τόσο αυξάνονται οι πιθανότητες για πλήρη απολέπιση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου αλλά πληθαίνουν και οι κίνδυνοι πρόκλησης ατυχήματος (ισχυρότερου εγκαύματος στον μελετητή και πιθανότερη έκρηξη) [28], [38].

▪ Φωσφορικό Οξύ (Phosphoric Acid)

Είναι ανόργανο οξύ με χημικό τύπο H_3PO_4 . Παράγεται από την αντίδραση του οξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) με νερό (H_2O). Αντιδρά με βάσεις και παράγει φωσφορικά άλατα.

Είναι γνωστό και με τον όρο ορθοφωσφορικό οξύ αλλά και τριπρωτικό οξύ και πρόκειται για πυκνό διάφανο υγρό που προκαλεί διάβρωση και ερεθισμό του δέρματος και των ματιών και αντιμετωπίζεται με άφθονο νερό. Δεν είναι καρκινογόνο ούτε γενετικά τοξικό. Είναι λιγότερο δραστικό από άλλα οξέα [39].

Χρησιμοποιείται ως συστατικό λιπασμάτων, απορρυπαντικών και καθαριστικών οικιακής χρήσης. Ακόμη βρίσκει εφαρμογή στη σκουριά, τη χάραξη και την επίστρωση μετάλλων καθώς και ως αντιδραστήριο. Ως αραιωμένο διάλυμα υπάρχει σε τρόφιμα και αναψυκτικά λόγω της ελαφρώς όξινης επίγευσης και σε προϊόντα επεξεργασίας νερού. Υπάρχει φυσικά και σε πολλά φρούτα και χυμούς [40].

Στη μέθοδο Hummers το φωσφορικό οξύ δρα ως χημικό «ψαλίδι» και χημικό «τρυπάνι» για τα επίπεδα γραφενίου ώστε να διευκολύνει τη διείσδυση του διαλύματος οξείδωσης. Με άλλα λόγια συμβάλλει στην απολέπιση του οξειδωμένου γραφίτη [28],[38].

▪ Υπερμαγγανικό Κάλιο (Potassium Permanganate)

Είναι ανόργανη χημική ένωση με μοριακό τύπο $KMnO_4$. Αποτελείται από κατιόντα καλίου (K^+) και υπερμαγγανικά ανιόντα (MnO_4^-). Παλαιότερα ήταν γνωστό με τον όρο υπερμαγγανική ποτάσα. Πρόκειται για ένα ισχυρό οξειδωτικό άλας που διαλύεται στο νερό και δίνει χαρακτηριστικά έντονο μωβ-ροζ χρώμα .

Σε ορισμένα μέρη του πλανήτη το χρησιμοποιούν ακόμη και σήμερα ως απολυμαντικό για φρούτα και λαχανικά. Βρίσκει εφαρμογή και σε βακτηριακή αδρανοποίηση χωρίς όμως να υπάρχουν ποσοτικά δεδομένα από έρευνες [41].

Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι από τα πιο ισχυρά οξειδωτικά ειδικά στο όξινο περιβάλλον την μεθόδου Hummers. Πιο συγκεκριμένα, συμβάλει στην πλήρη παρεμβολή του γραφίτη με πυκνό θειικό οξύ. Με άλλα λόγια, το υπερμαγγανικό εξασφαλίζει αποτελεσματική διείσδυση για την οξείδωση των στρωμάτων του γραφίτη ώστε στο τέλος κάθε μονοστρωματικό γραφένιο να περικλείεται από διθειικά ιόντα [28].



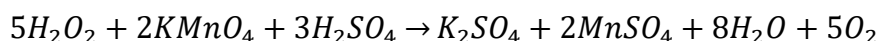
Εικόνα 26 : Υπερμαγγανικό Κάλιο

▪ Υπεροξειδίο του υδρογόνου (Hydrogen Peroxide)

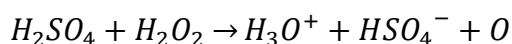
Είναι ανόργανη χημική ένωση που περιέχει οξυγόνο και υδρογόνο, με μοριακό τύπο H_2O_2 . Ο δεσμός O-O στο μόριο του καλείται υπεροξειδική γέφυρα. Σε κανονικές συνθήκες ($T=25^\circ C$, $p=1atm$) είναι διαυγές υγρό λίγο πιο πυκνότερο από το νερό. Συναντάται σε συγκεντρώσεις μικρές 3-6% αλλά και μεγαλύτερες 30% (όπως στο πείραμα της εργασίας).

Είναι μη επίπεδο μόριο με στριμμένη μοριακή συμμετρία C_2 . Πρόκειται για ένα ισχυρό οξειδωτικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε απορρυπαντικά, απολυμαντικά καθώς και για λεύκανση λόγω των εξαιρετικά αντιδραστικών ιδιοτήτων του ασταθούς [42].

Σε όλες τις μεθόδους Hummers θεωρείται ότι το υπεροξειδίο του υδρογόνου συμβάλει μόνο στην εξάλειψη των μωβ υπολειμματικών ιόντων υπερμαγγανικού καλίου σε άχρωμο θειικό μαγγάνιο, δηλαδή βοηθάει στην παύση της οξειδωτικής αντίδρασης.



Ωστόσο, πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι το υπερμαγγανικό οξύ προκαλεί μεγάλο αριθμό π-συζευγμένων ριζών άνθρακα στο GO λόγω της αντίδρασης ριζών υδροξυλίου από το υπεροξειδίο στους διπλούς δεσμούς του διατεταγμένου π-συζευγμένου επιπέδου GO.



Συνεπώς, η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου που προστίθεται κατά την μέθοδο Hummers δεν πρέπει να είναι αυθαίρετη και υπερβολικά μεγάλη γιατί ενδέχεται να επηρεαστεί η χημική δομή του GO λόγω μεγάλης παραγωγής ριζών και τελικά να γίνει άμεση αποικοδόμηση (direct degradation) του γραφενίου [42].

▪ Απεσταγμένο νερό DI (Distilled Water)

Είναι νερό βρύσης το οποίο έχει υποστεί απόσταξη, μετατρέπεται σε ατμό με την διαδικασία του βρασμού και μετά συμπυκνώνεται σε υγρό σε άλλο δοχείο, ώστε να αποβάλλει τα άλατα και τα ιόντα του. Πρόκειται λοιπόν για ένα καθαρό νερό που χρησιμοποιείται σε βιολογικά και χημικά εργαστήρια, βιομηχανίες, συστήματα ψύξης αυτοκινήτων και στο οικιακό ατμοσίδηρο διότι η ύπαρξη ιόντων θα προκαλούσε αντιδράσεις και θα μείωνε τον χρόνο ζωής των μηχανών. Υπάρχει ακόμη και το διπλά και τριπλά απιονισμένο νερό ανάλογα με την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί.

Στην σύνθεση του GO κατά τη μέθοδο Hummers το απεσταγμένο νερό έχει διττό ρόλο. Πρωτίστως, συμβάλει στην εξάλειψη των μωβ υπολειμματικών ιόντων μαγγανίου και μετατρέπει το διάλυμα σε άχρωμο. Με άλλα λόγια σταματάει την οξειδωτική αντίδραση. Επιπροσθέτως, η ποσότητα του είναι τέτοια που αραιώνει, καθαρίζει το μίγμα και μειώνει την συγκέντρωση-δραστικότητα του πυκνού θειικού οξέος [42].

▪ Υδροχλωρικό Οξύ HCl (Hydrochloric Acid)

Είναι ανόργανο ισχυρό οξύ με μοριακό τύπο HCl, πλήρως διαλυτό στο νερό. Ως καθαρό υδροχλωρικό οξύ είναι τελείως άχρωμο αλλά στο εμπόριο κυκλοφορεί κιτρινωπό με προσμίξεις. Πρόκειται για το κύριο συστατικό του γαστρικού υγρού (pH=1.5-2.5). αν έρθει σε επαφή με το δέρμα προκαλεί από ερεθισμό έως και σοβαρά εγκαύματα ενώ οι αναθυμιάσεις του επιφέρουν πονοκέφαλο, ζάλη, βήχα και εμετό. Η ονομαστική που συγκέντρωση είναι 36% (χρήση σε βιομηχανίες μετάλλων και χημικών) με χαμηλότερες συγκεντρώσεις 8,5-15% (ως λευκαντικοί παράγοντες και ισχυρά καθαριστικά) ενώ με συγκέντρωση 3-6%(σε ήπια καθαριστικά) [43].

Στη μέθοδο Hummers χρησιμοποιήθηκε στο καθαριστικό μίγμα των πλύσεων ώστε να απομακρυνθούν από το GO οι περιττές ακαθαρσίες της επιφάνειάς του.

▪ Αιθανόλη (Ethanol)

Η πλήρης ονομασία της είναι αιθυλική αλκοόλη είναι όμως γνωστή ως απλό οινόπνευμα ή αλκοόλ. Ο μοριακός της τύπος είναι C₂H₆O ανήκει στην ομόλογη σειρά των κορεσμένων αλκοολών και καθώς περιέχει υδροξύλιο (-OH). Υπό κανονικές συνθήκες (T=25°C, p=1atm) είναι πτητικό, εύφλεκτο και άχρωμο υγρό. Μπορεί να παραχθεί βιομηχανικά από φυσική ζύμωση γεωργικών προϊόντων (ζαχαροκάλαμα, καλαμπόκι) ή από ενυδάτωση αιθενίου (πετροχημικά) αλλά και με καθαρά εργαστηριακές μεθόδους. Ευρύτατη είναι η χρήση της στην παραγωγή αλκοολούχων ποτών αλλά και σε φάρμακα, αρωματικές και χρωστικές ουσίες. Στην χημεία χρησιμοποιείται ως διαλύτης ενώ στις μηχανές εσωτερικής καύσης ως καύσιμο. Η κατάποση της σε μικρές ποσότητες προκαλεί ευφορία, σε μεγαλύτερες διαταραχή του εγκεφάλου (μέθη) ενώ σε ισχυρές ποσότητες απώλεια αισθήσεων ή θάνατο [44].

Στη μέθοδο Hummers χρησιμοποιήθηκε στο καθαριστικό μίγμα των πλύσεων ώστε να απομακρυνθούν από το GO οι περιττές ακαθαρσίες της επιφάνειάς του.

6.2 ΌΡΓΑΝΑ & ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του εργαστηρίου, όπως αναφέρονται παρακάτω. Στην συνέχεια θα αναφερθεί η λειτουργία του κάθε οργάνου και συσκευής στο πείραμα.

- **Μαγνητικός αναδευτήρας και μαγνητική χάντρα**

Ο Heat Stirrer είναι ένας αναλογικός αναδευτήρας εστίας, ιδανικός για την ανάμειξη και την επεξεργασία δειγμάτων που απαιτούν ελεγχόμενη ποσότητα θερμότητας. Πρόκειται για μια στιβαρή και συμπαγή συσκευή που μπορεί να θερμάνει και ταυτόχρονα να αναδεύει παχύρρευστα και μη ιξώδη δείγματα σε εργαστήρια. Διαθέτει τετραγωνική κεραμική εστία 10,2cmx10,2cm σταθερής θερμοκρασίας. Τόσο η θερμοκρασία όσο και η ανάδευση ρυθμίζονται από τους αντίστοιχους διακόπτες. Η ελάχιστη ταχύτητα περιστροφής είναι 100 rpm και η μέγιστη 1200 rpm.



Εικόνα 27 : Heat Stirrer

- **Ποτήρι ζέσεως**

Το ποτήρι ζέσεως που χρησιμοποιήθηκε ήταν κωνικού σήματος των 500ml, ώστε να χωράει την απαραίτητη ποσότητα των αντιδραστηρίων. Επίσης, γίνεται σωστά η ανάδευση αλλά είναι και πιο δύσκολο να πεταχτεί κάποια σταγόνα από τα ισχυρά χημικά και να προκαλέσει έγκανμα.

- **Θερμόμετρο**

Χρησιμοποιήθηκε θερμόμετρο καθόλη τη διάρκεια της θέρμανσης με ανάδευση για τον ακριβή προσδιορισμό της θερμοκρασίας του μίγματος. Μεγάλες θερμοκρασίες κατά την ανάμειξη του υπερμαγγανικού καλίου στο μίγμα μπορεί να οδηγούσαν σε φωτιά ή ακόμα και σε έκρηξη.

- **Μπουκάλι με αντλία κενού**

Για την ξήρανση του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε μια αυτοσχέδια ιδιοσυσκευή για σύνδεση με αντλία κενού. Αποτελούνταν από ένα μπουκάλι με τοιχώματα από χοντρό γυαλί (ώστε να αντέξει την υποπίεση και να μην σπάσει) και πλαστικά σωληνάκια τα οποία συνδέονταν σε αντλία κενού. Πάνω από το μπουκάλι τοποθετήθηκε ένα χωνί με οπές πάνω στο οποίο θα τοποθετηθεί το διηθητικό φύλλο με το οξύ του γραφενίου. Όλα τα σημεία επαφής των επιμέρους στοιχείων καλύφθηκαν με στεγανωτική ταινία ώστε να αποφύγουμε τις διαρροές αέρα. Πάνω από το χωνί στερεώθηκε με μονωτική ταινία ένα πλαστικό φύλλο, το οποίο δημιούργησε κενό αμέσως μετά το άνοιγμα της αντλίας.



Εικόνα 28 : Ιδιοσυσκευή και αντλία κενού για ξήρανση

- **Ζυγαριά ακριβείας**

Όλες οι μετρήσεις των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκαν με ζυγαριές ακριβείας, ώστε όλες οι αντιδράσεις να γίνουν με απόλυτη ακρίβεια για την αποφυγή οποιουδήποτε ατυχήματος. Επιπλέον, ο πλήρης έλεγχος των αντιδράσεων και των προϊόντων τους κατέστησε εφικτή την σύγκριση των αποτελεσμάτων με παρόμοια της διεθνούς βιβλιογραφίας.

- **Διηθητικά χαρτιά**

Τα διηθητικά φύλλα είναι χαρτιά 40cmx40cm που και χρησιμοποιήθηκαν ως φίλτρα για να κάνουμε διήθηση στο GO μετά τις πλύσεις αλλά και για την ξήρανση μέσω της αντλίας κενού.

6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- 1st batch

Μίγμα με αναλογία 9:1 συμπυκνωμένου $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360ml/40ml) μετρήθηκε με ογκομετρικό κύλινδρο. Το μίγμα αυτό τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια άρχισε η ανάδευση των δυο χημικών ουσιών και προστέθηκε ο γραφίτης (3g) ως μία ποσότητα. Με την προσθήκη του γραφίτη το μίγμα απέκτησε μαύρο χρώμα. Αναδεύτηκε για λίγα λεπτά και στην συνέχεια προστέθηκε το υπερμαγγανικό κάλιο (18g) χωρισμένο σε 6 ίσες ποσότητες. Χρησιμοποιήθηκε λουτρό πάγου κατά την ανάδευση για την αποφυγή της αύξησης θερμοκρασίας. Το υπερμαγγανικό κάλιο προστέθηκε σε ίσες ποσότητες των 3g για την αποφυγή οποιουδήποτε ατυχήματος, λόγω της έντονα εξώθερμης φύσης της οξειδωτικής αντίδρασης. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στο να γίνει η διάλυση των κόκκων της προηγούμενης ποσότητας για να προσθέσουμε την αμέσως επόμενη, αυτό διήρκεσε αρκετά λεπτά. Αμέσως το μίγμα απέκτησε πράσινο χρώμα, το οποίο είναι χαρακτηριστικό της αντίδρασης που δίνει προϊόντα μαγγανίου. Με την ολοκλήρωση της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου, το μίγμα θερμάνθηκε κοντά στους 50°C για 12 ώρες με ταυτόχρονη ανάδευση. Το χρώμα του μίγματος έγινε σκούρο καφέ. Κατά την παύση της αντίδρασης με προσθήκη απιονισμένου νερού και υπεροξειδίου του υδρογόνου παρατηρήθηκε πράσινο χρώμα γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη υπερμαγγανικού που δεν έχει αντιδράσει. Το μίγμα έμεινε για ένα βράδυ στην αδράνεια χωρίς ανάδευση και θέρμανση. Μετά από 12 ώρες το μίγμα θερμάνθηκε για άλλες 5 ώρες κοντά στους 50°C , με τις ίδιες ρυθμίσεις στον αριθμό στροφών και θερμοκρασίας. Αφέθηκε το μίγμα να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Για να σταματήσει τελείως η αντίδραση τοποθετήθηκε απιονισμένο νερό (400ml) σε μορφή πάγου σε ένα μεγαλύτερο δοχείο το οποίο να χωράει και το μίγμα του γραφενίου. Το μίγμα αποκτά μωβ χρώμα, γεγονός που καταδεικνύει την συμβολή του υπερμαγγανικού καλίου στο μίγμα. Η θερμοκρασία του μίγματος αυξήθηκε αλλά δόθηκε προσοχή να μην ξεπεράσει τους 55°C . Στην συνέχεια προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου (3ml) ώστε να παύσει εντελώς η οξειδωτική αντίδρασή και παρατηρήθηκε το μίγμα να αφρίζει και η επιφάνεια του να αποκτά ένα ελαφρώς κιτρινωπό χρώμα. Η θερμοκρασία ήταν στους 38°C . Το μίγμα παρέμεινε σχεδόν 3 μέρες σε αδράνεια και παρατηρήθηκε να έχει δημιουργηθεί ίζημα καφέ χρώματος στον πάτο του δοχείου. Ενώ από πάνω υπήρχε το υπερκείμενο υγρό σκούρου μωβ χρώματος που καταδεικνύει τα ιόντα μαγνησίου και άλλα βαρέα μέταλλα. Απομακρύνθηκε το υπερκείμενο και στο ίζημα προστέθηκε κι άλλο απιονισμένο νερό για να μειωθεί και άλλο η συγκέντρωση του θεικού στο μίγμα άρα να αυξηθεί το pH του μίγματος. Στην συνέχεια, το μίγμα τοποθετήθηκε σε ένα γυάλινο pyrex και αφέθηκε για μέρες να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τοποθετήθηκε σε διηθητικό χαρτί για να φύγει όσο περισσότερο γινόταν το νερό που είχε μέσα του. Μετά από κει με σπάτουλα αφαιρέθηκε και ζυγίστηκε (22gr). Διαχωρίστηκε σε αυτό το σημείο το μίγμα σε 2 ποσότητες και ακολουθήθηκε διαφορετική μέθοδο πλύσεων και ξήρανσης.

Το πρώτο μέρος (12gr) πλύθηκε κατευθείαν με 200ml απιονισμένο νερό, 200ml HCL 10%, 200ml αιθανόλη. Η δεύτερη πλύση και η τρίτη πλύση έγιναν με 100ml απιονισμένο νερό, 100ml HCL 10%, 100ml αιθανόλη. Μετά την προσθήκη της αιθανόλης το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη μέρα είχε στεγνώσει πάνω στο διηθητικό χαρτί σχηματίζοντας φλούδα πάνω σε αυτό και είχε αποκτήσει κοκκινωπό χρώμα. Αυτό το τελικό

προϊόν ονομάστηκε GO_B1_1, ώστε να ξεχωρίζει στην ανάλυση που ακολουθεί και ζυγίστηκε στα 0,67gr.

Το δεύτερο μέρος (12gr) τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 40°C για 24 ώρες. Ωστόσο δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη ξήρανση σε αυτό. Μπήκε πάλι στο φούρνο στους 50°C για άλλες 24 ώρες. Παρατηρήθηκε μικρή ξήρανση στα κομμάτια του γραφενίου μόνο στην επιφάνειά τους. Ύστερα αυτό πλύθηκε με 100ml απιονισμένο νερό, 100ml HCL 10%, 100ml αιθανόλη. Με την ίδια αναλογία έγιναν η δεύτερη και τρίτη πλύση. Την επόμενη μέρα το μίγμα δεν είχε στεγνώσει και το χρώμα του ήταν καφέ. Τοποθετήθηκε πάνω σε διηθητικό χαρτί και αυτό πάνω σε σουρωτήρι κάτω από το οποίο είχε δημιουργηθεί κενό με την βοήθεια αντλίας κενού. Πάνω στην αντλία το μίγμα αφέθηκε για 2 περίπου ώρες και παρατηρήθηκε να ξεραίνεται και να μετατρέπεται σε λεπτά φύλλα μπορντό-μαύρου χρώματος. Αυτό το τελικό προϊόν ονομάστηκε GO_B1_2, ώστε να ξεχωρίζει στην ανάλυση που ακολουθεί και ζυγίστηκε στα 1,12gr.

- **2nd batch**

Μίγμα με αναλογία 9:1 συμπυκνωμένου $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360ml/40ml) τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα. Άρχισε η ανάδευση των δυο χημικών ουσιών και προστέθηκε ο γραφίτης (3g) ως μία ποσότητα. Με την προσθήκη του γραφίτη το μίγμα απέκτησε μαύρο χρώμα. Αναδεύτηκε για λίγα λεπτά και στην συνέχεια προστέθηκε το υπερμαγγανικό κάλιο (18g) χωρισμένο σε 6 ίσες ποσότητες. Το υπερμαγγανικό κάλιο προστέθηκε στο μίγμα σε ποσότητες των 3g με πάρα πολύ προσοχή ώστε να μην προκύψει κάποια έκρηξη, λόγω της έντονα εξώθερμης φύσης της οξειδωτικής αντίδρασης. Προσοχή δόθηκε στο να γίνει η διάλυση των κόκκων της προηγούμενης ποσότητας για να προσθέσουμε την αμέσως επόμενη, αυτό διήρκεσε αρκετά λεπτά. Αμέσως, το μίγμα απέκτησε πράσινο χρώμα, γεγονός που έγινε αντιληπτό από την επιφάνεια του μίγματος. Με την ολοκλήρωση της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου, το μίγμα θερμάνθηκε κοντά στους 50°C για 6 ώρες με ταυτόχρονη ανάδευση. Το χρώμα του μίγματος έγινε σκούρο καφέ. Το μίγμα έμεινε για ένα βράδυ στην αδράνεια χωρίς ανάδευση και θέρμανση. Την επόμενη ημέρα συνεχίστηκε για 6 ώρες θέρμανση κοντά στους 50°C, με τις ίδιες με πριν ενδείξεις στον μαγνητικό αναδευτήρα. Αφέθηκε το μίγμα να πέσει σε θερμοκρασία δωματίου. Για να παύσει τελείως η αντίδραση προστέθηκε απιονισμένο νερό (400ml) σε μορφή πάγου σε ένα μεγαλύτερο δοχείο το οποίο να χωράει και το μίγμα του γραφενίου. Το μίγμα αποκτά μωβ χρώμα, γεγονός που καταδεικνύει την συμβολή του υπερμαγγανικού καλίου στο μίγμα. Η θερμοκρασία του μίγματος αυξήθηκε αλλά προσοχή δόθηκε να μην ξεπεράσει τους 55°C. Στην συνέχεια προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου (3ml) ώστε να παύσει εντελώς η οξειδωτική αντίδρασή, παρατηρήθηκε το μίγμα να αφρίζει και η επιφάνειά του να αποκτά ένα ελαφρώς κιτρινωπό χρώμα. Η θερμοκρασία ήταν στους 38°C. Το μίγμα αφέθηκε 3 μέρες σε αδράνεια και παρατηρήθηκε να έχει δημιουργηθεί ίζημα καφέ χρώματος στον πάτο του δοχείου. Ενώ από πάνω υπήρχε το υπερκείμενο υγρό σκούρου μωβ χρώματος που καταδεικνύει τα ιόντα μαγνησίου και άλλα βαρέα μέταλλα. Απομακρύνθηκε το υπερκείμενο και στο ίζημα προστέθηκε κι άλλο απιονισμένο νερό για να μειωθεί και άλλο η συγκέντρωση του θειικού στο μίγμα άρα να αυξηθεί το pH του μίγματος.

Μετά το μίγμα υπέστη τρεις πλύσεις όπου κάθε μία είχε 200ml απιονισμένο νερό, 200ml HCL 10%, 200ml αιθανόλη. Το χρώμα του αποβλήτου ήταν κοκκινωπό, ιδιαίτερα του

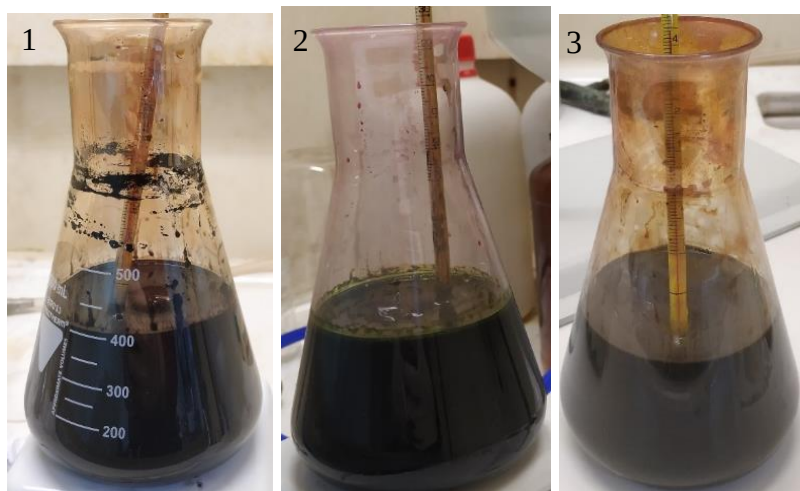
υδροχλωρικού, γεγονός που καταδεικνύει την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ακαθαρσιών από το μίγμα μας.

Στην συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε πάνω σε διηθητικό χαρτί και ξηράνθηκε με την αντλία κενού. Πάνω από την αντλία κενού τοποθετήθηκε ένα πλαστικό φύλλο ώστε να επιτευχθεί απόλυτο κενό. Μετά από περίπου 2 ώρες το μίγμα είχε αποβάλει όλη του την υγρασία. Έχοντας ξηραθεί τελείως το κάναμε σκόνη με μηχανήμα άλεσης. Μετά η σκόνη που προέκυψε ζυγίστηκε και ήταν 10g. Γεγονός που προκάλεσε το ενδιαφέρον διότι σε όλες τις δημοσιεύσεις της βιβλιογραφίας το τελικό προϊόν ήταν πάντα σχεδόν διπλάσιο από το αρχικό, ενώ αυτό που προέκυψε ήταν τριπλάσιο. Σε αυτό το σημείο αποφασίστηκε να διαχωριστεί το προϊόν σε 2 ποσότητες, ώστε να ακολουθηθούν δυο διαφορετικές μέθοδοι.

Το πρώτο μέρος (4,6gr) πλύθηκε κατευθείαν τρεις φορές με 200ml απιονισμένο νερό, 200ml HCL 10%, 200ml αιθανόλη. Έπειτα ξηράνθηκε σε αντλία κενού για λιγότερο από 2 ώρες. Αυτό το τελικό προϊόν ονομάστηκε GO_B2_3, ώστε να ξεχωρίζει στην ανάλυση που ακολουθεί και ζυγίστηκε στα 2,7gr. Έχοντας περάσει και από το μηχανήμα άλεσης το χρώμα του έγινε καφέ.

Το δεύτερο μέρος (5gr) εγχύθηκε σε δοχείο με 800ml απιονισμένο νερό και αναδεύτηκε χειροκίνητα. Μετά από περίπου 3 λεπτά παρατηρούνται τα βαρύτερα σωματίδια (μάλλον γραφίτη) καφέ χρώματος να πέφτουν προς την βάση του δοχείου. Σε αυτό το σημείο με σύριγγες τραβήχτηκε το ανώτερο στρώμα του δοχείου που είχε ανοιχτό κίτρινο χρώμα και μάλλον περιείχε μεγαλύτερη ποσότητα γραφενίου, ως ελαφρύτερο υλικό θα βυθιζόταν με μικρότερη ταχύτητα. Έπειτα και τα δυο δοχεία αφέθηκαν για κάποιες ώρες για να πέσει το ίζημα τους. Τα ιζήματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά διηθητικά χαρτιά επάνω σε δοχεία ώστε να γίνουν οι πλύσεις. Ύστερα πλύθηκαν και τα δυο μέρη με 200ml απιονισμένο νερό, 200ml HCL 10%, 200ml αιθανόλη συνολικά. Με την ίδια αναλογία έγιναν η δεύτερη και τρίτη πλύση. Παρατηρήθηκαν και πάλι τα απόβλητα να έχουν ένα ελαφρώς κόκκινο χρώμα, άρα έγινε αποβολή κι άλλων ακαθαρσιών. Τα διηθητικά φύλλα με το προϊόν τοποθετήθηκαν με τη σειρά πάνω σε σουρωτήρι κάτω από το οποίο είχαμε δημιουργήσει κενό με την βοήθεια αντλίας. Πάνω στην αντλία το λιγότερο μίγμα αφέθηκε για 1 περίπου ώρα και παρατηρήθηκε να ξεραίνεται και μετατρέπεται σε λεπτά φύλλα σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος. Αυτό το τελικό προϊόν ονομάστηκε GO_B2_1, ώστε να το ξεχωρίζει στην ανάλυση που ακολουθεί και ζυγίστηκε στα 0,17gr. Ενώ το άλλο μίγμα έμεινε στην αντλία κενού για περίπου 2 ώρες και απέκτησε καφέ-μαύρο χρώμα. Έπειτα πέρασε από άλεση και το χρώμα του έγινε ανοιχτό καφέ-πορτοκαλί, ονομάστηκε GO_B2_2 και ζύγιζε 3,05gr.

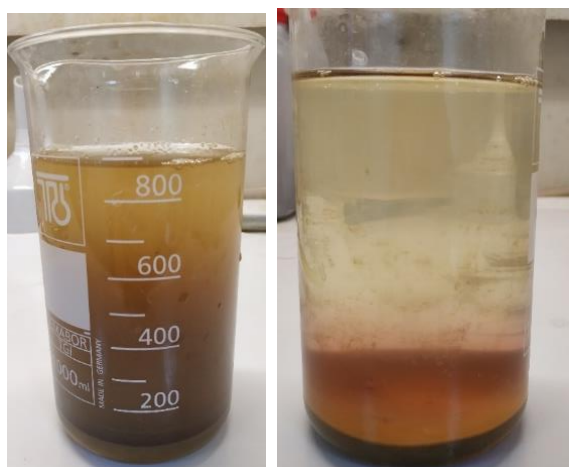
Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε τόσο στο batch 1 όσο και στο batch 2.



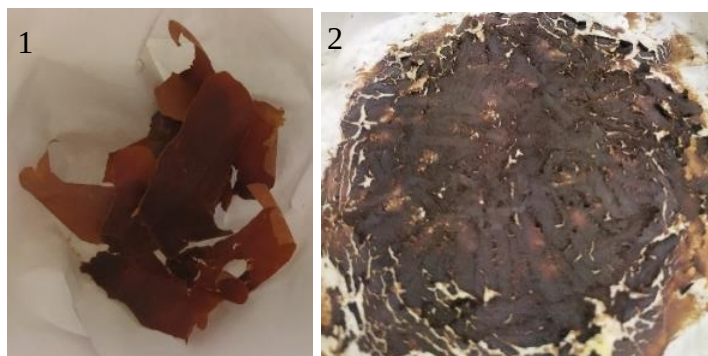
Εικόνα 29 : 1) Προσθήκη γραφίτη στο μίγμα των οξέων (μαύρο χρώμα) 2) Προσθήκη υπερμαγγανικού καλίου (πράσινο χρώμα επιφάνειας) 3) Μετά το τέλος της οξειδωτικής αντίδρασης (σκούρο καφέ χρώμα)



Εικόνα 30 : 1) Προσθήκη μίγματος με αργό ρυθμό στα παγάκια απιονισμένου νερού (σκούρο καφέ-κόκκινο χρώμα) 2) Αφρίζει το μίγμα μετά από την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου, παύση της οξειδωτικής αντίδρασης 3) Δημιουργήθηκε ίζημα του οξειδίου του γραφενίου, ανοιχτού καφέ χρώματος μετά από 3 μέρες. Το υπερκείμενο έχει έντονο μωβ χρώμα λόγω των ιόντων μαγγανίου.



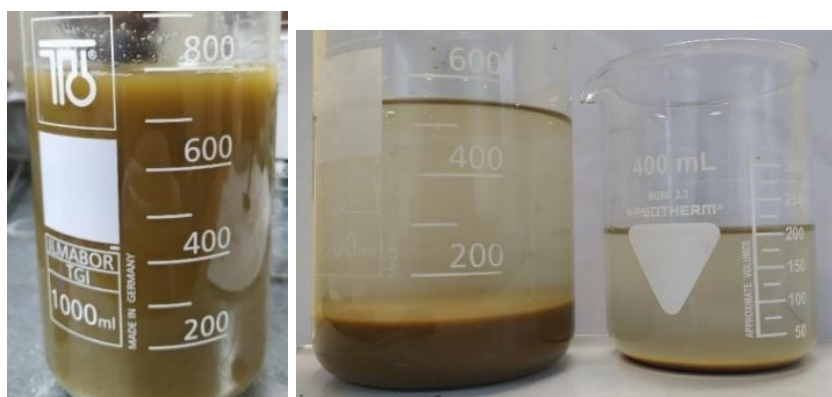
Εικόνα 31 : 2^η αραίωση με 800ml απιονισμένου νερού, το ίζημα του δημιουργήθηκε είχε καφέ χρώμα και το υπερκείμενο ανοιχτό πορτοκαλί άρα υπήρχαν λίγα ιόντα μαγγανίου.



Εικόνα 32 : 1) GO_B1_1 μετά την φυσική ξήρανση (κοκκινωπό χρώμα) 2) GO_B1_2 μετά την ξήρανση σε αντλία κενού (σκούρο καφέ-κόκκινο χρώμα)



Εικόνα 33 : 1) Ξήρανση σε αντλία κενού 2) Άλεση μίγματος, σκόνη ανοιχτού καφέ χρώματος (10gr)



Εικόνα 34 : 1) Ανάδευση των 5gr με 800ml απιονισμένο νερό. Διαχωρισμός του ιζήματος από το υπερκείμενο 2) Δημιουργία ιζήματος και των δυο διαφορετικών προϊόντων



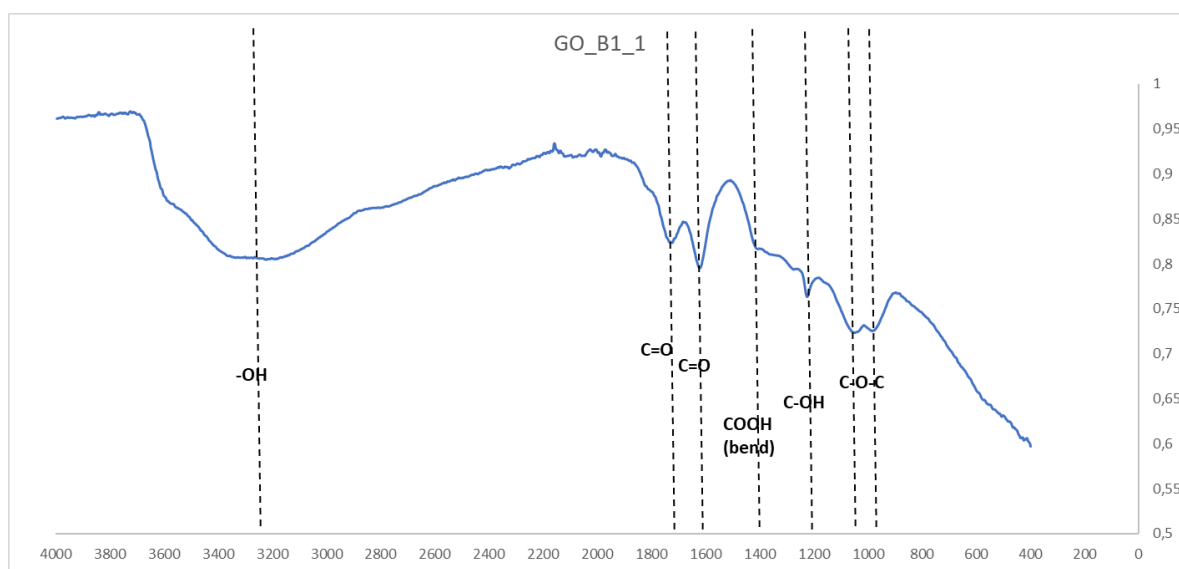
Εικόνα 35 : Προϊόντα αμέσως μετά την ξήρανση 1) GO_B2_1 (κόκκινο χρώμα) 2) GO_B2_2 (πιο καφέ χρώμα) 3) GO_B2_3 (σκούρο καφέ χρώμα)

7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

7.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ATR

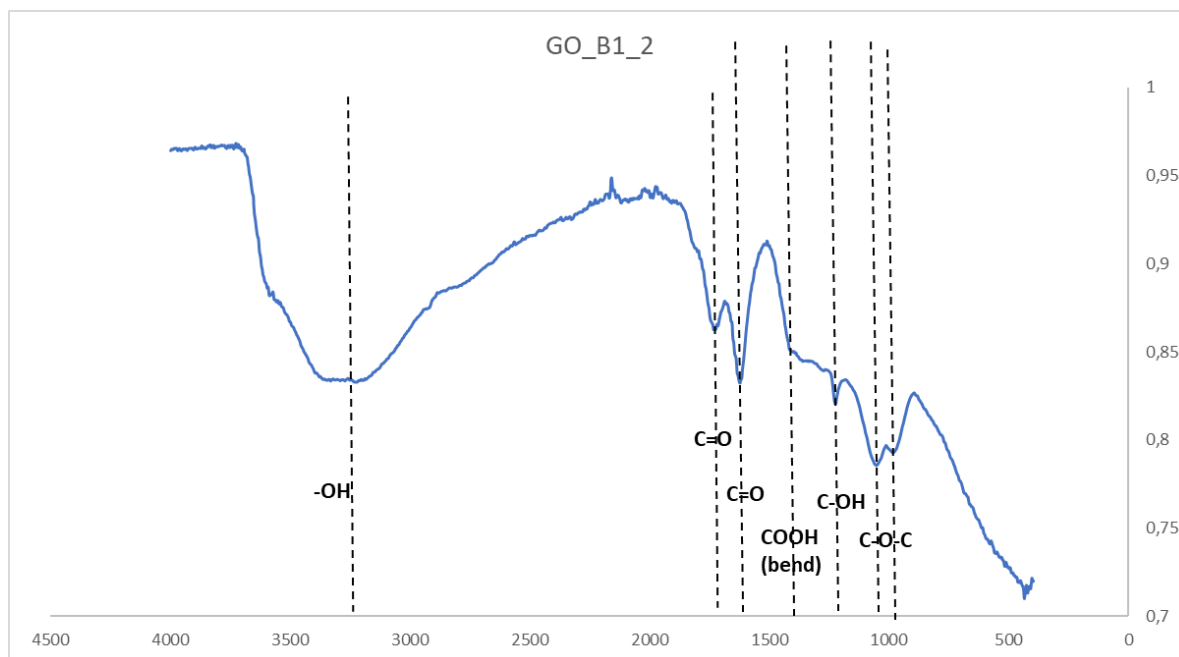
Δείγματα από το GO_B1_1, το GO_B1_2 και τον γραφίτη αναλύθηκαν με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) με τον τρόπο της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR). Η φασματοσκοπία FTIR βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα, η απορρόφηση συμβαίνει σε χαρακτηριστικούς κυματαριθμούς, ανάλογα με την φύση των ομάδων που εμπεριέχονται στο μίγμα.

Τα φάσματα που θα αναλυθούν στην συνέχεια αποκαλύπτουν την ύπαρξη ποικίλων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στο φύλλου του γραφενίου. Συνεπώς, η φασματοσκοπία είναι η σημαντικότερη ένδειξη ότι το πείραμα της οξείδωσης έχει όντως πετύχει και το αποτέλεσμα που προέκυψε είναι οξείδιο του γραφενίου .



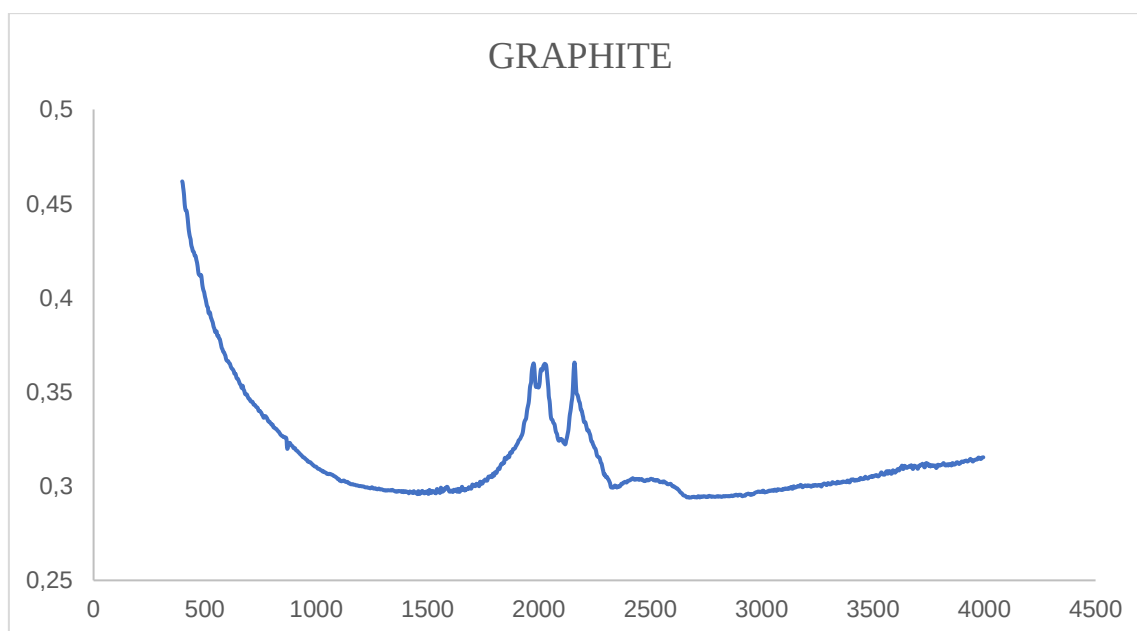
Διάγραμμα 1 : Φασματοσκοπία ATR του GO_B1_1

Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης για το GO_B1_1 εμφανίζονται στα 3222, 1722, 1619, 1403, 1223, 1049 και 984 cm^{-1} . Τα οποία αντιστοιχούν κατά σειρά στις δονήσεις από το τέντωμα των δεσμών O-H από τις φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες, από τη διάταση δεσμών C=O των καρβοξυλικών ομάδων, από τη διάταση των δεσμών C=O των καρβονυλικών ομάδων, από τη κάμψη του -OH στο καρβοξύλιο, από τη παραμόρφωση του O-H στο καρβοξύλιο, από το τέντωμα των εποξειδικών ομάδων και από την διάταση των C-O ακλοξυ-ομάδων.



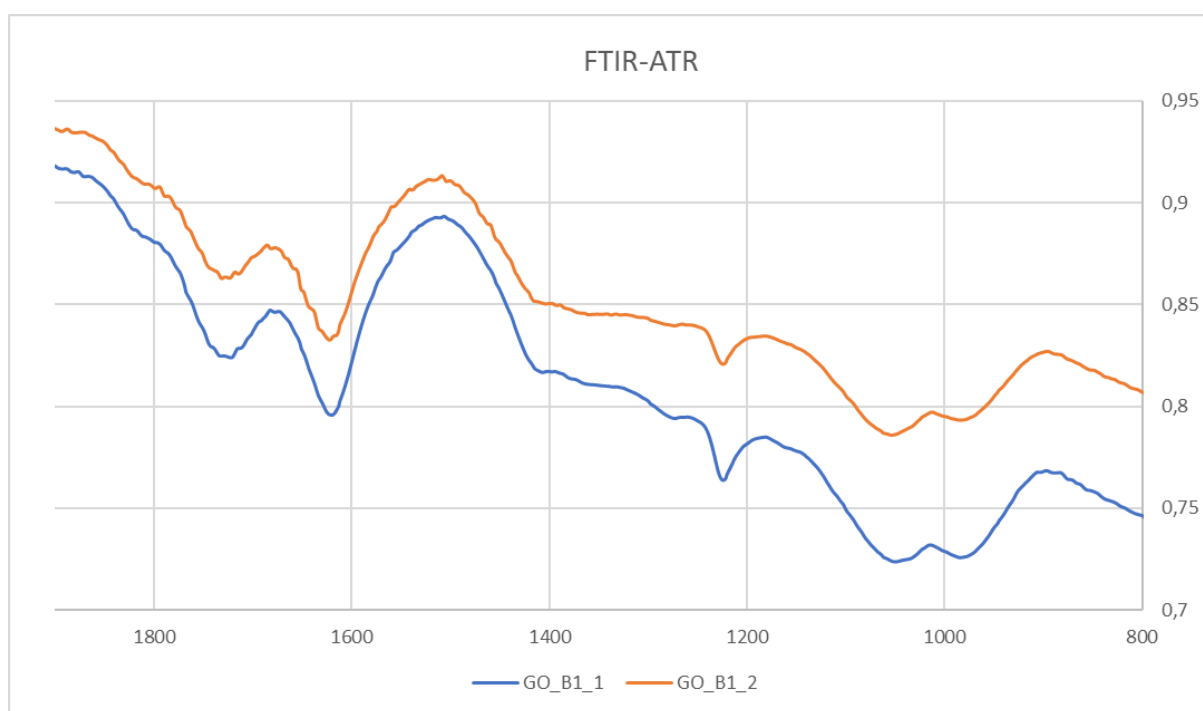
Διάγραμμα 2 : Φασματοσκοπία ATR του GO_B1_2

Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης για το GO_B1_2 εμφανίζονται στα 3226, 1724, 1621, 1401, 1227, 1052 και 984 cm^{-1} . Τα οποία αντιστοιχούν κατά σειρά στις δονήσεις από το τέντωμα των δεσμών O-H από τις φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες, από τη διάταση δεσμών C=O των καρβοξυλικών ομάδων, από τη διάταση των δεσμών C=O των καρβονυλικών ομάδων, από τη κάμψη του -OH στο καρβοξύλιο, από τη παραμόρφωση του O-H στο καρβοξύλιο, από το τέντωμα των εποξειδικών ομάδων και από την διάταση των C-O ακλοξυ-ομάδων.



Διάγραμμα 3 : Φασματοσκοπία ATR του Γραφίτη

Το φάσμα του γραφίτη παρουσιάζει λίγα σήματα απορρόφησης, λόγω της κατάστασης των φορτίων μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Αυτή η ασθενής διαφορά οδηγεί σε ένα πολύ μικρό επαγόμενο ηλεκτρικό δίπολο, το οποίο παρέχει ένα πολύ καθαρό φάσμα. Αφού δεν υπάρχουν καθόλου κορυφές απορρόφησης σε ζώνες που να αποδεικνύουν την ύπαρξη κάποιας χαρακτηριστικής ομάδας. Οι κορυφές που φαίνονται αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ομάδες του διαμαντιού που βρίσκονται πάνω στο όργανο λήψης των δεδομένων και δεν αφορούν καθόλου το γραφίτη.



Διάγραμμα 4 : Συγκριτικό διάγραμμα ATR των GO_B1_1 και GO_B1_2

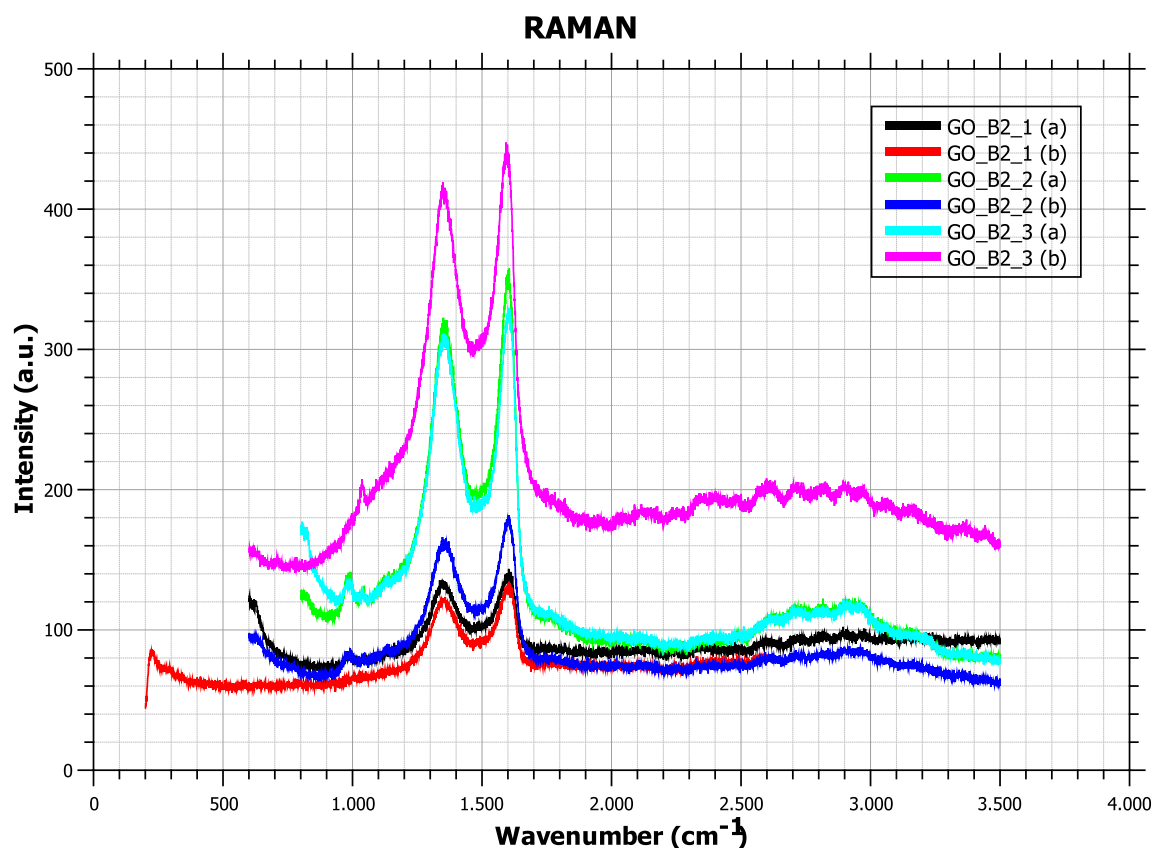
Από τη σύγκριση που πραγματοποιείται στο παραπάνω γράφημα για τα φάσματα των GO_B1_1 (γραφένιο το οποίο δεν έχει μπει στον φούρνο κατά την διαδικασία παρασκευής του) και GO_B1_2 (έχει εισαχθεί στον φούρνο για 24 ώρες στους 40 °C και άλλες 24 ώρες στους 50 °C) συνάγονται κάποια συμπεράσματα. Αρχικά, οι κορυφές που παρατηρούνται βρίσκονται στους ίδιους κυματαριθμούς γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη των ίδιων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και στα δυο υλικά. Ωστόσο, οι κορυφές του GO_B1_2 είναι μειωμένου ύψους. Η μείωση του ύψους των κορυφών οφείλεται σε μερική αποκόλληση των οξυγονούχων ομάδων από την επιφάνεια του GO. Συνεπώς, η εισαγωγή του οξειδίου γραφενίου στο φούρνο ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία για αρκετές ώρες προκαλεί υποβάθμιση [42].

7.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την εξερεύνηση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των νανουλικών άνθρακα. Προσδιορίζει την ποιότητα των φύλλων γραφενίου, δηλαδή την παερούσια ποικίλων ελλατωμάτων στην επιφάνεια του. Σε ένα τυπικό φάσμα για υλικό με βάση τον άνθρακα παρατήρουνται οι εξής ζώνες :

- Η ζώνη G, όπου εμφανίζει κορυφή ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$) και δημιουργείται από ενδοεπίπεδη δόνηση συμμετρίας των sp^2 δεσμών άνθρακα ($\text{C}=\text{C}$) και παρατηρείται σε όλους τους υβριδισμένου άνθρακες sp^2 .
- Η ζώνη D, όπου εμφανίζει κορυφή ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) και δημιουργείται από ελαττώματα λόγω της εκτός των επιπέδων δακτυλίου αναπνοής ανθράκων sp^2 κατά την διαδικασία της οξείδωσης αλλά και από τα ελαττώματα των ακμών από την αποφλοίωση.
- Η ζώνη συντονισμού 2D, όπου εμφανίζει κορυφή ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$) είναι χαρακτηριστική για το γραφένιο καθώς το σχήμα και η ένταση καθορίζει τον αριθμό των στρώσεων.

Η αναλογία ζωνών I_D/I_G είναι ο λόγος της έντασης των κορυφών D και G. Δείχνει το βαθμό των ελαττωμάτων ενός νανοϋλικού. Όσο υψηλότερη η αναλογία τόσο μεγαλύτερη ποσότητα ελαττωμάτων στο GO λόγω της ύπαρξης λειτουργικών μονάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του [21], [42].



Διάγραμμα 5 : Φασματοσκοπία Raman

Πίνακας 7-1 : Δεδομένα Φασματοσκοπίας Raman

Δείγμα	Κορυφή D	Wavenumber D	Κορυφή G	Wavenumber G	I _D /I _G
GO_B2_1 (a)	135,675	1347,64	142,101	1604,48	0,9548
GO_B2_1 (b)	123,54	1358,16	133,581	1604,25	0,9248
GO_B2_2 (a)	322,556	1350,66	357,713	1605,11	0,9017
GO_B2_2 (b)	165,404	1361,01	181,671	1604,03	0,9105
GO_B2_3 (a)	310,996	1354,96	329,196	1603,73	0,9447
GO_B2_3 (b)	419,279	1349,55	447,488	1592,47	0,9370

Από τον πίνακα που περιέχει όλα τα δεδομένα για τη φασματοσκοπία Raman των 6 δειγμάτων από τα τρία υλικά που συντέθηκαν κατά την μέθοδο Tour συνάγονται κάποια συμπεράσματα. Τα δείγματα του GO_B2_1 εμφανίζουν υψηλότερη αναλογία I_D/I_G από τα δείγματα GO_B2_2, γεγονός που ήταν αναμενόμενο καθώς το ίζημα από το οποίο προέρχεται το GO_B2_2 έχει περισσότερο άνθρακα και λιγότερες ομάδες οξυγόνου. Ενώ, το GO_B2_3 παρουσιάζει αναλογία I_D/I_G με τιμή που είναι ενδιάμεση των άλλων δύο δειγμάτων καθώς περιέχει τις ίδιες χημικές δομές.

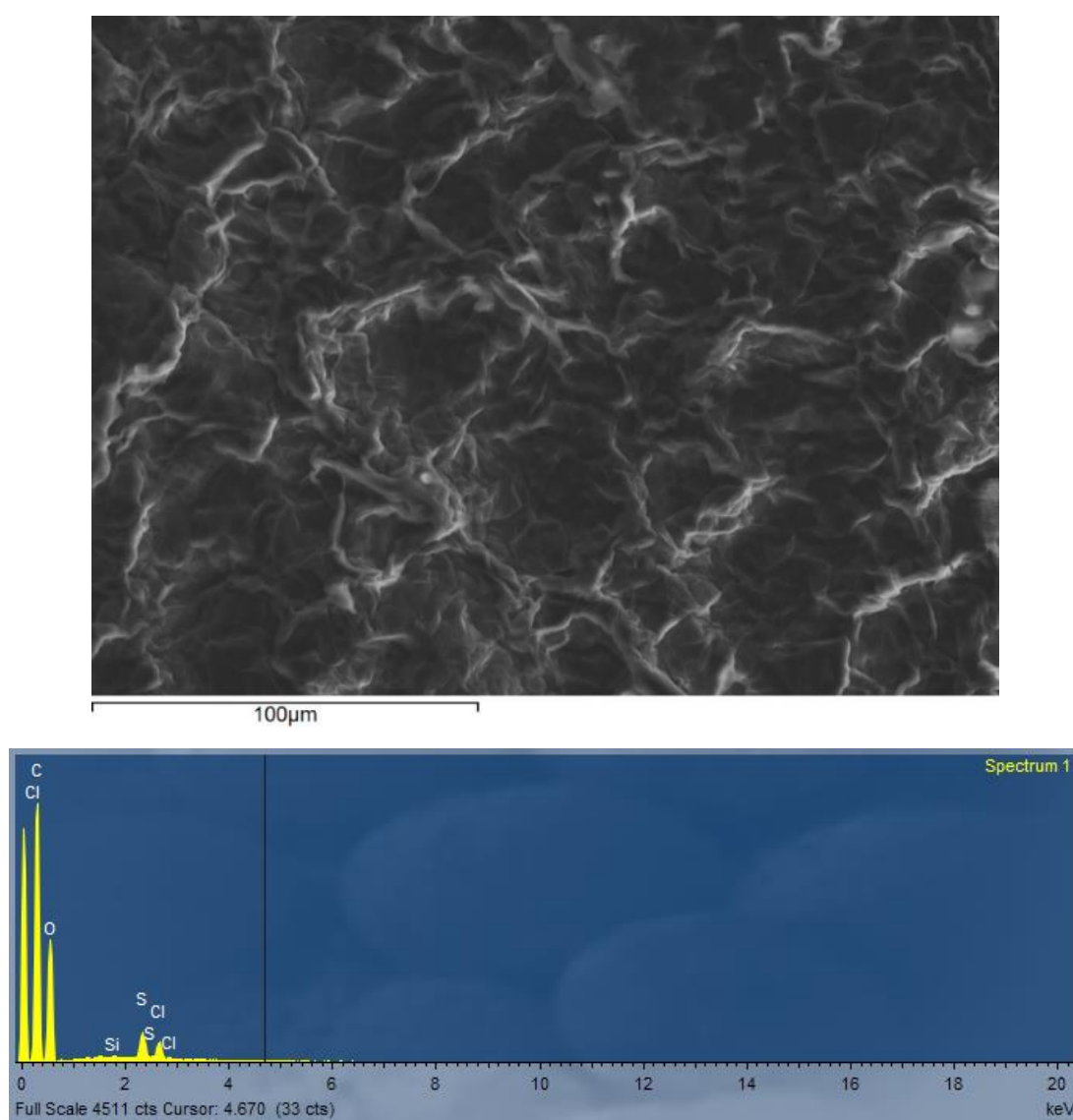
Συνεπώς, τις περισσότερες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου εμφάνισε το δείγμα GO_B2_1 άρα αποτελεί και το καλύτερο και πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα για καλής ποιότητας οξείδιο του γραφενίου.

7.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η μικροδομή των επιφανειών των δειγμάτων GO εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πεδίου εκπομπής (SEM) και οι εικόνες που ελήφθησαν παρουσιάζονται και αναλύονται στην συνέχεια.

- GO_B1_1

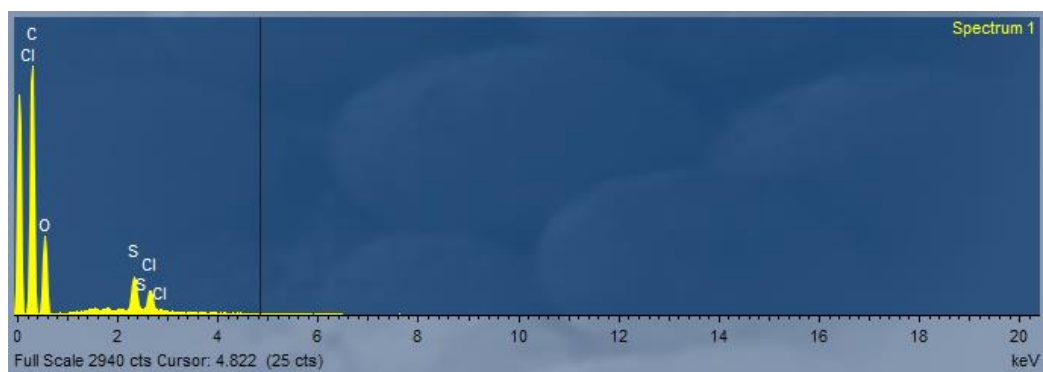
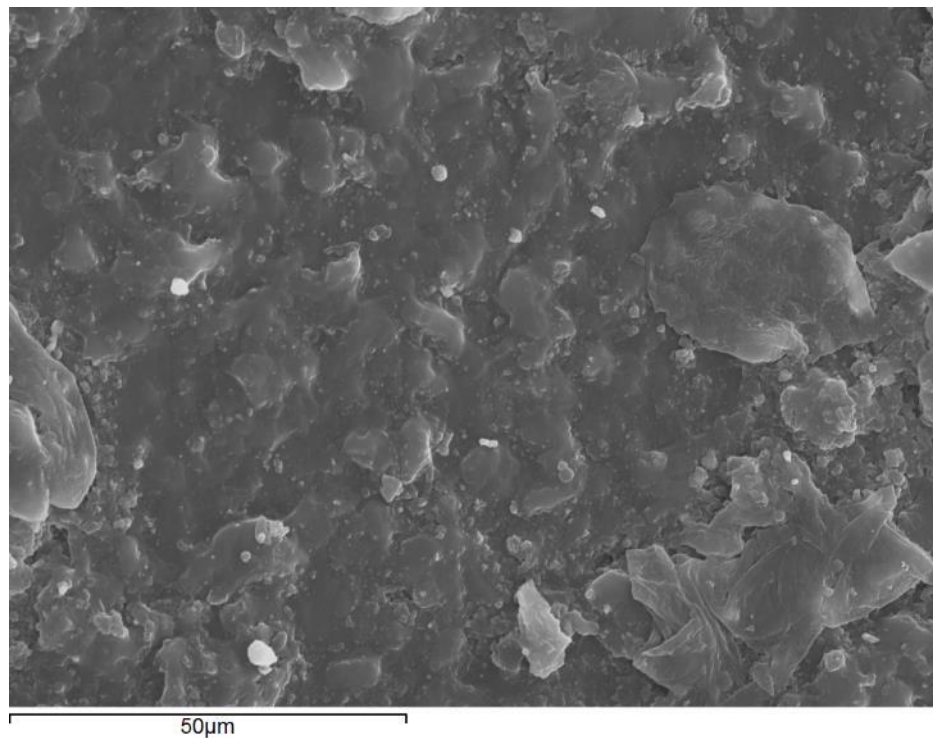
Από την εικόνα του SEM φαίνονται οι τσαλακωμένες δομές GO μαζί με νιφάδες λίγων στρωμάτων που εμφανίζονται στην επιφάνεια. Η εμφάνιση νιφάδων δείχνει πλήρη οξείδωση του γραφίτη προς GO. Ενώ από το φάσμα διαφαίνεται η κυρίαρχη παρουσία άνθρακα (C) αλλά υπάρχουν έντονο χλώριο (Cl) και οξυγόνο (O). Ενώ σε λιγότερο ποσοστό υπάρχει θείο (S) και πυρίτιο (Si).



Εικόνα 36 : Απεικόνιση και φάσμα του GO_B1_1 στο SEM

- GO_B1_2

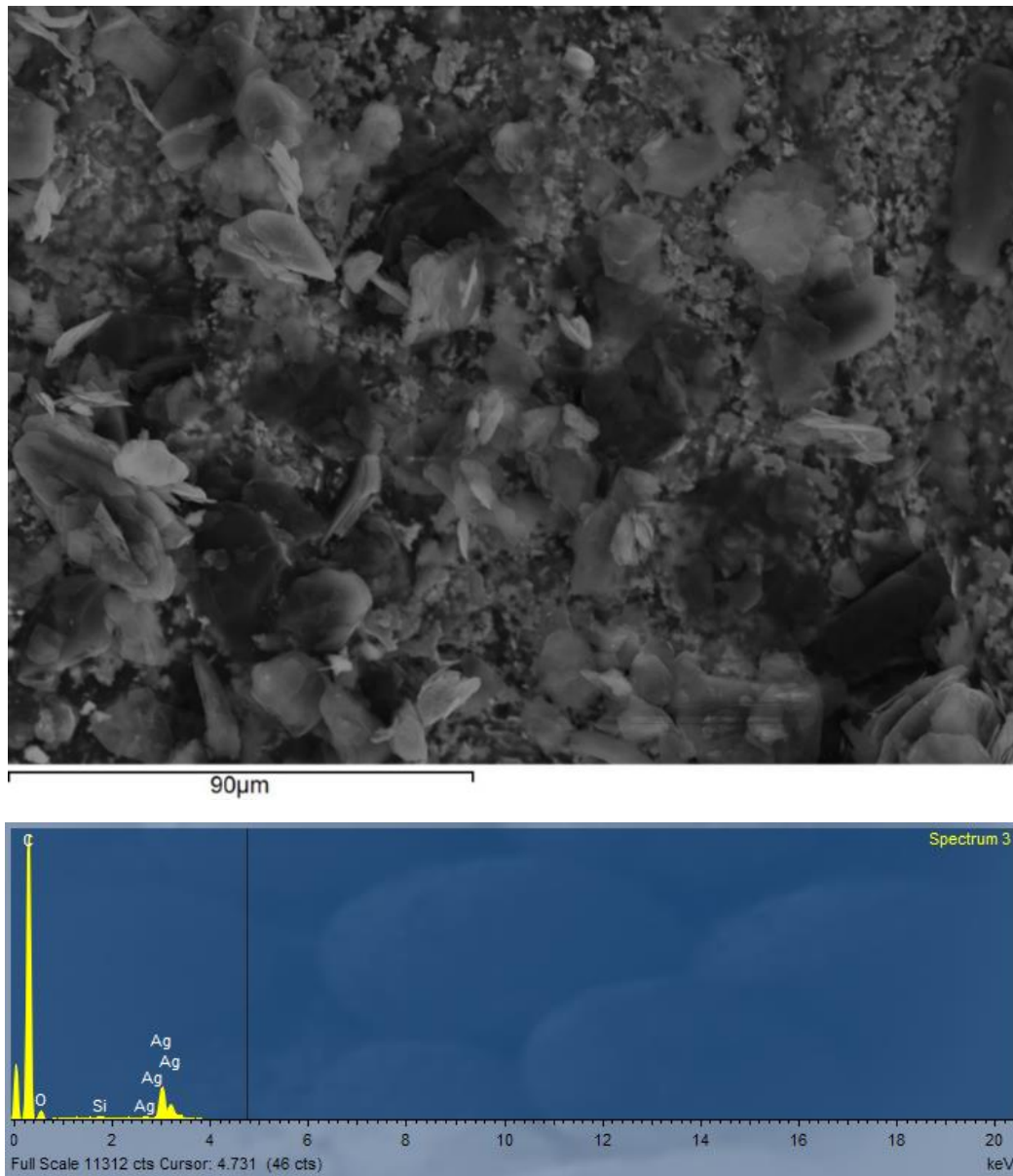
Από την εικόνα του SEM φαίνονται οι τσαλακωμένες δομές GO μαζί με νιφάδες λίγων στρωμάτων που εμφανίζονται στην επιφάνεια. Η εμφάνιση νιφάδων δείχνει πλήρη οξείδωση του γραφίτη προς GO και rGO. Ενώ από το φάσμα διαφαίνεται η κυρίαρχη παρουσία άνθρακα (C) αλλά υπάρχουν έντονο χλώριο (Cl) και οξυγόνο (O). Ενώ σε λιγότερο ποσοστό υπάρχει θείο (S).



Εικόνα 37 : Απεικόνιση και φάσμα του GO_B1_2 στο SEM

- GRAPHITE

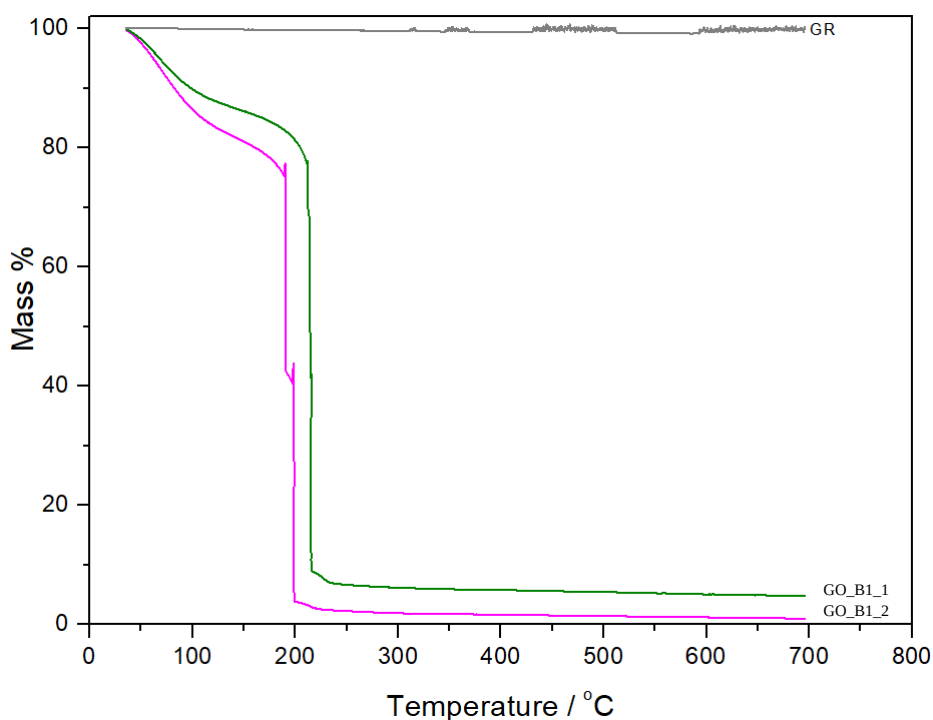
Η μορφολογία του γραφίτη στην κλίμακα των 90μm φαίνεται ως κρυσταλλικές νιφάδες-πλακέτες άνθρακα. Από το φάσμα γίνεται κατανοητή η κυρίαρχη παρουσία του άνθρακα (C). Υπάρχουν ακόμη άργυρος (Ag), οξυγόνο (O) και πυρίτιο (Si).



Εικόνα 38 : Απεικόνιση και φάσμα του γραφίτη στο SEM

7.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΑΣ (TGA)

Από το γράφημα TGA (η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει να αποσυντίθεται το υλικό) που αντιπροσωπεύει την απώλεια βάρους των υλικών μας με την αύξηση της θερμοκρασίας συνάγονται κάποια συμπεράσματα που σχετίζονται όλες με τις εγγενείς χημικές και φυσικές δομές τους [45].



Διάγραμμα 6 : Ανάλυση Θερμοβαρυμετρίας (TGA) για τα GO_B1-1 GO_B1_2 και τον γραφίτη

Όσον αφορά τα δυο δείγματα του οξειδίου του γραφενίου (GO_B1_1, GO_B1_2) έχουν ίδια μορφή. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζουν ένα πρώτο στάδιο απώλειας βάρους πριν τους 100°C το οποίο αντιστοιχεί στην εξάτμιση του νερού που ήταν εγκλωβισμένο μεταξύ των φύλλων γραφενίου. Φαίνεται χαρακτηριστικά ότι το GO_B1_2 είχε μικρότερη ποσότητα νερού στη δομή του άρα είχε ξηραθεί καλύτερα γεγονός που οφείλεται στην ξήρανση του μέσο αντλίας σε αντίθεση με την φυσική ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου του GO_B1_1. Στην συνέχεια ακολουθεί μια ήπια μείωση μέχρι τους 190°C και 210°C για τα GO_B1_1 και GO_B1_2 αντίστοιχα. Το GO_B1_1 παρουσιάζει μια απότομη πτώση στους 190°C (απώλεια μάζας περίπου 40%), από τους 190°C έως τους 200°C έχει μια μικρή απώλεια 2% ενώ στους 200°C εμφανίζει μια δεύτερη ραγδαία απώλεια μάζας περίπου 35%. Το GO_B1_2 παρουσιάζει μια απότομη πτώση στους 215 °C (απώλεια μάζας περίπου 70%). Η συνολική απώλεια μέχρι τώρα για το GA είναι 95% ενώ για το GO_B1_2 είναι 90%, αυτό συμβαίνει διότι το GO_B1_1 είχε μεγαλύτερη ποσότητα λειτουργικών ομάδων οξυγόνου σε αντίθεση με το GO_B1_2 το οποίο είχε λιγότερες λόγω του περάσματος του για δυο ημέρες από φούρνο σε χαμηλή θερμοκρασία. Συνεπώς, η απώλεια βάρους από τη στοιχειακή σύνθεση GO και η θερμική σταθερότητα εξαρτάται από την περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Η διαφορά στην απώλεια βάρους των δειγμάτων GO προέκυψε κυρίως από διαφορές στις στοιχειακές συνθέσεις, επειδή η θερμική αποσύνθεση του GO εξαρτάται από ενέργειες διάστασης δεσμών, των οποίων τα μεγέθη αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά, δεσμός $H < C-O-C < COOH$, $HO-C-C-OH < C-C <$

C=C. Το GO με υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο τείνει να έχει χαμηλή θερμική σταθερότητα και μεγαλύτερη απώλεια βάρους (GO_B1_1). Ενώ η απώλεια μάζας και για τα δυο δείγματα είναι αμελητέα για το εύρος θερμοκρασιών από 200-700°C [46].

Όσον αφορά το δείγμα του γραφίτη το γράφημα του είναι μια ευθεία γραμμή με σχεδόν μηδενική απώλεια μάζας μέχρι τους 700°C. Από βιβλιογραφική έρευνα είδαμε ότι η αποσύνθεση του γραφίτη γίνεται σε θερμοκρασία κοντά στους 800°C.

Τα γραφήματα που αντιπροσωπεύουν το θερμικό μοτίβο των GO και γραφίτη έδειξαν ξεκάθαρα ότι όλα αυτά τα υλικά κάηκαν τελείως στην ατμόσφαιρα του αέρα πριν από τους 1000°C, χωρίς να αφήνουν κανένα υπόλειμμα γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή καθαρότητά τους. Στο GO απαιτείται η λιγότερη θερμική ενέργεια για να ξεπεραστεί ο ασθενέστερος μη γραφίτικός υβριδισμένος άνθρακας με υψηλή πυκνότητα ελαττωμάτων μετά την αυστηρή αντίδραση οξείδωσης σε σύγκριση με το γραφένιο και τον γραφίτη. Το GO έχει επίσης λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, κάτι που είναι ένας επιπλέον λόγος για χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας για την αποσύνθεσή τους. Ο γραφίτης, που είναι το πιο θερμοδυναμικά σταθερό υλικό άνθρακα που μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία, απαιτεί ακόμη περισσότερη θερμική ενέργεια λόγω του ισχυρότερου τρισδιάστατου δικτύου άνθρακα του, που αποτελείται από μεγάλο αριθμό στοιβαγμένων στρωμάτων γραφενίου που συγκρατούνται από πρόσθετες δυνάμεις Van der Waals. Από αυτές τις μελέτες, είναι προφανές ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώρισή τους και ανίχνευση παρουσίας GO και ακαθαρσιών γραφίτη σε υλικά γραφενίου [47].

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ

1. Η συγκέντρωση των κόκκων του γραφίτη. Η διείδωση στις στρώσεις του γραφίτη κατά την οξείδωση εξαρτάται από την συγκέντρωση του γραφίτη μέσα στο θειικό οξύ. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση τόσο λιγότερο θα είναι το «τρύπημα» των στρώσεων των κόκκων του γραφίτη.
2. Το μέγεθος των κόκκων του γραφίτη. Όσο μικρότεροι είναι οι κόκκοι του γραφίτη τόσο πιο εύκολα διεισδύει το θειικό. Ωστόσο, ελλοχεύει ο κίνδυνος να διαλυθούν τελείως οι κόκκοι πριν προλάβει να γίνει η οξείδωση.
3. Καθαρότητα γραφίτη. Η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται πρωτίστως από την αρχική ποιότητα του γραφίτη, την ύπαρξη ή όχι προσμίξεων και ξένων σωματιδίων.
4. Συγκέντρωση θειικού και φωσφορικού οξέος. Είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στην βελτιωμένη μέθοδο Hummers. Υψηλότερη συγκέντρωση θα έχει περισσότερες πιθανότητες για πλήρη και πιο γρήγορη απολέπιση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου. Ωστόσο, αυξάνεται και ο κίνδυνος για ανεπιθύμητα ατυχήματα.
5. Επίδραση Υπερμαγγανικού Καλίου. Δρα ως οξειδωτικός παράγοντας. Στις επιφάνειες γραφενίου προστίθενται λειτουργικές ομάδες με την παρουσία αντιδραστηρίου όπως το υπερμαγγανικό κάλιο. Πρέπει να εισάγεται στο μίγμα αργά γιατί προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Αν εισαχθεί γρήγορα και η ανάδευση δεν είναι καλή τότε ελλοχεύει έντονα ο κίνδυνος έκρηξης και η ποιότητα του τελικού προϊόντος δεν θα είναι καλή. Μεγάλοι κόκκοι υπερμαγγανικού θα αργήσουν να διαλυθούν και να προκαλέσουν οξείδωση. Μπορεί όμως να μην διαλυθούν και καθόλου.
6. Ο ρυθμός προσθήκης του Απιονισμένου Νερού. Η προσθήκη νερού πρέπει να γίνεται πολύ αργά και με σύνεση ώστε να είναι καλύτερη η ποιότητα του τελικού GO αλλά και η αποφυγή ατυχημάτων.
7. Ο ρόλος του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Ο κυριότερος ρόλος του είναι να αφαιρεί την περίσσεια υπερμαγγανικού καλίου με άλλα λόγια σταματάει την αντίδραση. Μεγάλη ποσότητα αυτού όμως μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση του γραφενίου.
8. Συγκέντρωση Υδροχλωρικού Οξέος. Χρησιμοποιείται για πλύσεις από ακαθαρσίες που προκύπτουν κατά την μέθοδο Hummers. Υδροχλωρικό οξύ με μεγάλη συγκέντρωση μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση του GO.
9. Αριθμός πλύσεων. Σε όσες περισσότερες πλύσεις υποβληθεί το τελικό προϊόν τόσο ποιοτικότερο θα είναι, αφού θα έχουν απομακρυνθεί οι ακαθαρσίες.
10. Χρόνοι. Ο χρόνος ανάδευσης των δυο χημικών μόνα τους ώστε ο γραφίτης να προστεθεί σε ομοιογενές μίγμα. Ο χρόνος ανάδευσης του γραφίτη με τα δυο χημικά ώστε να διαλυθεί ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του μίγματος και να αποκτήσει σκούρο μαύρο χρώμα λόγω του γραφίτη. Το χρονικό διάστημα προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου (μικρές ποσότητες πολύ αργά ώστε να διαλυθεί σωστά). Η συνολική διάρκεια ανάδευσης του μίγματος. Η διάρκεια παραμονής μέσα στον φούρνο. Τέλος, ο χρόνος ξήρανσης του μίγματος.

11. Θερμοκρασία. Η ξήρανση σε φούρνο σε θερμοκρασία 50°C, οδήγησε σε καταστροφή των λειτουργικών ομάδων. Όπως φανερώνει και το διάγραμμα 4 όλες οι κορυφές του GO_B1_2 είναι μειωμένες. Ωστόσο, εντονότερη μείωση φαίνεται να έχουν οι κορυφές που αντιστοιχούν στις παραμορφώσεις του υδροξυλίου στο καρβοξύλιο (C-OH) και στο τέντωμα των ακλοξυ-ομάδων (C-O-C) [38].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γ. Παπανικολάου and Δ. Μουζάκης, “Μέθοδοι Μορφοποίησης Σύνθετων Υλικών,” *Σύνθετα Υλικά*, 2007.
- [2] Γ. Παπανικολάου, “Εισαγωγή στη Μηχανική Σύνθετων Υλικών,” *ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ & ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*.
- [3] R. R. Nagavally, “COMPOSITE MATERIALS-HISTORY , TYPES , FABRICATION TECHNIQUES , ADVANTAGES , AND APPLICATIONS,” 2016.
- [4] ΠΑΝΤΕΛΑΚΗΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ, “ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ,” *ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ & ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*.
- [5] “ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ,” *ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ & ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*.
- [6] “ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ,” *ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ & ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*.
- [7] A. M. Díez-Pascual, “Development of Graphene-Based Polymeric Nanocomposites: A Brief Overview,” *Polymers* , 2021, doi: 10.3390/polym.
- [8] A. Antonelou and A. Αντωνέλου, “Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες διδιάστατων κρυστάλλων: νανοδομές με βάση το γραφένιο και διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης,” Mar. 2019, doi: 10.12681/EADD/45594.
- [9] Y. C. Chiou, H. Y. Chou, and M. Y. Shen, “Effects of adding graphene nanoplatelets and nanocarbon aerogels to epoxy resins and their carbon fiber composites,” *Mater Des*, vol. 178, p. 107869, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.MATDES.2019.107869.
- [10] M. Rahmati and M. Mozafari, “Biological response to carbon-family nanomaterials: Interactions at the nano-bio interface,” *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 7, no. JAN, Jan. 2019, doi: 10.3389/FBIOE.2019.00004.
- [11] S. Wang and K. H. Tan, “Flexural performance of reinforced carbon nanofibers enhanced lightweight cementitious composite (CNF-LCC) beams,” *Eng Struct*, vol. 238, p. 112221, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.ENGSTRUCT.2021.112221.
- [12] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, and M. J. Lázaro, “Carbon Nanofibers,” *Nanofibers: Synthesis, Properties, and Applications*, pp. 932–941, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00178-9.
- [13] “Elsevier Reference Collection in Materials Science and Materials Engineering | ScienceDirect.”
<https://www.sciencedirect.com/referencework/9780128035818/materials-science-and-materials-engineering> (accessed Jun. 17, 2023).
- [14] J. G. Manjunatha and C. M. Hussain, “Carbon Nanomaterials-Based Sensors: Emerging Research Trends in Devices and Applications,” *Carbon*

- Nanomaterials-Based Sensors: Emerging Research Trends in Devices and Applications*, pp. 1–450, Jan. 2022, doi: 10.1016/C2020-0-04501-9.
- [15] M. Pant, R. Singh, P. Negi, K. Tiwari, and Y. Singh, “A comprehensive review on carbon nano-tube synthesis using chemical vapor deposition,” *Mater Today Proc*, vol. 46, pp. 11250–11253, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2021.02.646.
- [16] J. Xu and L. Wang, “Carbon Nanomaterials,” *Nano-inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications*, pp. 3–38, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-815053-5.00001-5.
- [17] A. A. Alexander-Bryant, W. S. Vanden Berg-Foels, and X. Wen, “Bioengineering Strategies for Designing Targeted Cancer Therapies,” *Adv Cancer Res*, vol. 118, pp. 1–59, Jan. 2013, doi: 10.1016/B978-0-12-407173-5.00002-9.
- [18] A. S. Edelstein, “Nanomaterials,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 5916–5927, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/01031-7.
- [19] U. Kilic, M. M. Sherif, and O. E. Ozbulut, “Tensile properties of graphene nanoplatelets/epoxy composites fabricated by various dispersion techniques,” *Polym Test*, vol. 76, pp. 181–191, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2019.03.028.
- [20] S. Aliyeva, R. Alosmanov, I. Buniyatzadeh, G. Eyvazova, A. Azizov, and A. Maharramov, “Functionalized graphene nanoplatelets/modified polybutadiene hybrid composite,” *Colloid Polym Sci*, vol. 297, no. 11–12, pp. 1529–1540, Dec. 2019, doi: 10.1007/S00396-019-04565-8.
- [21] S. Mypati, A. Sellathurai, M. Kontopoulou, A. Docoslis, and D. P. J. Barz, “High concentration graphene nanoplatelet dispersions in water stabilized by graphene oxide,” *Carbon N Y*, vol. 174, pp. 581–593, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.CARBON.2020.12.068.
- [22] Y. C. Chiou, H. Y. Chou, and M. Y. Shen, “Effects of adding graphene nanoplatelets and nanocarbon aerogels to epoxy resins and their carbon fiber composites,” *Mater Des*, vol. 178, p. 107869, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.MATDES.2019.107869.
- [23] B. D. Malhotra and Md. A. Ali, “Functionalized Carbon Nanomaterials for Biosensors,” *Nanomaterials for Biosensors*, pp. 75–103, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-323-44923-6.00002-9.
- [24] Z. P. Aguilar, “Types of Nanomaterials and Corresponding Methods of Synthesis,” *Nanomaterials for Medical Applications*, pp. 33–82, Jan. 2013, doi: 10.1016/B978-0-12-385089-8.00002-9.
- [25] S. Margadonna and K. Prassides, “Fullerenes,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 3379–3383, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00603-3.
- [26] Μ. Εργασία and Ε. Α. Αντωνέλου, “ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ «Παραγωγή και

- χαρακτηρισμός νανοϋλικών βασισμένων στον άνθρακα με χρήση πηγών laser», 2014.
- [27] ΣΤΥΛΙΑΝΗ ΤΣΟΤΣΟΥ, “ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟ ΥΔΡΟΞΥΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ), ΡΗΕΜΑ, ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ.”
- [28] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide,” *Carbon N Y*, vol. 64, pp. 225–229, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.CARBON.2013.07.055.
- [29] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, and C. H. Voon, “Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence,” *Procedia Eng*, vol. 184, pp. 469–477, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.PROENG.2017.04.118.
- [30] C. B. Clemons, M. W. Roberts, J. P. Wilber, G. W. Young, A. Buldum, and D. D. Quinn, “Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate,” *J Nanotechnol*, 2010, doi: 10.1155/2010/868492.
- [31] S. Perumal, R. Atchudan, and I. W. Cheong, “Recent Studies on Dispersion of Graphene–Polymer Composites,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 2375*, vol. 13, no. 14, p. 2375, Jul. 2021, doi: 10.3390/POLYM13142375.
- [32] M. Liu *et al.*, “One-step chemical exfoliation of graphite to ~100% few-layer graphene with high quality and large size at ambient temperature,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 355, pp. 181–185, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.08.146.
- [33] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/NN1006368.
- [34] A. Pareek, J. Shanthi Sraavan, and S. Venkata Mohan, “Graphene modified electrodes for bioelectricity generation in mediator-less microbial fuel cell,” *J Mater Sci*, vol. 54, no. 17, pp. 11604–11617, Sep. 2019, doi: 10.1007/S10853-019-03718-Y.
- [35] J. G. Speight, “Industrial Inorganic Chemistry,” *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers*, pp. 111–169, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-849891-0.00003-5.
- [36] H. Robles, “Sulfuric acid,” *Encyclopedia of Toxicology*, pp. 117–118, Jan. 2005, doi: 10.1016/B0-12-369400-0/00912-1.
- [37] A. Saeid and K. Chojnacka, “Sulfuric Acid,” *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, pp. 424–426, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00990-8.
- [38] “Graphene Oxide Synthesis by using Graphite, Sulphuric Acid, Potassium Permanganate and Hydrogen Peroxide via Modified Hummer’s Method - InstaNANO.” <https://instanano.com/all/nanomaterial-synthesis/carbon/graphene-oxide-1/> (accessed Jun. 17, 2023).

- [39] C. B. Spainhour, "Phosphoric Acid," *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, pp. 916–919, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00904-0.
- [40] S. E. Gad and R. Barbare, "Phosphoric acid," *Encyclopedia of Toxicology*, pp. 414–415, Jan. 2005, doi: 10.1016/B0-12-369400-0/00761-4.
- [41] "Potassium Permanganate - an overview | ScienceDirect Topics." <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/potassium-permanganate> (accessed Jun. 17, 2023).
- [42] M. J. Yoo and H. B. Park, "Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method," *Carbon N Y*, vol. 141, pp. 515–522, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.CARBON.2018.10.009.
- [43] M. Abdollahi and S. Nikfar, "Hydrochloric Acid," *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, pp. 960–963, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00735-1.
- [44] T. J. Eicher, "Toxic Encephalopathies I: Cortical and Mixed Encephalopathies," *Clinical Neurotoxicology: Syndromes, Substances, Environments, Expert Consult - Online and Print*, pp. 69–87, Jun. 2009, doi: 10.1016/B978-032305260-3.50013-7.
- [45] F. Farivar *et al.*, "Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against 'Fake graphene' materials," *Carbon N Y*, vol. 179, pp. 505–513, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.CARBON.2021.04.064.
- [46] A. Alkhrouzaam, H. Qiblawey, M. Khraisheh, M. Atieh, and M. Al-Ghouti, "Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method," *Ceram Int*, vol. 46, no. 15, pp. 23997–24007, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.06.177.
- [47] F. Farivar, P. L. Yap, R. U. Karunakaran, and D. Losic, "Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters," *C 2021, Vol. 7, Page 41*, vol. 7, no. 2, p. 41, Apr. 2021, doi: 10.3390/C7020041.