



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Παρασκευή μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου και μελέτη της
διαχωριστικής τους ικανότητας**



ΓΕΩΡΓΙΟΣ Γ. ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ

Εξεταστική επιτροπή:

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Χανιά, Ιούλιος 2015

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Κεφάλαιο 1 Γραφένιο.....	5
1.1 Εισαγωγή στον άνθρακα.....	5
1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	5
1.3 Γραφένιο.....	7
1.4 Σύνθεση του γραφενίου.....	9
1.5 Οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου.....	13
1.6 Ιδιότητες του γραφενίου.....	14
1.7 Εφαρμογές του γραφενίου.....	15
Κεφάλαιο 2 Μεμβράνες.....	17
2.1 Εισαγωγή στις μεμβράνες.....	17
2.2 Κύρια χαρακτηριστικά της διήθησης μεμβρανών.....	19
2.3 Μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου.....	20
Κεφάλαιο 3 Πειραματικό μέρος.....	29
3.1 Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου.....	29
3.2 Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.....	36
3.3 Παρασκευή των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου.....	38
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	42
4.1 Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.....	42
4.2 Παρασκευή φίλτρων οξειδίου του γραφενίου και δοκιμές διαπερατότητάς τους.....	52
Συμπεράσματα.....	60
Παραπομπές.....	62

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το ακαδημαϊκό εξάμηνο 2015-2015.

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη ο οποίος πέρα από την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια του, όποτε τον χρειάστηκα ήταν πάντα δίπλα μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές της εξεταστικής επιτροπής, τους κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και Ευάγγελο Γιδαράκο, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα κ. Κατερίνα Δρόσου για όλη την καθοδήγηση όσον αφορά την πρώτη μου επαφή και τριβή με το εργαστήριο.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Κωνσταντίνα Τυροβολά για τη βοήθειά της καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής.

Ευχαριστώ επίσης την οικογένειά μου για την ψυχολογική και οικονομική υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ και την Μαρίνα για την ψυχολογική υποστήριξη και την υπομονή της.

Περίληψη

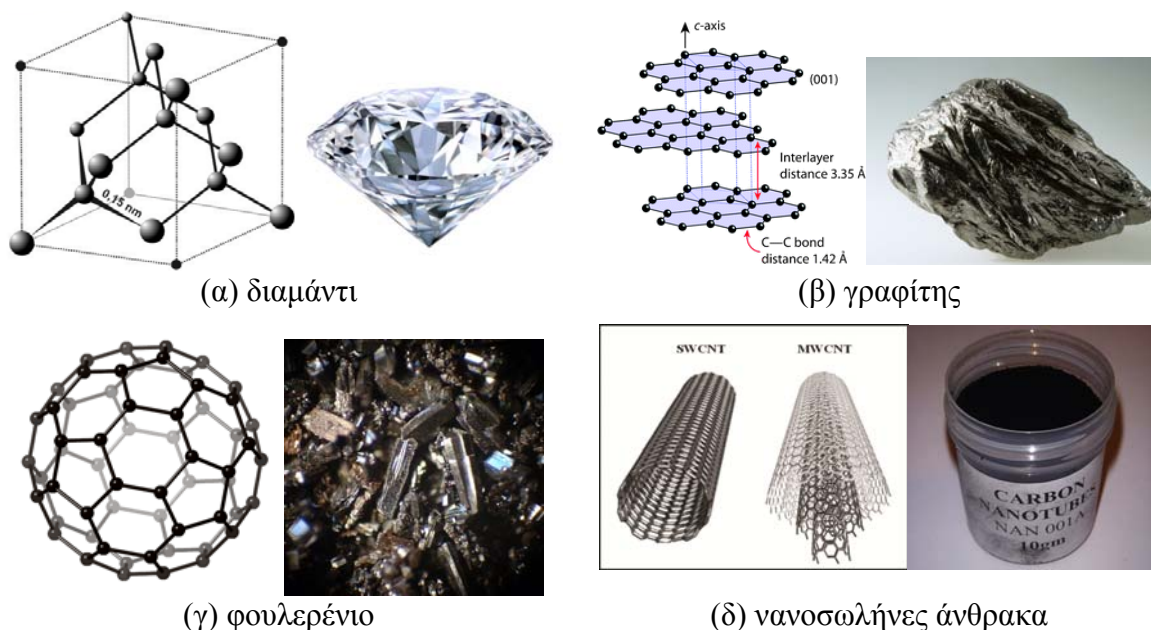
Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την παρασκευή μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου και τη μελέτη της διαχωριστικής τους ικανότητας. Πιο ειδικά, ο στόχος ήταν αφενός να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη και παρασκευής του οξειδίου του γραφενίου, καθώς και να παρασκευαστούν φίλτρα διήθησης αποτελούμενα από οξείδιο του γραφενίου και να μελετηθεί η διαχωριστική τους ικανότητα χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ένωση τη χρωστική orange II.

Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα οξειδίου του γραφίτη με οξείδωσή τους με υπερμαγγανικό κάλλιο. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στο λεπτομερή έλεγχο των πειραματικών συνθηκών οξείδωσης, καθώς αυτές επηρεάζουν αποφασιστικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου με απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων.

Στο επόμενο στάδιο της παρούσας εργασίας, παρασκευάστηκαν φίλτρα οξειδίου του γραφενίου με διήθηση υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου υπό ελαττωμένη πίεση, χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα φίλτρα αποτελούμενα από ίνες γυαλιού, καθώς και κεραμικά φίλτρα αποτελούμενα από οξείδιο του αργιλίου. Παρασκευάστηκαν διάφορα φίλτρα αποτελούμενα από διαφορετικά δείγματα οξειδίου του γραφενίου, καθώς και με διαφορετικές μάζες.

Τέλος, τα φίλτρα οξειδίου του γραφενίου που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως προς τη διαχωριστική τους ικανότητα χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ένωση τη χρωστική orange II. Η μελέτη της διαχωριστικής ικανότητας των φίλτρων έγινε σε συσκευή διήθησης υπό ελαττωμένη πίεση. Έγιναν πολλές και διαφορετικές δοκιμές και βρέθηκε ότι η διαχωριστική ικανότητα των φίλτρων εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό τόσο από τη μάζα του φίλτρου όσο και από το βαθμό οξείδωσης του οξειδίου του γραφενίου. Σε κάποιες περιπτώσεις φίλτρων επιτεύχθηκε πολύ υψηλό ποσοστό αποχρωματισμού της χρωστικής, το οποίο υπερέβαινε το 95%. Βρέθηκε επίσης ότι η διαχωριστική ικανότητα των φίλτρων εμφανίζει εξαιρετική επαναληψιμότητα. Συνολικά, εξήχθησαν κάποια πρώτα πολύ σημαντικά συμπεράσματα σε ότι αφορά την παρασκευή των φίλτρων αυτών. Τα πρώτα αυτά αποτελέσματα είναι αρκετά υποσχόμενα και χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).



Σχήμα 1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: (α) διαμάντι, (β) γραφίτης, (γ) φουλερένιο και (δ) νανοσωλήνες άνθρακα.

Στο διαμάντι κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται τετραεδρικά (sp^3 υβριδισμός) με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα. Στον κρύσταλλο του διαμαντιού η μετακίνηση ενός επιπέδου ατόμων σε σχέση με ένα άλλο επίπεδο απαιτεί τη διάσπαση πολλών ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Για αυτό το λόγο το διαμάντι είναι μια από τις σκληρότερες ουσίες οι οποίες υπάρχουν (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).

Ο γραφίτης είναι ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα και απαντά σε πάρα πολλές περιοχές του κόσμου. Το όνομά του προέρχεται από το αρχαίο ελληνικό «γράφειν». Είναι μια μαύρη ουσία η οποία έχει πολυστρωματική δομή. Κάθε στρώμα αποτελείται από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με τρία άλλα (sp^2 υβριδισμός) άτομα άνθρακα δημιουργώντας μία εξαγωνική δομή. Τα στρώματα άνθρακα στον γραφίτη συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δυνάμεων van der Waals. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σχετικά ασθενείς, τα στρώματα στον γραφίτη ολισθαίνουν εύκολα μεταξύ τους. Ως συνέπεια, ο γραφίτης εμφανίζεται μαλακός και σχίζεται σε πολύ εύκολα σε φύλλα. Ο γραφίτης σε αντίθεση με το διαμάντι, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).

Παρά το ότι χημικά είναι όμοιος σε σύσταση με το διαμάντι, οι διαφορές τους είναι αξιοσημείωτες και οφείλονται στην διαφορετική διάταξη των ατόμων του άνθρακα. Εκτός από την σκληρότητα, ο γραφίτης είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, αδιαφανής, και

χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε λιπαντικά (π.χ. γραφιτούχος βαλβολίνη, η οποία περιορίζει τους θορύβους σε συστήματα μετάδοσης οχημάτων). Χρησιμοποιείται επίσης υπό μορφή παχέων πλακών, στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, ως επιβραδυντής νετρονίων. Είναι, επίσης, το βασικό συστατικό για την κατασκευή των κοινών μολυβιών. Σημαντικές χρήσεις του είναι, επίσης, η κατασκευή ηλεκτροδίων (η ηλεκτρόλυση αλουμινίου για την παρασκευή αργιλίου πραγματοποιείται με ηλεκτρόδια από γραφίτη), στην βιομηχανία χάλυβα και ορειχάλκου, στην κατασκευή μπαταριών (οι κοινές μπαταρίες έχουν ηλεκτρόδιο ανόδου από γραφίτη) και στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών.

Τα φουλερένια είναι μια ακόμα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, η οποία ανακαλύφθηκε το 1985 από τους Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto και Richard E. Smalley (Kroto et al., 1985). Οι επιστήμονες αυτοί τιμήθηκαν για την ανακάλυψή τους το 1996 με το βραβείο Nobel Χημείας (<http://www.nobelprize.org>). Το φουλερένιο αποτελείται από ένα "σφαιρικό" συγκρότημα εξήντα ατόμων άνθρακα, το οποίο είναι κενό στο εσωτερικό του. Το μόριο υποδηλώνεται από το συμβολισμό C_{60} . Κάθε μόριο αποτελείται από άτομα άνθρακα τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους σχηματίζοντας εξάγωνα και πεντάγωνα όπως οι μπάλες ποδοσφαίρου.

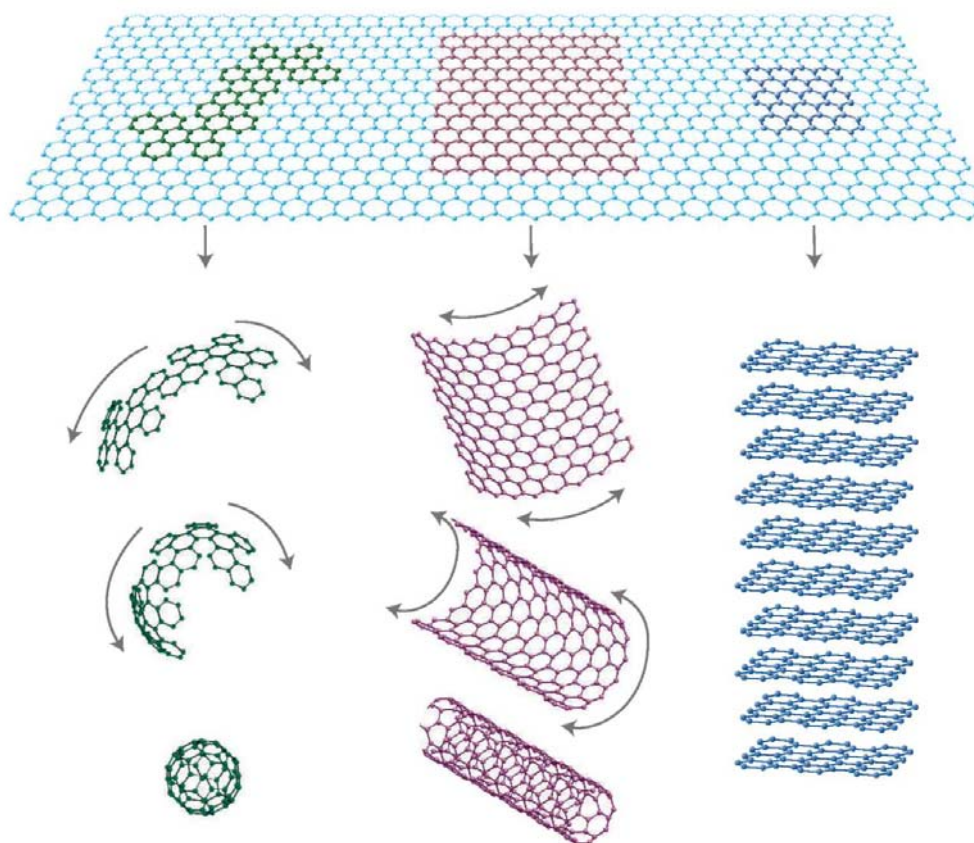
Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μια άλλη αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία, οι οποίες ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iijima (Iijima 1991). Είναι ουσιαστικά ένα μονοδιάστατο υλικό όπου ο λόγος της διαμέτρου προς το μήκος τους μπορεί να είναι μεγαλύτερο του 1000. Αυτά τα κυλινδρικά μόρια διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες (μηχανική αντοχή, αγωγοί ή ημιαγωγοί ανάλογα με την διαμόρφωση της κρυσταλλικής τους δομής) που τα καθιστούν χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές στον τομέα της νανοτεχνολογίας, των ηλεκτρονικών, της οπτικής καθώς και σε άλλους τομείς της επιστήμης των υλικών.

1.3 Γραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό, το οποίο αποτελείται από ένα πλέγμα ατόμων άνθρακα, τα οποία έχουν υβριδισμό sp^2 και διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από συμπυκνωμένους εξαμελής δακτυλίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Το γραφένιο απομονώθηκε για πρώτη φορά το 2004 από τους Geim και Novoselov (Novoselov et al., 2004), οι οποίοι τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Φυσικής το 2010 (<http://www.nobelprize.org>). Αρχικά, η απομόνωση του γραφενίου έγινε με μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Novoselov et al., 2004). Πλέον, έχει βρεθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός μεθόδων παρασκευής ή/και απομόνωσης του γραφενίου με τη χρήση διαφόρων τεχνικών (Huang et al., 2012; Singh et al. 2011). Το γραφένιο

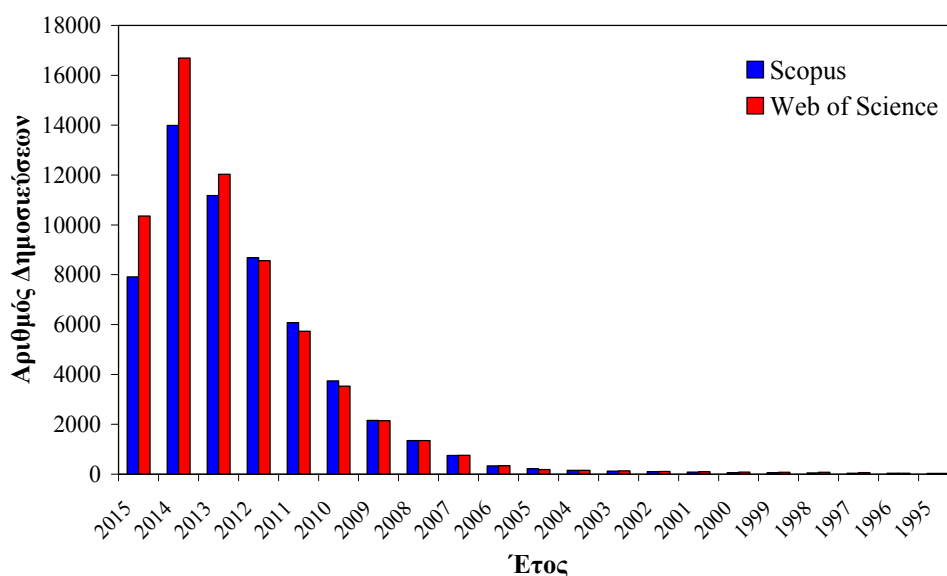
παρουσιάζει αξιοσημείωτες μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας και εκτιμάται ότι ενδεχομένως θα μπορέσει να βρει πρακτικές εφαρμογές σε διάφορες κατηγορίες υλικών (Ferrari et al., 2015).

Στο γραφένιο, τα $2s$ ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά σχηματίζοντας τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών σ δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα ηλεκτρόνια στα $2p_z$ τροχιακά σχηματίζουν π ομοιοπολικούς δεσμούς και το ‘ηλεκτρονιακό νέφος’ κατανέμεται στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα με τον πυρήνα των ατόμων του άνθρακα και για αυτό το λόγο χαρακτηρίζονται ως απεντοπισμένα (delocalized), και είναι υπεύθυνα για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου (Geim and Novoselov, 2007).



Σχήμα 1.3 Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό αποτελούμενο από εξαμελής συμπυκνωμένους δακτυλίους ατόμων άνθρακα, από το οποίο προέρχονται τα σφαιρικά φουλαρένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, καθώς η τρισδιάστατη δομή του γραφίτη (Geim and Novoselov, 2007).

Την τελευταία δεκαετία παρατηρείται ένα εξαιρετικά έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για το γραφένιο καθώς και για άλλα δισδιάστατα υλικά, γεγονός το οποίο προκαλεί ολοένα και αυξανόμενο αριθμό δημοσιεύσεων, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1.4.



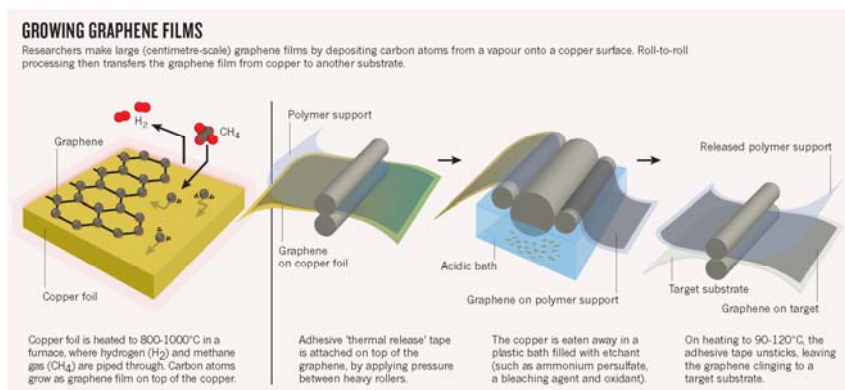
Σχήμα 1.4 Αριθμός δημοσιεύσεων οι οποίες περιέχουν το λήμμα «γραφένιο (graphene)» τα τελευταία 20 χρόνια. Πηγές: Scopus και Web of Science.

1.4 Σύνθεση του γραφενίου

Την τελευταία δεκαετία έχουν γίνει πάρα πολύ μεγάλες προσπάθειες για την ανάπτυξη διαφόρων συνθετικών μεθόδων παρασκευής του γραφενίου και των παραγώγων του (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011). Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες γενικές κατηγορίες: (1) σε μεθόδους οι οποίες ξεκινούν από πρόδρομες ενώσεις (στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται συχνά ως τεχνικές σύνθεσης από τη βάση προς στην κορυφή «bottom-up») και (2) σύνθεση από υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου (συχνά αναφέρονται ως «top-down») (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011).

Η πρώτη γενική κατηγορία μεθόδων (τεχνικές bottom-up) βασίζεται στην παραγωγή του γραφενίου από κατάλληλα σχεδιασμένες πρόδρομες ενώσεις οι οποίες αντιδρούν χημικά μεταξύ τους προς σχηματισμό των ομοιοπολικά συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα τα οποία αποτελούν το διδιάστατο πλέγμα του γραφενίου (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011). Η πιο διαδεδομένη και αποτελεσματική τεχνική η οποία ανήκει στην κατηγορία αυτή, η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρο στην παρασκευή του γραφενίου, είναι η χημική εναπόθεση από την αέρια φάση (chemical vapour deposition, CVD). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις μεθάνιο και υδρογόνο, τα οποία διαβιβάζονται σε κατάλληλες συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία και καθορισμένη πίεση) σε σωλήνες οι οποίοι περιέχουν φύλλα διαφόρων

μετάλλων, συνήθως χαλκού, καθώς επίσης και ρουθηνίου και νικελίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό γραφενίου στην επιφάνεια του μετάλλου. Στη συνέχεια το φύλλο του μετάλλου απομακρύνεται με διαλυτοποίηση σε κατάλληλα διαλύματα οξέος (συνήθως νιτρικού οξέος) και έτσι προκύπτουν ελεύθερα φύλλα γραφενίου. Η διεργασία αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5.



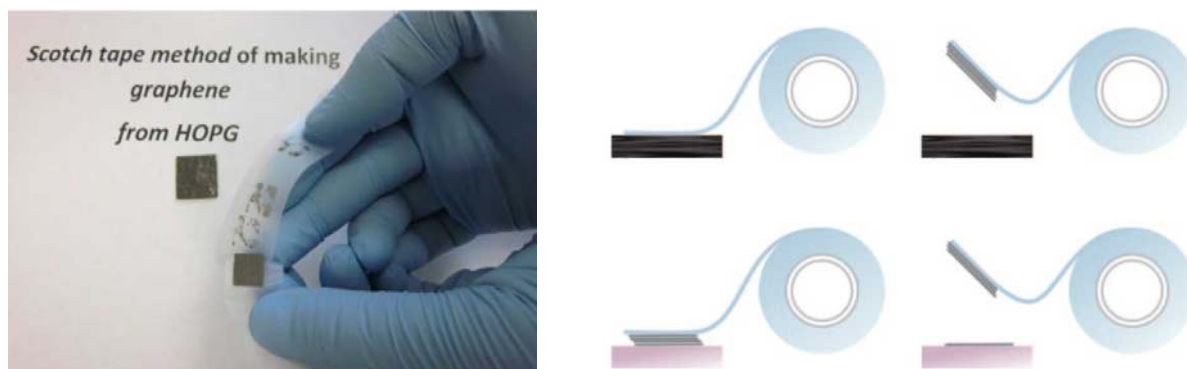
Σχήμα 1.5 Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής γραφενίου με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης από την αέρια φάση (chemical vapor deposition, CVD) (Bae et al. 2010).

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή έχουν παρασκευαστεί φύλλα γραφενίου πάρα πολύς καλής ποιότητας και σε σχετικά μεγάλα μεγέθη, της τάξης των μερικών εκατοστών (Li et al., 2009, Bae et al. 2010). Εκτός από την τεχνική CVD, για την παρασκευή φύλλων γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες αντίστοιχες τεχνικές, όπως η σύνθεση ξεκινώντας με πρώτη ύλη το καρβίδιο του πυριτίου (silicon carbide, SiC), καθώς επίσης και η σύνθεση από κατάλληλες οργανικές πρόδρομες ενώσεις (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011, Chen et al, 2012).

Στην κατηγορία των τεχνικών σύνθεσης οι οποίες χρησιμοποιούν ως πρώτες ύλες υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου (τεχνικές top-down), η παρασκευή του γραφενίου γίνεται μέσω απολέπισης (exfoliation) του γραφίτη (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011). Στη γενική αυτή κατηγορία ανήκουν διάφορες επιμέρους τεχνικές, όπως η μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) με τη χρήση κολλητικής ταινίας (scotch tape method) (Novoselov et al., 2004), η άλεση του γραφίτη με ανοξείδωτες σφαίρες (ball-milling) (León et al. 2011), καθώς και η απολέπιση του γραφίτη προς γραφένιο στην υγρή φάση (liquid-phase exfoliation) (Ciesielski and Samori, 2014, Hernandez et al. 2008).

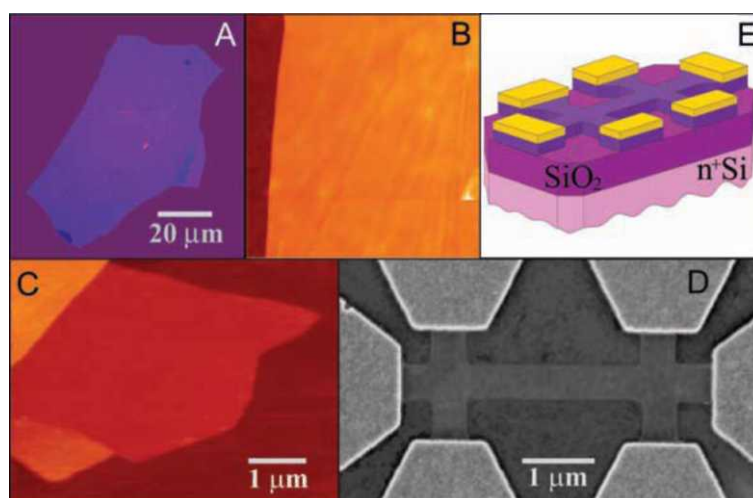
Όπως αναφέρθηκε ήδη, η απομόνωση του γραφενίου με μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (scotch tape method) ήταν η πρώτη μέθοδος απομόνωσης του γραφενίου η οποία εφαρμόστηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov (Novoselov et al., 2004). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, τα φύλλα γραφενίου παρασκευάστηκαν με μηχανική απολέπιση (επαναλαμβανόμενο «ξεφλούδισμα» (peeling))

συνθετικού δείγματος γραφίτη (highly oriented pyrolytic graphite) με τη χρήση κολλητικής ταινίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.



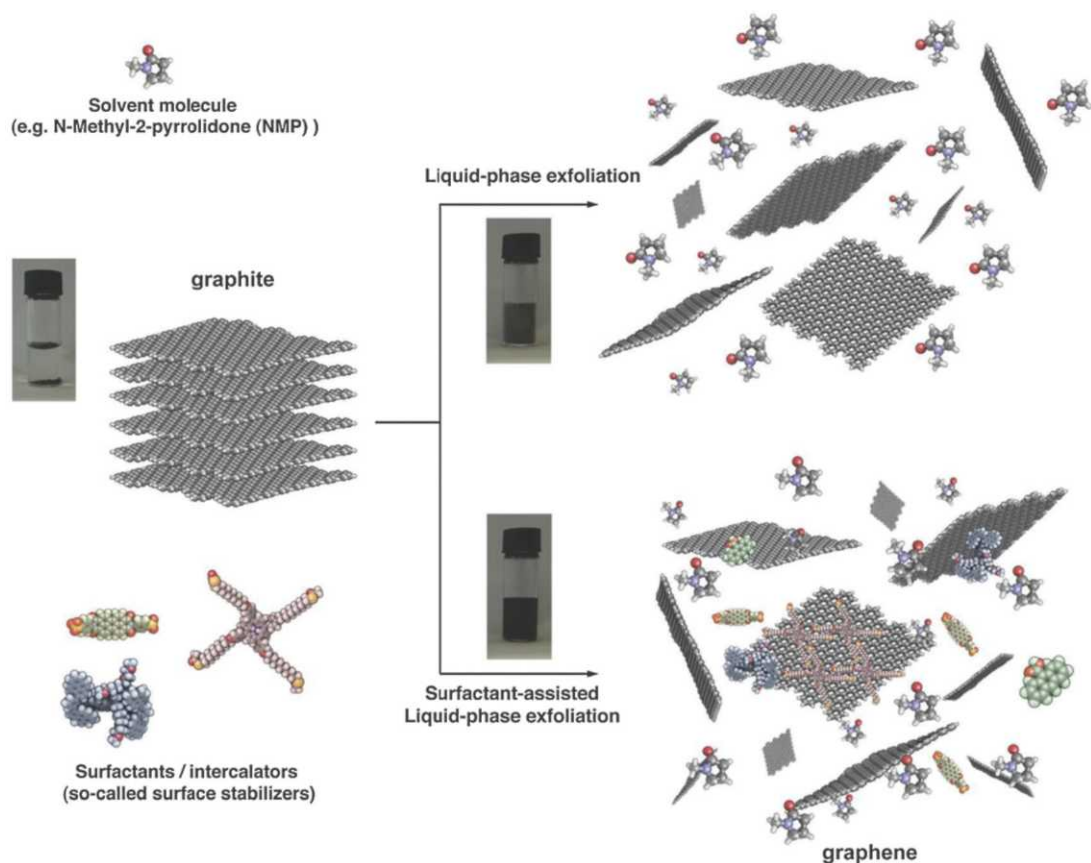
Σχήμα 1.6 Μηχανική απολέπιση του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Novoselov et al., 2004, Singh et al. 2011, Novoselov, 2011).

Παρά τη φαινομενική απλότητα της μεθόδου, η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε με ιδιαίτερη επιτυχία για την παρασκευή φύλλων γραφενίου με μέγεθος μέχρι 10 μm . Τα φύλλα αυτά του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή μικρο-διατάξεων (micro-devices) για τη μελέτη της αγωγιμότητας του γραφενίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7 (Novoselov et al., 2004).



Σχήμα 1.7 Εικόνες φύλλων γραφενίου καθώς και μικρο-διατάξεων για τη μελέτη της αγωγιμότητας του γραφενίου (Novoselov et al., 2004).

Επιπλέον, ο γραφίτης μπορεί να υποστεί απολέπιση στην υγρή φάση (liquid-phase exfoliation) με τη χρήση κατάλληλων διαλυτών ή/και επιφανειοδραστικών ουσιών υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 (Ciesielski and Samori, 2014).



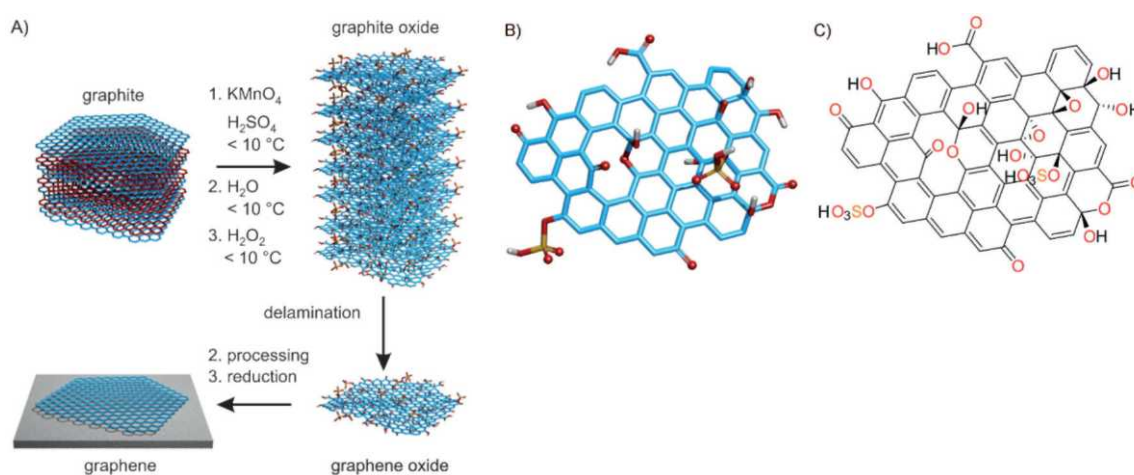
Σχήμα 1.8 Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας απολέπισης του γραφίτη προς γραφένιο στην υγρή φάση σε κατάλληλους οργανικούς διαλύτες ή παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών (Ciesielski and Samori, 2014).

Η απολέπιση στην υγρή φάση συνήθως περιλαμβάνει τρία βασικά βήματα: (1) διασπορά του γραφίτη σε ένα κατάλληλο διαλύτη, (2) απολέπιση υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων και (3) καθαρισμό (Ciesielski and Samori, 2014). Τα φύλλα του γραφενίου μπορούν να παραχθούν με απολέπιση χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών σε κατάλληλους οργανικούς διαλύτες υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων. Οι διαλύτες οι οποίοι είναι κατάλληλοι για να σχηματίσουν σταθερά αιωρήματα είναι εκείνοι οι οποίοι μειώνουν την διεπιφανειακή τάση (interfacial tension) μεταξύ του διαλύτη και των φύλλων του γραφενίου. Τέτοιοι διαλύτες έχει βρεθεί ότι είναι διάφοροι οργανικοί διαλύτες, όπως η N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), το N,N-dimethylformamide (DMF), και το ortho-dichlorobenzene (o-DCB) (Ciesielski and Samori, 2014, Hernandez et al. 2008). Η ακτινοβολία υπερήχων προκαλεί την εμφάνιση διατμητικών δυνάμεων (shear forces) οι οποίες συνεισφέρουν στο να υπερνικηθούν οι δεσμοί τύπου van der Waals οι οποίοι συγκρατούν ενωμένες τις στοιβάδες του γραφενίου στη δομή του γραφίτη. Με αυτό τον τρόπο καταστρέφεται η τρισδιάστατη δομή του γραφίτη και ελευθερώνονται τα φύλλα του γραφενίου στο διάλυμα, τα οποία σταθεροποιούνται από τον οργανικό διαλύτη, σχηματίζοντας έτσι σταθερά κolloειδή αιωρήματα (Ciesielski and Samori,

2014, Hernandez et al. 2008). Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική και έχει εφαρμοστεί με μεγάλη επιτυχία στην παρασκευή σταθερών αιωρημάτων γραφενίου στους παραπάνω ουρανικούς διαλύτες (Ciesielski and Samori, 2014, Hernandez et al. 2008).

1.5 Οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide) προκύπτει με οξείδωση του γραφίτη από ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως το υπερμαγγανικό κάλλιο, KMnO_4 , και το χλωρικό κάλιο, KClO_3 , σε διάλυμα ισχυρού οξέος, συνήθως θεικού οξέος, φωσφορικού οξέος, ή νιτρικού οξέος, ή σε μίγματα αυτών (Eigler and Hirsch, 2014, Dreyer et al., 2010). Κατά την οξείδωση του γραφίτη σχηματίζονται διάφορες οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες, όπως υδροξύλια, εποξείδια, καρβονύλια και καρβοξύλια, οι οποίες συνδέονται στις δύο πλευρές των δισδιάστατων πλεγμάτων του γραφενίου τα οποία αποτελούν το γραφίτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9. Το οξείδιο του γραφίτη διατηρεί την τρισδιάστατη δομή του γραφίτη, αλλά η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το γραφίτη λόγω της παρεμβολής των ατόμων οξυγόνου μεταξύ των επιπέδων. Τα οξειδωμένα πλέγματα του γραφενίου συγκρατούνται μεταξύ τους κυρίως με δεσμούς υδρογόνου, αλλά και με άλλου είδους διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals. Το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide) προκύπτει με αποκόλληση των οξειδωμένων πλεγμάτων του οξειδίου του γραφίτη, η οποία συνήθως γίνεται υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων τόσο σε υδατικά όσο και σε οργανικά διαλύματα (Eigler and Hirsch, 2014, Dreyer et al., 2010).



Σχήμα 1.9 (Α): Σύνθεση οξειδίου του γραφίτη με οξείδωση του γραφίτη, ακολουθούμενη από αποκόλληση των στοιβάδων προς σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Το γραφένιο σχηματίζεται κατόπιν αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων. (Β) και (C): Δομή του οξειδίου του γραφενίου (Eigler and Hirsch, 2014).

Λόγω της παρουσίας των διαφόρων οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, το οξείδιο του γραφενίου είναι αρκετά υδρόφιλο και μπορεί εύκολα να σχηματίσει κολλοειδή αιωρήματα στο νερό τα οποία είναι πάρα πολύ σταθερά για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα. Αξίζει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το οξείδιο του γραφενίου δεν έχει σταθερή και καθορισμένη δομή. Κατά συνέπεια η δομή του δεν είναι επακριβώς γνωστή. Έχει βρεθεί ότι η δομή του εξαρτάται σε τεράστιο βαθμό από τις ακριβείς συνθήκες παρασκευής του, δηλαδή τη φύση του οξειδωτικού αντιδραστηρίου και τις συνθήκες της αντίδρασης. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται εντατική έρευνα για την εύρεση του ακριβούς μηχανισμού οξείδωσης του γραφίτη προς οξείδιο του γραφίτη, καθώς και για την επίδραση των διαφόρων συνθηκών της αντίδρασης στη δομή του παραγόμενου προϊόντος. Το όλο θέμα εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και επί του παρόντος βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση (Eigler and Hirsch, 2014, Dimiev and Tour, 2014).

Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί προς γραφένιο με τη χρήση διαφόρων τεχνικών. Η απλούστερη μέθοδος είναι η θερμική αναγωγή, η οποία όμως απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες και προκαλεί θραύση του ανθρακικού σκελετού του παραγόμενου προϊόντος. Εναλλακτικά, έχει βρεθεί ένας μεγάλος αριθμός χημικών αντιδραστηρίων τα οποία έχουν εφαρμοστεί με ιδιαίτερη επιτυχία στην αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου προς γραφένιο (Chua and Pumera, 2014, Eigler and Hirsch, 2014, Singh et al. 2011, Dreyer et al., 2010).

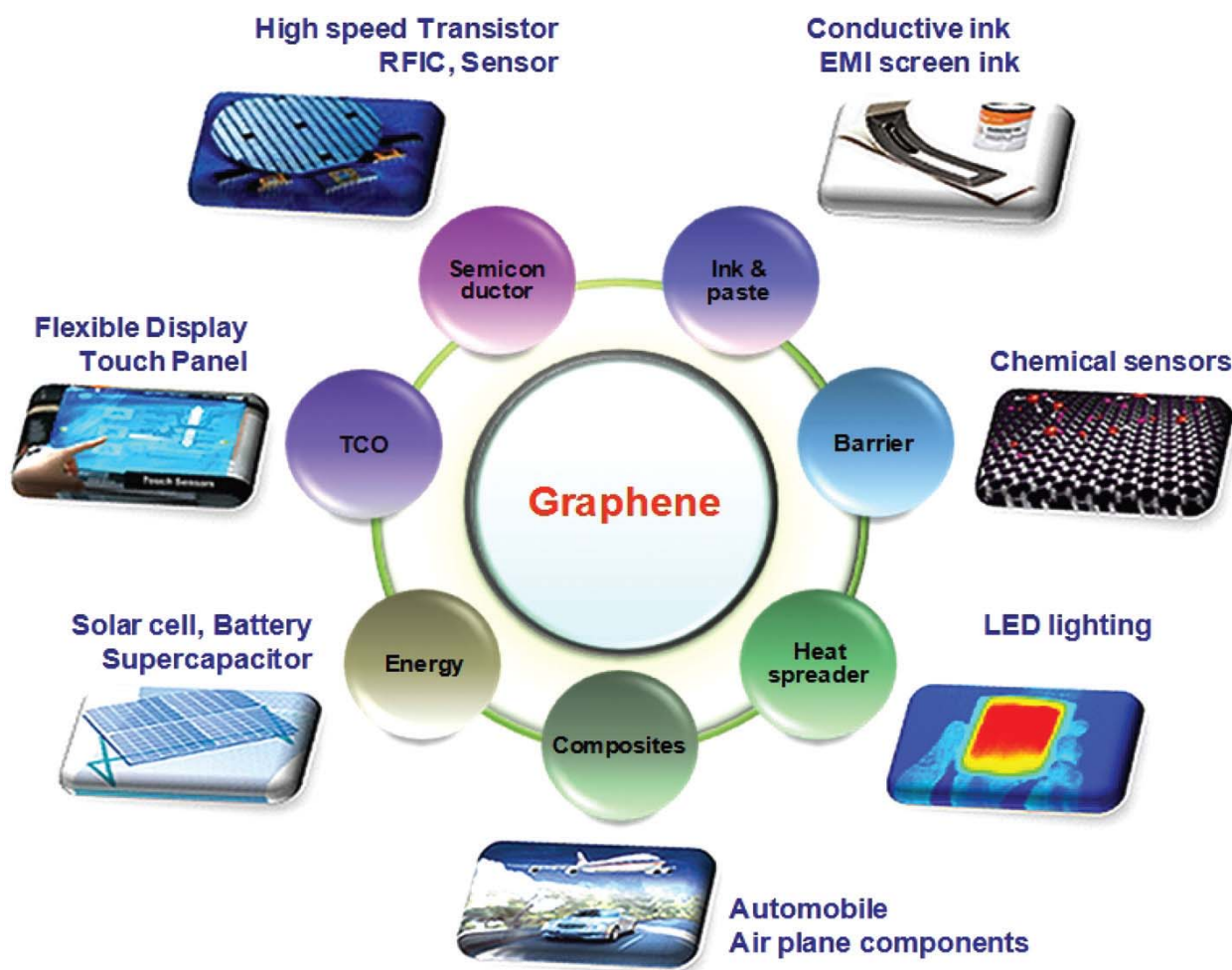
1.6 Ιδιότητες του γραφενίου

Το γραφένιο παρουσιάζει μια σειρά από αξιοσημείωτες και μοναδικές ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν ως το πλέον σημαντικό υλικό το οποίο έχει ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια. Το γραφένιο παρουσιάζει, μεταξύ άλλων, εξαιρετικά μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Αξίζει να σημειωθεί σε ότι αφορά την ηλεκτρική του αγωγιμότητα ότι τα ηλεκτρόνια είναι σε θέση να διατρέξουν το γραφένιο ευκολότερα απ' ότι ακόμη και το χαλκό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του φύλλου του γραφενίου σαν να μην φέρουν καμία μάζα, με ταχύτητα η οποία είναι όσο περίπου το ένα εκατοστό της ταχύτητας του φωτός. Το γραφένιο παρουσιάζει επίσης εξαιρετικά μεγάλη μηχανική αντοχή, όντας το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ δοκιμαστεί σε μικροκλίμακα. Έχει βρεθεί ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Επίσης, το γραφένιο αποτελεί ένα σχεδόν διαφανές υλικό το οποίο απορροφά περίπου το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μήκων κύματος, από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Επιπλέον, το γραφένιο έχει εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια. Επιπρόσθετα, τόσο το γραφένιο όσο και τα παράγωγά του έχουν μια εξαιρετικά πλούσια χημεία,

η οποία επιτρέπει την εισαγωγή διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων στα φύλλα του γραφενίου, καθιστώντας έτσι δυνατή τη σύνθεση ενός πάρα πολύ μεγάλου αριθμού παραγώγων του, τόσο με ανόργανα όσο και με οργανικά μόρια (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011).

1.7 Εφαρμογές του γραφενίου

Όλες οι παραπάνω εξαιρετικές και αξιοσημείωτες ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό με πολλές και ποικίλες δυνητικές εφαρμογές, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 1.10 (Ferrari et al., 2015).



Σχήμα 1.10 Δυνητικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του (Ferrari et al., 2015).

Με βάση τα παραπάνω, το γραφένιο και τα υλικά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταξύ άλλων, σε διάφορες ηλεκτρονικές και οπτικές διατάξεις, σε αισθητήρες για την ανίχνευση διαφόρων χημικών ουσιών, σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις, ως υλικά για την μετατροπή και την αποθήκευση ενέργειας, ως πρόσθετα υλικά σε πολυμερή και κεραμικά, καθώς και σε διάφορες βιο-ιατρικές εφαρμογές (Ferrari et al., 2015).

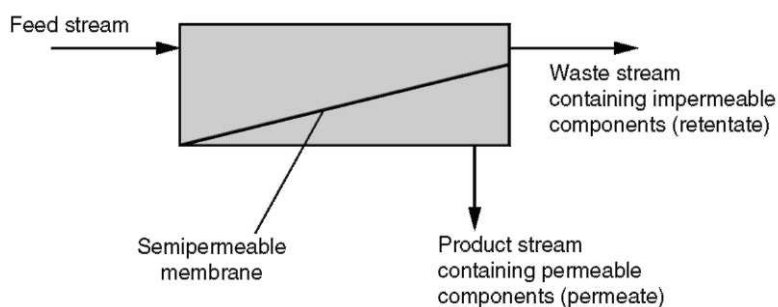
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και οι δυνητικές περιβαλλοντικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του. Μεταξύ αυτών, εξέχουσα θέση κατέχουν οι εξής δύο: (1) η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό και τα υγρά απόβλητα (Shen et al., 2015, Yu et al., 2015) και (2) η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του ως υλικά για την κατασκευή μεμβρανών διήθησης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Goh and Ismail, 2015, Mahmoud et al., 2015, Hegab and Zou, 2015, Huang et al., 2014). Η δεύτερη αυτή εφαρμογή, η οποία αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα αναλυθεί περαιτέρω στο Κεφάλαιο 2.

Κεφάλαιο 2 Μεμβράνες

2.1 Εισαγωγή στις μεμβράνες

Οι τεχνικές διαχωρισμού με τη χρήση μεμβρανών, χρησιμοποιώντας είτε ανόργανες είτε οργανικές πολυμερείς μεμβράνες, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, είτε για το διαχωρισμό αερίων συστατικών, είτε για το διαχωρισμό αιωρούμενων, κολλοειδών ή διαλυμένων συστατικών από υγρά διαλύματα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν οι τεχνολογίες διαχωρισμού μεμβρανών, όπως η μικροδιήθηση (microfiltration, MF), η υπερδιήθηση (ultrafiltration, UF), η νανοδιήθηση (nanofiltration, NF) και η αντίστροφη ώσμωση (reverse osmosis, RO), οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί με ιδιαίτερη επιτυχία για την εξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Crittenden et al. 2012; Tchobanoglous et al. 2014)

Οι διεργασίες μεμβρανών είναι σύγχρονες φυσικοχημικές τεχνικές διαχωρισμού οι οποίες χρησιμοποιούν τις διαφορές στη διαπερατότητα των συστατικών του νερού ως μηχανισμό διαχωρισμού. Κατά την επεξεργασία νερού ή υγρών αποβλήτων με μεμβράνες, το υδατικό διάλυμα αντλείται και οδηγείται προς την επιφάνεια της ημιπερατής μεμβράνης με πίεση, με αποτέλεσμα την παραγωγή δύο ρευμάτων, συγκεκριμένα του ρεύματος το οποίο περιέχει τα συστατικά τα οποία διέρχονται από τη μεμβράνη, το οποίο καλείται διήθημα (permeate), καθώς επίσης και το ρεύμα το οποίο περιέχει τα συστατικά τα οποία δεν διέρχονται από τους πόρους της μεμβράνης, το οποίο καλείται συμπύκνωμα (retentate) (Σχήμα 2.1).



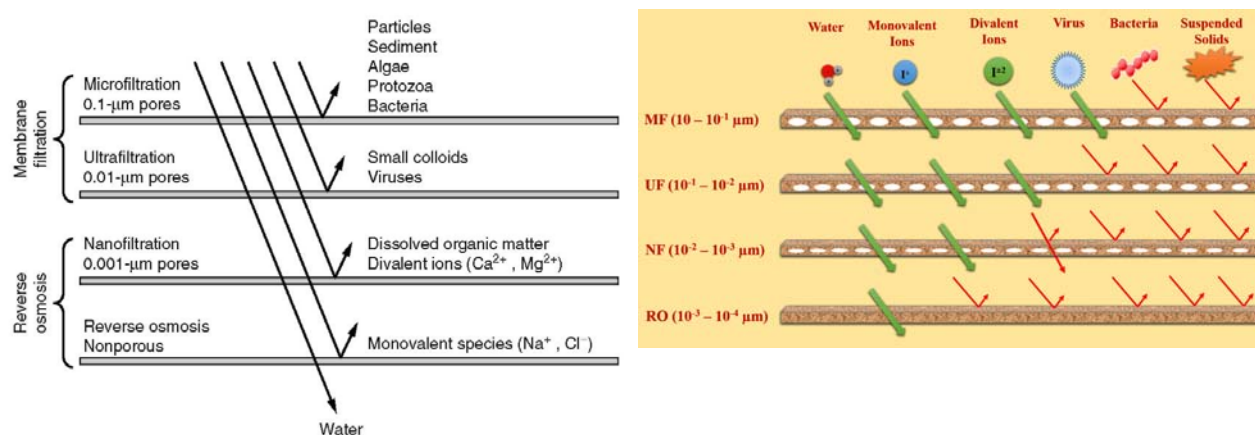
Σχήμα 2.1 Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας διαχωρισμού μέσω ημιπερατής μεμβράνης (Crittenden et al., 2012).

Η εφαρμογή της τεχνολογίας των μεμβρανών στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι μια σχετικά νέα τεχνολογία αλλά πολλά υποσχόμενη και κερδίζει συνεχώς έδαφος έναντι άλλων διεργασιών. Βασικό μειονέκτημα της τεχνικής είναι το σχετικά υψηλό κόστος καθώς και η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας λόγω της αυξημένης πίεσης η οποία

απαιτείται για την επίτευξη του διαχωρισμού. Ωστόσο, η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα αποδοτική ως προς την απομάκρυνση αιωρούμενων αλλά και διαλυτών συστατικών του νερού.

Συνήθως η μεμβράνη αποτελείται από ένα συνθετικό υλικό με πάχος μικρότερο από 1 mm και είναι ημιπερατή, το οποίο σημαίνει ότι είναι διαπερατή σε ορισμένα συστατικά τα οποία περιέχονται στο ρεύμα τροφοδοσίας, ενώ είναι μη διαπερατή σε άλλα. Κατά τη λειτουργία της μεμβράνης, τα διαπερατά συστατικά διέρχονται μέσω της μεμβράνης ενώ τα μη διαπερατά συστατικά κατακρατούνται από την πλευρά τροφοδοσίας. Ως αποτέλεσμα, η ροή του προϊόντος (δηλαδή του διηθήματος) είναι σχετικά ελεύθερη από αδιαπέραστα συστατικά και η ροή των αποβλήτων (δηλαδή του συμπυκνώματος) περιέχει αυξημένες συγκεντρώσεις από τα αδιαπέραστα συστατικά.

Γενικά χρησιμοποιούνται τέσσερις τύποι μεμβρανών υπό πίεση για την επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων, συγκεκριμένα οι μεμβράνες μικροδιήθησης (microfiltration, MF), υπερδιήθησης (ultrafiltration UF), νανοδιήθησης (nanofiltration NF) και αντίστροφης ώσμωσης (reverse osmosis, RO). Η διάκριση των μεμβρανών στις παραπάνω κατηγορίες γίνεται με βάση το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 2.2.

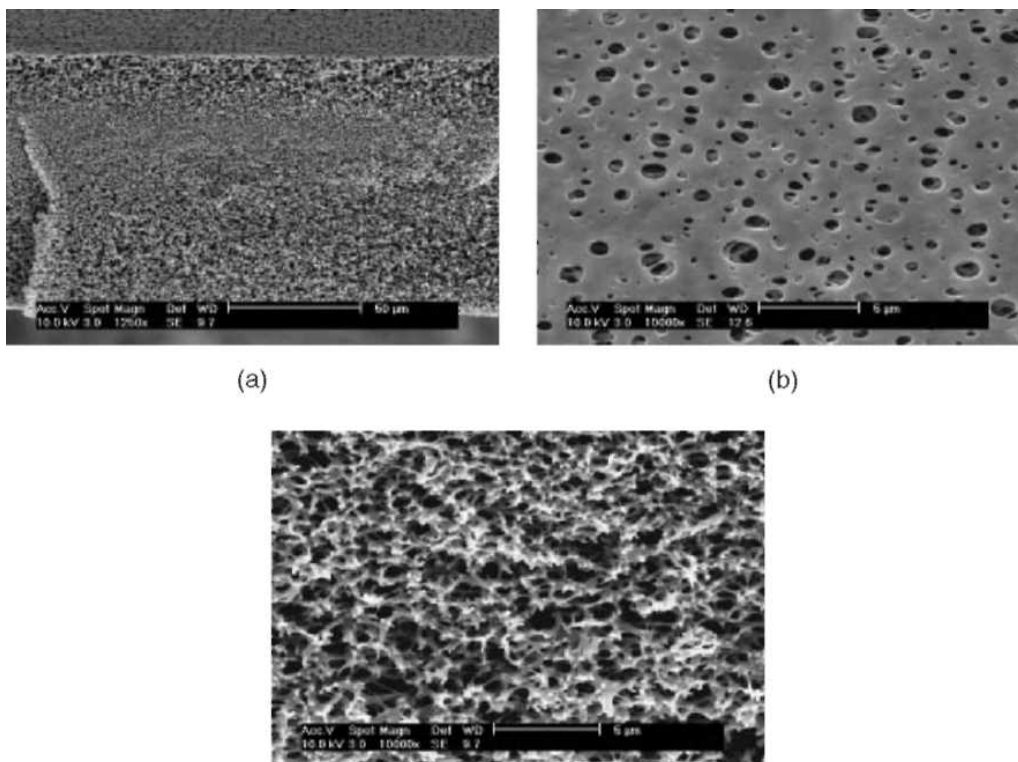


Σχήμα 2.2 Κατηγορίες μεμβρανών με βάση το μέγεθος των πόρων (Crittenden et. al. 2012).

Η διήθηση σε γενικές γραμμές μπορεί να οριστεί ως μια διεργασία η οποία διαχωρίζει τα αιωρούμενα σωματίδια (διασκορπισμένα στερεά) από την υγρή φάση διαμέσου του πορώδους μέσου (είτε μεμβράνες είτε κοκκώδες μέσο). Στην διήθηση μέσο μεμβρανών το αιώρημα μπορεί να περιλαμβάνει ιζήματα, βακτήρια, πρωτόζωα, ιούς ή κολλοειδή σωματίδια. Ο πρωταρχικός στόχος της διήθησης μεμβρανών είναι να παραχθεί ένα προϊόν (νερό) από το οποίο έχουν αφαιρεθεί πλήρως ή μερικώς τα αιωρούμενα στερεά.

2.2 Κύρια χαρακτηριστικά της διήθησης μεμβρανών

Η διήθηση μεμβρανών επιτυγχάνεται όταν το νερό αναγκάζεται να περάσει μέσω ενός λεπτού τοιχώματος του πορώδους υλικού. Το φίλτρο είναι μια συνεχής μάζα με ελικοειδή διασύνδεση των κενών όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 2.3. Σχεδόν όλα τα συστήματα διήθησης μεμβρανών τα οποία έχουν εγκατασταθεί χρησιμοποιούν πολυμερείς μεμβράνες.



Σχήμα 2.3 Εικόνες σάρωσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μιας μεμβράνης μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0,2 μm : (a) διατομή ολόκληρης της μεμβράνης (b) υψηλή μεγέθυνση της επιφάνειας της μεμβράνης και (c) υψηλή μεγέθυνση της εσωτερικής δομής της μεμβράνης (Crittenden et al., 2012).

Οι ίνες έχουν εξωτερική διάμετρο οι οποία κυμαίνεται από περίπου 0,65 έως 2 mm και πάχος τοιχώματος το οποίο κυμαίνεται περίπου 0,1 έως 0,6 mm. Αν και οι κοίλες ίνες (hollow fibers) είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες στην επεξεργασία του νερού, υπάρχουν και άλλες κατηγορίες μεμβρανών οι οποίες χρησιμοποιούνται συχνά σε άλλου είδους βιομηχανικές διεργασίες. Η διήθηση με χρήση μεμβρανών είναι ένας ταχέως εξελισσόμενος τομέας όπου και άλλα σχήματα ινών θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον. Κεραμικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται ήδη σε ορισμένα συστήματα διήθησης μεμβρανών στην Ιαπωνία, ενώ το

πρώτο μεγάλο σύστημα κεραμικών μεμβρανών στις Ηνωμένες Πολιτείες στην περιοχή Parker, του Κολοράντο τέθηκε σε λειτουργία το 2012 (Crittenden et al., 2012).

Όπως αναφέρθηκε ήδη, το ρεύμα του υγρού το οποίο διέρχεται μέσω της μεμβράνης ονομάζεται διήθημα (permeate), ενώ το ρεύμα του υγρού το οποίο παραμένει επί της πλευράς τροφοδοσίας ονομάζεται κατακράτημα ή συμπύκνωμα (retentate). Τα στερεά συσσωρεύονται ανάμεσα στους πόρους και κατά μήκος της μεμβράνης. Η διαφορά πίεσης μεταξύ της τροφοδοσίας και του διηθήματος είναι γνωστή ως διαμεμβρανική πίεση (transmembrane pressure). Η διαμεμβρανική πίεση εξαρτάται από το είδος της μεμβράνης και κυμαίνεται μεταξύ 2 και 1 bar για τα περισσότερα συστήματα διήθησης μεμβρανών. Κρατώντας πίεση κάτω από 1 bar βοηθά στην ελαχιστοποίηση ρύπανσης της μεμβράνης (Crittenden et al., 2012).

Τα φίλτρα μεμβράνης λειτουργούν σε έναν κύκλο ο οποίος αποτελείται από δυο στάδια όπως ακριβώς τα κοκκώδη φίλτρα: (1) ένα στάδιο διήθησης, κατά το οποίο τα σωματίδια συσσωρεύονται και (2) ένα στάδιο πλύσης, κατά την οποία το συσσωρευμένο υλικό ξεπλένεται από το σύστημα. Κατά την διάρκεια του κύκλου πλύσης, αέρας και/ή νερό χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των συσσωρευμένων στερεών.

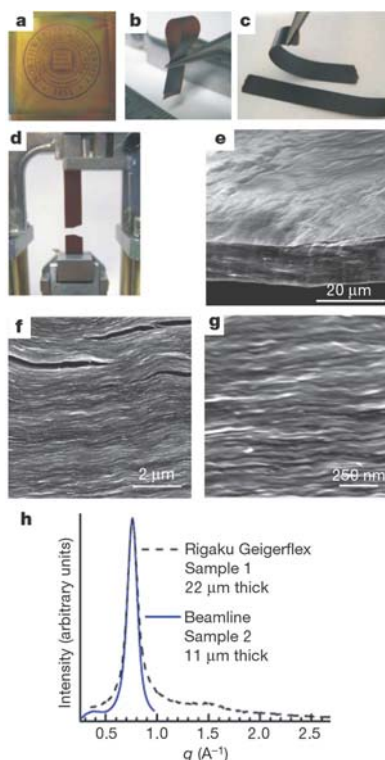
Παρά το γεγονός ότι η αντίστροφη πλύση αφαιρεί τα συσσωρευμένα στερεά, η σταδιακή αλλά συνεχής απώλεια της απόδοσης της μεμβράνης παρατηρείται σε μια περίοδο ημερών ή εβδομάδων. Η απώλεια της απόδοσης ή η ρύπανση οφείλεται στην αργή απορρόφηση ή απόφραξη του υλικού το οποίο δεν μπορεί να αφαιρεθεί κατά τη διάρκεια της αντίστροφης πλύσης. Η ρύπανση βέβαια επηρεάζει τη σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας διεργασίας διήθησης μεμβρανών, αλλά μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την περιοδική προσθήκη χημικών ουσιών κατά τη διεργασία της αντίστροφης πλύσης.

2.3 Μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου

Τα τελευταία χρόνια έχει παρασκευαστεί ένα νέο είδος μεμβρανών το οποίο αποτελείται από πολλά διατεταγμένα στρώματα φύλλων οξειδίου του γραφενίου. Οι μεμβράνες αυτές έχουν παρασκευαστεί με τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον, χωρίς τη χρήση οργανικών διαλυτών και οργανικών πολυμερών. Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των μεμβρανών αυτών έχουν χρησιμοποιηθεί υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου. Η διαδικασία παρασκευής τους περιλαμβάνει είτε διήθηση υπό ελαττωμένη πίεση των υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου, είτε εναπόθεση κατά στοιβάδες (layer-by-layer deposition) φύλλων οξειδίου του γραφενίου. Στις μεμβράνες αυτές, τα φύλλα οξειδίου του γραφενίου στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και σχηματίζονται διασυνδεδεμένα νανο-κανάλια μεταξύ των στρωμάτων του οξειδίου

του γραφενίου. Οι διαστάσεις των καναλιών αυτών είναι της τάξης μεγέθους των νανομέτρων. Τα μόρια του νερού καθώς επίσης και σχετικά μικρού μεγέθους ενυδατωμένα μόρια ή ιόντα διαπερνούν τα κανάλια των μεμβρανών αυτών, ενώ μεγαλύτερου μεγέθους διαλυμένα μόρια δεν μπορούν να διέλθουν και συγκρατούνται από τις μεμβράνες.

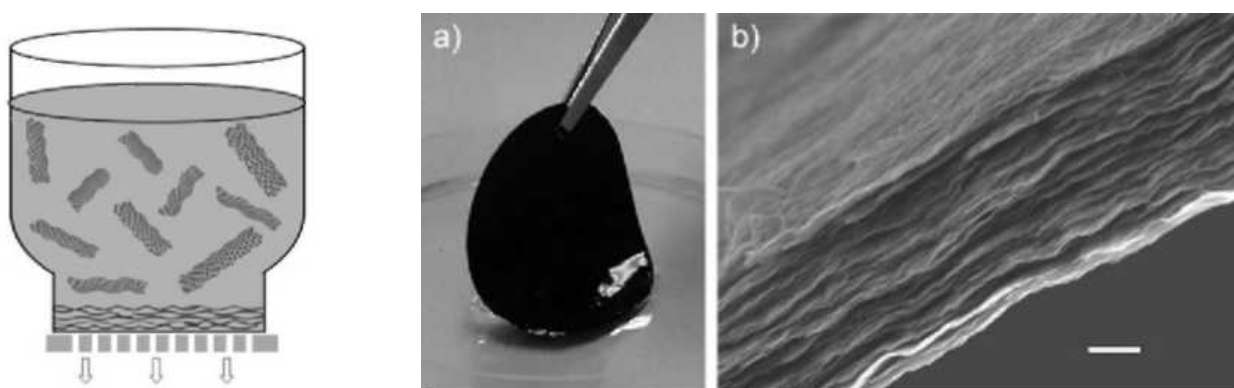
Σε μία από τις πρώτες σχετικές αναφορές, ο Ruoff και οι συνεργάτες του (Dikin et al., 2007) παρασκεύασαν χαρτί αποτελούμενο από οξείδιο του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε αρχικά με οξείδωση του γραφίτη σύμφωνα με την μέθοδο των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958) και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν υδατικά κολλοειδή αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου με υπέρηχους. Τα δείγματα χαρτιού αποτελούμενα από οξείδιο του γραφενίου με πάχος από 1 έως 30 μm , παρασκευάστηκαν με διήθηση υπό ελαττωμένη πίεση των υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα φίλτρα μεμβράνης οξειδίου του αργιλίου τύπου anodisc. Στη συνέχεια τα δείγματα αυτά ξηράθηκαν και αποκολλήθηκαν από τα φίλτρα-υποστρώματα σχηματίζοντας έτσι υλικά τα οποία έμοιαζαν με χαρτί, αποτελούμενα όμως από οξείδιο του γραφενίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Βρέθηκε ότι τα χαρτιά αυτά είχαν μία εξαιρετικά καλοσχηματισμένη πολυ-επίπεδη δομή σε σχεδόν ολόκληρη τη διατομή τους, όπως φαίνεται στις εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στο Σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9 Δομή και μορφολογία των χαρτιών οξειδίου του γραφενίου (Dikin et al., 2007).

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι τα επιμέρους φύλλα του οξειδίου του γραφενίου είχαν διευθετηθεί παράλληλα μεταξύ τους. Οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων χαρτιού που παρασκεύασαν, αλλά δεν έκαναν οποιαδήποτε αναφορά στη διαπερατότητά τους είτε στο νερό είτε σε διαλυμένες ουσίες (Dikin et al., 2007)

Λίγα χρόνια αργότερα, ο Li και οι συνεργάτες του (Yang et al., 2011) μελέτησαν την κολλοειδή συμπεριφορά υδατικών αιωρημάτων αναγμένου οξειδίου του γραφενίου και το σχηματισμό υδατικών πηκτών (hydrogels) κατά τη διήθηση υπό ελαττωμένη πίεση των υδατικών τους αιωρημάτων, χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα μεμβράνες κυτταρίνης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10.

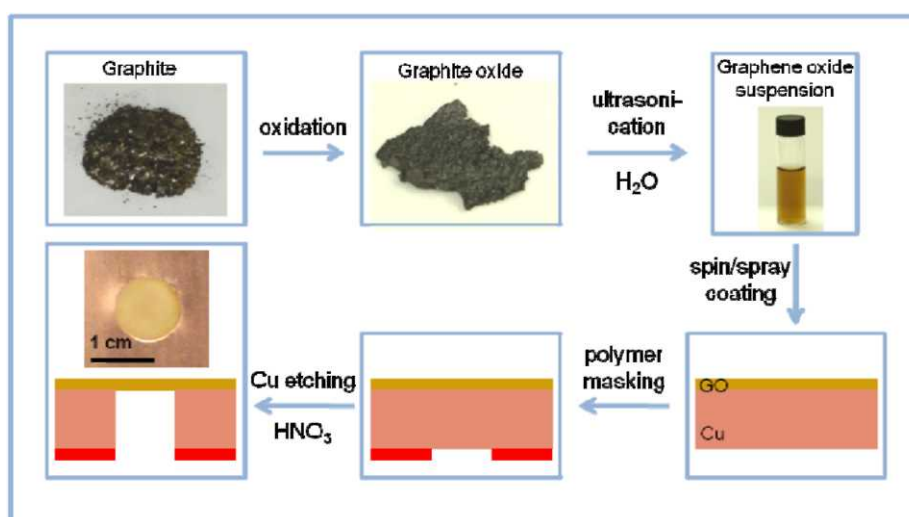


Σχήμα 2.10 Αριστερά: διεργασία σχηματισμού υδατικών πηκτών (hydrogels) κατά τη διήθηση υπό ελαττωμένη πίεση υδατικών αιωρημάτων αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. Δεξιά: (α) φωτογραφία της υδατικής πηκτής αμέσως μετά το σχηματισμό της, (b) εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της διατομής της μεμβράνης μετά από λυοφίλιση (freeze-drying) (Yang et al., 2011).

Διαπίστωσαν ότι κατά την εφαρμογή ελαττωμένης πίεσης σχηματίζεται ένα ομοιόμορφο μαύρο φιλμ και βρήκαν ότι το πάχος του αυξάνεται γραμμικά με τον όγκο του υδατικού αιωρήματος που διηθείται. Βρήκαν επίσης ότι τα φιλμ αυτά ήταν έντονα ενυδατωμένα και περιείχαν περίπου 92% κατά βάρος νερό. Τα ευρήματα αυτά, σε συνδυασμό με εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Σχήμα 2.10), οδήγησαν τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι η εναπόθεση των δισδιάστατων φύλλων του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου κατά την διήθηση υπό ελαττωμένη πίεση των υδατικών τους αιωρημάτων γίνεται κατά στοιβάδες (layer-by-layer deposition) και σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι μια τρισδιάστατη δομή με έντονη διαστρωμάτωση. Οι δισδιάστατες αυτές στοιβάδες κατευθύνονται από τη ροή η οποία προκαλείται λόγω της ελαττωμένης πίεσης, με αποτέλεσμα να διευθετούνται σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους. Βρήκαν επίσης ότι το νερό παγιδεύεται πολύ αποτελεσματικά εντός της υδατικής πηκτής, η οποία παραμένει εξαιρετικά σταθερή όσο διατηρείται στην ενυδατωμένη της μορφή.

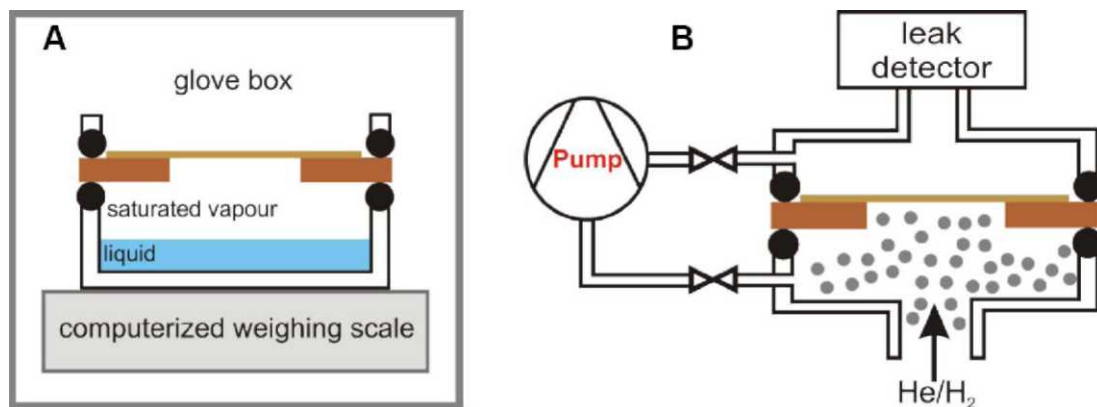
Οι στοιβάδες αυτές συγκρατούνται ενωμένες μεταξύ τους τόσο με υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals, όσο και με υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις (δεσμοί υδρογόνου) λόγω των οξυγονωμένων χαρακτηριστικών ομάδων οι οποίες παραμένουν ακόμα και μετά την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Βρέθηκε επίσης ότι παρά το μεγάλο ποσοστό νερού το οποίο περιέχουν, οι πηκτές αυτές εμφανίζουν αξιοσημείωτα υψηλή μηχανική αντοχή (Yang et al., 2011).

Σε μια άλλη εξαιρετικά ενδιαφέρουσα πρόσφατη μελέτη, ο Geim και οι συνεργάτες του (Nair et al. 2012) παρασκεύασαν μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου όπως φαίνεται παραστατικά στο Σχήμα 2.11. Αρχικά παρασκεύασαν οξείδιο του γραφίτη με τη μέθοδο των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958) και στη συνέχεια παρασκεύασαν υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου με υπέρηχους. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου με επίστρωση (spray-coating) των υδατικών τους αιωρημάτων σε φύλλα χαλκού. Ακολούθως, απομακρύνθηκε ο χαλκός με διάλυσή του σε διάλυμα νιτρικού οξέος



Σχήμα 2.11 Παρασκευή των μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου από τον Geim και τους συνεργάτες του (Nair et al. 2012).

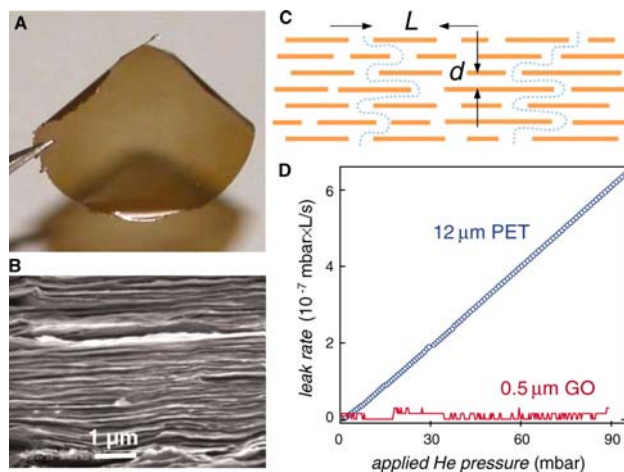
Στη συνέχεια κατασκεύασαν τις διατάξεις οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 2.12 και μελέτησαν τη διαπερατότητα τόσο αερίων όσο και υγρών διαμέσου των μεμβρανών αυτών. Στην περίπτωση της μελέτης της διαπερατότητας των αερίων, τα πειράματα διαπερατότητας διεξήχθησαν σε ένα μεταλλικό δοχείο το οποίο αποτελείται από ένα θάλαμο τροφοδοσίας ο οποίος σφραγίζεται από το φύλλο χαλκού που περιέχει τις μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου. Οι μετρήσεις διαπερατότητας αερίων όπως He, H₂, N₂ και Ar, διεξήχθησαν με μέτρηση της διαφοράς πίεσης στο μεταλλικό δοχείο. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η φασματομετρία μάζας για τη μέτρηση της διαπερατότητας του He και του H₂.



Σχήμα 2.12 Κατασκευή κατάλληλης διάταξης για τη μελέτη της διαπερατότητας υγρών και αερίων από τις μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου. (Α) Δοχείο για την μελέτη της διαπερατότητας υγρών. (Β) Δοχείο για τη μελέτη της διαπερατότητας αερίων (Nair et al. 2012).

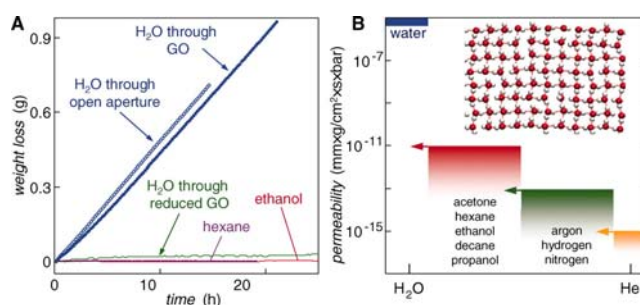
Η μελέτη της διαπερατότητας διαφόρων υγρών, όπως το νερό, η αιθανόλη, το εξάνιο, η ακετόνη, το δεκάνιο και η προπανόλη, έγιναν με μέτρηση της μάζας του δοχείου πριν και μετά την εξάτμισή τους. Τα προαναφερθέντα υγρά δημιούργησαν κορεσμένους ατμούς στο θάλαμο τροφοδοσίας στη μια πλευρά της μεμβράνης οξειδίου του γραφενίου και οι ατμοί τους θα μπορούσαν είτε να περάσουν μέσα από την μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου και να εξατμιστούν στην άλλη πλευρά της μεμβράνης, είτε να συγκρατηθούν από την μεμβράνη. Η απώλεια βάρους του σφραγισμένου μεταλλικού δοχείου καταγράφηκε προκειμένου να καθοριστεί εάν οι ατμοί από τα προαναφερθέντα υγρά θα μπορούσαν να διεισδύσουν μέσω της μεμβράνης οξειδίου του γραφενίου ή όχι.

Διαπιστώθηκε ότι οι μεμβράνες αυτές είχαν μια πολυεπίπεδη δομή η οποία αποτελείται από φύλλα οξειδίου του γραφενίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι οι μεμβράνες αυτές ήταν εντελώς αδιαπέραστες από αέρια όπως το ήλιο, το υδρογόνο, το άζωτο και το αργό. Επιπλέον, βρέθηκε ότι ήταν εντελώς αδιαπέραστες και στους ατμούς πολλών πολικών και μη-πολικών οργανικών διαλυτών, όπως η αιθανόλη, το εξάνιο, η ακετόνη, το δεκάνιο και η προπανόλη. Ειδικότερα, χρησιμοποιώντας την φασματομετρία μάζας, διαπιστώθηκε ότι μια ξηρή μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου πάχους 0,5 μm ήταν 1000 φορές λιγότερο διαπερατή από το He σε σχέση με μία μεμβράνη αποτελούμενη από τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (polyethylene terephthalate, PET) πάχους 12- μm (Σχήμα 2.13, D).



Σχήμα 2.13 Μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου. (Α) Φωτογραφία της μεμβράνης. (Β) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της διατομής της μεμβράνης. (C) Σχηματική απεικόνιση της δομής της μεμβράνης. (D) Αποτελέσματα πειραμάτων μέτρησης της διαπερατότητας του He (Nair et al., 2012).

Αντίθετα, βρέθηκε ότι οι μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου ήταν πλήρως διαπερατές από τους υδρατμούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14. Βρέθηκε πως ο ρυθμός εξάτμισης του νερού μέσα από μια μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου πάχους 0,5 μm ήταν πρακτικά ο ίδιος όπως κατά την απουσία της μεμβράνης (Σχήμα 2.14, Α), ενώ για μεμβράνες μεγαλύτερου πάχους, της τάξης αρκετών μικρομέτρων, παρατηρήθηκε μια μερική αναστολή της εξάτμισης του νερού μέσα από τη μεμβράνη.

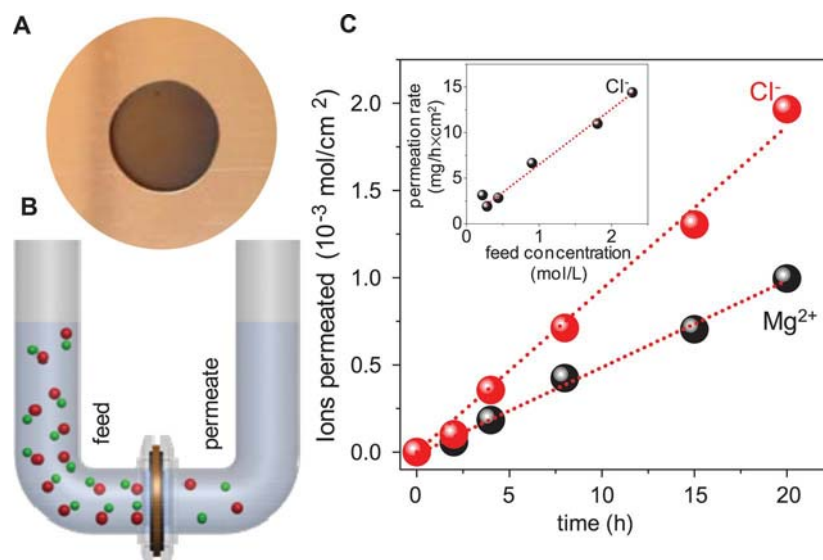


Σχήμα 2.14 Μελέτη της διαπερατότητας διαφόρων υγρών διαμέσου των μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου. (Α) Απώλεια βάρους ενός σφραγισμένου δοχείου με μία μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου. Δεν καταγράφηκε καθόλου απώλεια βάρους για την αιθανόλη και το εξάνιο, αλλά το νερό εξατμίζεται ελεύθερα από το δοχείο, τόσο ελεύθερα όσο μέσω ενός ανοικτού ανοίγματος (μπλε καμπύλες). (Β) Διαπερατότητα των μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου για το νερό καθώς και για άλλα μόρια (Nair et al., 2012).

Ωστόσο, και για τις μεμβράνες μεγαλύτερου πάχους, διαπιστώθηκε ότι οι ατμοί του νερού τις διαπερνούν πάνω από 10 τάξεις μεγέθους ταχύτερα σε σχέση με το He. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η απόσταση μεταξύ των στρώσεων του οξειδίου του γραφενίου εξαρτάται από τη σχετική υγρασία. Πρόσθετα πειράματα διαπερατότητας διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας υδροποιημένες μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου και διαπιστώθηκε ότι το He διεισδύει στις υδροποιημένες μεμβράνες σε μετρήσιμα ποσοστά, αλλά ακόμη και σε σχετικά υψηλή υγρασία, η διείσδυση υδρατμών είναι 5 τάξεις μεγέθους ταχύτερη σε σχέση με το He (Nair et al., 2012).

Για να εξηγήσουν τα παραπάνω ευρήματα, οι συγγραφείς υπέθεσαν ότι τα στρώματα οξειδίου του γραφενίου είναι πιθανό να έχουν κενά διαστήματα τα οποία σχηματίζονται μεταξύ των μη οξειδωμένων περιοχών των φύλλων του γραφενίου με εκτιμώμενα κενά με πλάτος περίπου 0,5 nm, το οποίο ήταν επαρκές για να φιλοξενήσει μια μονοστιβάδα νερού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13, τα κενά αυτά σχηματίζουν ένα δίκτυο από νανο-τριχοειδή αγγεία γραφενίου εντός των στρωμάτων του οξειδίου του γραφενίου. Τα μόρια του νερού ρέουν μεταξύ αυτών των αγγείων λόγω της ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου με τα φύλλα οξειδίου του γραφενίου, ενώ δεν ήταν δυνατή η διάχυση άλλων μορίων (Nair et al., 2012).

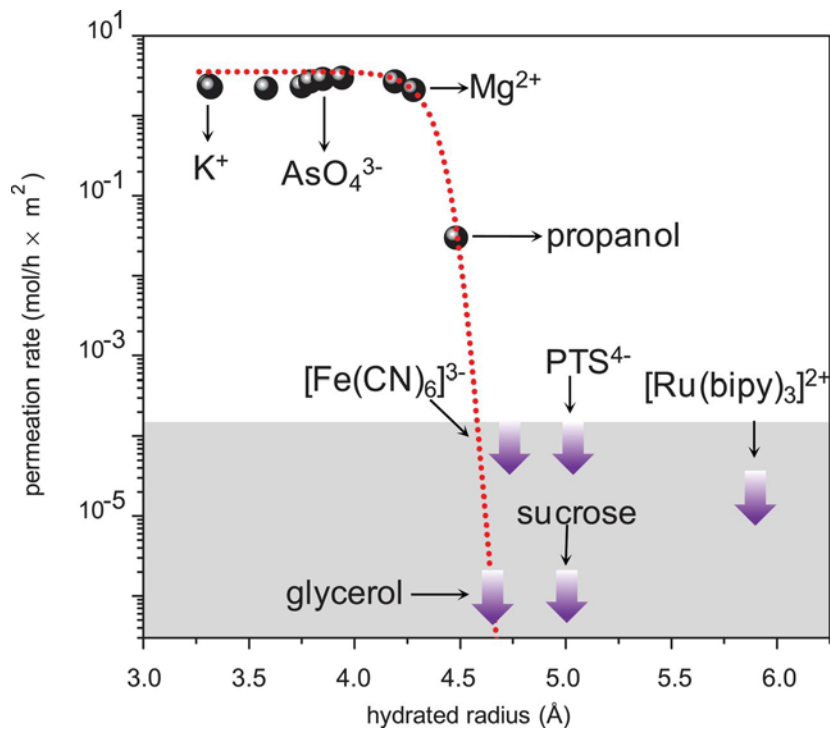
Σε συνέχεια της παραπάνω μελέτης από την ίδια ερευνητική ομάδα (Joshi et al. 2014), οι συγγραφείς κατασκεύασαν μια μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου με μικρότερο πάχος και μελέτησαν την διαπερατότητα διαφόρων ιόντων και μορίων σε υδατικά διαλύματα. Στην περίπτωση αυτή οι μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου κατασκευάστηκαν με διήθηση υπό ελαττωμένη πίεση χρησιμοποιώντας μεμβράνες οξειδίου του αργιλίου (anodisc) ως υπόστρωμα. Το πάχος των μεμβρανών αυτών ήταν από 0,5 μm έως 10 μm . Τα πειράματα διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν σε ένα σωλήνα σχήματος U, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.15. Ο σωλήνας αυτός είχε δύο διαμερίσματα τα οποία διαχωρίζονταν από την μεμβράνη οξειδίου του γραφενίου. Το ένα διαμέρισμα του σωλήνα ήταν το διαμέρισμα τροφοδοσίας όπου τοποθετούνταν κάθε φορά το προς μελέτη διάλυμα, ενώ στο άλλο διαμέρισμα τοποθετούνταν απιονισμένο νερό και μετρούνταν κάθε φορά η διαπερατότητα των διαφόρων ιόντων και μορίων. Μελετήθηκαν αρκετές διαλυμένες ουσίες, είτε ιόντα, όπως K^+ , Cl^- , Na^+ , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, pyrenetetrasulfonic acid (PTS) $^{4-}$, και tris(bipyridine)ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$), ή μόρια, όπως προπανόλη, γλυκερόλη, και σακχαρόζη, ως προς τη διαπερατότητά τους διαμέσου των μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 2.15 Μελέτη της διαπερατότητας διαφόρων ιόντων διαμέσου μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου. (A) Φωτογραφία μιας μεμβράνης οξειδίου του γραφενίου. (B) Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. (C) Μελέτη διαπερατότητας της μεμβράνης κατά την τοποθέτηση στο δοχείο τροφοδοσίας ενός διαλύματος MgCl_2 συγκέντρωσης 0,2 M (Joshi et al. 2014).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.16, διαπιστώθηκε ότι πολλά διαλυμένα ιόντα, ανεξάρτητα από το φορτίο τους, με ακτίνα επιδιαλύτωσης μικρότερη από 0,428 nm, όπως τα ιόντα K^+ , Cl^- , Na^+ , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cu^{2+} , and Mg^{2+} , μπορούν να διεισδύσουν πολύ γρήγορα μέσα από τις μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου με περίπου τον ίδιο ρυθμό διείσδυσης, ανεξάρτητα από τη φύση τους και το φορτίο τους. Αντίθετα, βρέθηκε ότι άλλες διαλυμένες ουσίες με ακτίνα επιδιαλύτωσης μεγαλύτερη από 0,45nm, όπως προπανόλη, γλυκερόλη, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, σακχαρόζη, $(\text{PTS})^{4-}$, και $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, είχαν είτε σημαντικά μικρότερη ταχύτητα διαπερατότητας, είτε κάτω από το όριο ανίχνευσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα οδήγησαν τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι η διάμετρος των νανο-τριχοειδών σωλήνων οι οποίοι σχηματίζονται μέσα στις μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου ήταν περίπου 0,9 nm (Joshi et al. 2014).

Για να εξηγήσουν τα παραπάνω αποτελέσματα, οι συγγραφείς υπέθεσαν ότι ο ρόλος των οξειδωμένων περιοχών των μεμονωμένων φύλλων οξειδίου του γραφενίου των μεμβρανών ήταν να κρατήσει γειτονικά φύλλα σε απόσταση μεταξύ τους και επίσης να αποτρέψει τη διάλυσή τους στο νερό. Επίσης, στην ενυδατωμένη κατάσταση, οι περιοχές αυτές βοηθούν τα μόρια του νερού να παρεμβάλλονται μεταξύ των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 2.16 Ταχύτητα διαπερατότητας διαφόρων ιόντων και μορίων συναρτήσει της ακτίνας επιδιαλύτως τους (Joshi et al., 2014).

Αντίθετα, οι μη οξειδωμένες περιοχές των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου παρέχουν ένα δίκτυο τριχοειδών νανο-καναλιών τα οποία επιτρέπουν την πολύ εύκολη ροή των μορίων του νερού. Διαπιστώθηκε πως όταν οι μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου εμβαπτίζονται στο νερό, η απόσταση μεταξύ των γειτονικών φύλλων οξειδίου του γραφενίου ήταν περίπου $1,3 \pm 0,1$ nm, απόσταση η οποία επιτρέπει σε δύο ή τρεις στοιβάδες νερού να ρέουν διαμέσου των τριχοειδών αγγείων του οξειδίου του γραφενίου (Joshi et al., 2014).

Συνολικά, τα παραπάνω πολύ πρόσφατα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες διαχωρισμού και διήθησης και υπάρχουν τεράστιες δυνατότητες για μελλοντικές εφαρμογές στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Goh and Ismail, 2015, Mahmoud et al., 2015, Hegab and Zou, 2015, Huang et al., 2014).

Κεφάλαιο 3 Πειραματικό μέρος

3.1 Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου

Το οξύδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958) η οποία τροποποιήθηκε όπως περιγράφεται από τους Dimiev και Tour (Dimiev and Tour, 2014). Πιο συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως όγκου 1 L προστέθηκαν 500 mL πυκνού θειικού οξέος καθαρότητας 97% (H_2SO_4) και 10 g γραφίτη ο οποίος είχε αγοραστεί από την εταιρεία Bay Carbon (SP-1 Graphite Powder, High Purity). Το μίγμα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλο το βράδυ (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1 Στην αριστερή φωτογραφία φαίνεται το μίγμα της αντίδρασης μετά την προσθήκη 10 g γραφίτη σε 0,5 L H_2SO_4 , καθώς και το KMnO_4 το οποίο χρησιμοποιείται για την οξείδωση του γραφίτη. Στη δεξιά φωτογραφία φαίνεται ο γραφίτης της εταιρείας Bay Carbon ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη.

Στη συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2, έτσι ώστε η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης να είναι κάτω από 5 °C και προστέθηκαν 40 g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Η διάρκεια της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου διήρκεσε περίπου 1,5 ώρα. Σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης, η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ήταν μεταξύ 3 °C έως 4 °C και το χρώμα του διαλύματος ήταν σκούρο πράσινο-κυπαρισσί.



Εικόνα 3.2 Προσθήκη KMnO_4 στο μίγμα της αντίδρασης σε παγόλουτρο, υπό συνεχή ανάδευση.

Μετά το τέλος της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου, αφαιρέθηκε το παγόλουτρο και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3 Συνεχής ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης με συνεχή παρακολούθηση της θερμοκρασίας.

Μετά από 1 ώρα ανάδευσης, η θερμοκρασία του μίγματος είχε ανέβει στους 32 °C. Η ανάδευση συνεχίστηκε και παρατηρήθηκε η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης σε τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά από περίπου 15 min επιπλέον ανάδευση, η θερμοκρασία είχε ανέλθει στους 40 °C. Τότε το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε σε παγόλουτρο, έτσι ώστε η θερμοκρασία του διαλύματος να μην υπερβεί τους 40 °C. Η ανάδευση συνεχίστηκε, και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε συνολικά περίπου 4 ώρες μετά την αφαίρεση του παγόλουτρου. Το χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είχε γίνει σκούρο καφέ-πράσινο.

Πίνακας 3.1 Καταγραφή της θερμοκρασίας του μίγματος της αντίδρασης υπό συνεχή ανάδευση.

Ωρα	Θερμοκρασία, σε °C	Ωρα	Θερμοκρασία, σε °C
13:55	32	15:00	37
14:00	34	15:10	37
14:05	36	15:20	37
14:08	38	15:28	38
14:11	40	15:38	38,5
14:13	37	15:50	38
14:16	35	16:00	37,5
14:22	34	16:10	37
14:38	35	17:10	38
14:48	36		

Με το πέρας των περίπου 4 ωρών συνολικής ανάδευσης του μίγματος της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε προσθήκη υπερκάθαρου νερού με την ακόλουθη διαδικασία, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4 Προσθήκη του μίγματος της αντίδρασης σε παγάκια υπερκάθαρου νερού.

Σε παγοκύστες είχε τοποθετηθεί υπερκάθαρο νερό συνολικού όγκου περίπου 1300 mL και οι παγοκύστες είχαν τοποθετηθεί στην κατάψυξη έτσι ώστε να προκύψουν παγάκια υπερκάθολου νερού. Στη συνέχεια, σε στενόμακρο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 2 L τοποθετήθηκαν τα παγάκια του υπερκάθολου νερού. Έπειτα, το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε στο ποτήρι ζέσεως με τα παγάκια του υπερκάθολου νερού πολύ αργά και υπό συνεχή ανάδευση, έτσι ώστε η όλη διαδικασία να γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία, κοντά στους 0 °C, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4. Στην συνέχεια, το μίγμα το οποίο προέκυψε, αφέθηκε να αναδευτεί μέχρι να λιώσει ο πάγος.

Στο επόμενο στάδιο της παρασκευής του οξειδίου του γραφίτη, εξουδετερώθηκε η περίσσεια του υπερμαγγανικού καλίου με την προσθήκη υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 . Η προσθήκη του διαλύματος H_2O_2 έγινε αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Παρατηρήθηκε ότι εκλύθηκαν φυσαλίδες λόγω του σχηματισμού αερίου οξυγόνου κατά την εξουδετέρωση του $KMnO_4$ από το H_2O_2 . Επίσης παρατηρήθηκε ότι κατά την προσθήκη του H_2O_2 , το χρώμα του διαλύματος έγινε κίτρινο-πορτοκαλί, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5 Προσθήκη H_2O_2 στο μίγμα της αντίδρασης με σχηματισμό φυσαλίδων και αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο-πορτοκαλί.

Η προσθήκη του διαλύματος H_2O_2 διήρκησε μέχρι να σταματήσει ο σχηματισμός φυσαλίδων οξυγόνου, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι ολοκληρώθηκε η εξουδετέρωση του KMnO_4 . Το μίγμα της αντίδρασης το οποίο προέκυψε αφέθηκε να αναδευτεί για περίπου 1 ώρα.

Το οξείδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε από την παραπάνω διεργασία, διαχωρίστηκε από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε χωνί τύπου Büchner, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6 Διήθηση υπό κενό σε χωνί τύπου Büchner του μίγματος της αντίδρασης με χρήση διηθητικού χαρτιού για την παραλαβή του οξειδίου του γραφίτη.

Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να διηθηθεί όλο το βράδυ για την πλήρη αποστράγγιση του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα της αντίδρασης. Την επόμενη μέρα είχε σχηματιστεί πάνω στο φίλτρο ένα σχετικά υδαρές στερεό με τη μορφή πάστας, το οποίο αντιστοιχεί στο ακατέργαστο οξείδιο του γραφίτη. Το ακατέργαστο αυτό οξείδιο του γραφίτη, αφαιρέθηκε προσεκτικά από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 2 L. Επίσης, αφαιρέθηκε προσεκτικά και το διηθητικό χαρτί. Στη συνέχεια προστέθηκε 1 L απιονισμένου νερού και το μίγμα αναδεύτηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα για μία ημέρα. Στη συνέχεια το αιώρημα το οποίο προέκυψε, διηθήθηκε εκ νέου υπό κενό σε χωνί τύπου Büchner με τη χρήση διηθητικού χαρτιού. Η δεύτερη αυτή διήθηση διήρκησε περίπου 3 ημέρες.

Μετά το τέλος της δεύτερης αυτής διήθησης, το οξείδιο του γραφίτη αφαιρέθηκε εκ νέου από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 2 L μαζί με 1 L αραιού υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl, περιεκτικότητας 3,6% w/w (το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με αρραίωση 1/10 του πυκνού διαλύματος HCl) και το προκύπτον αιώρημα αναδεύτηκε για μία ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.7.



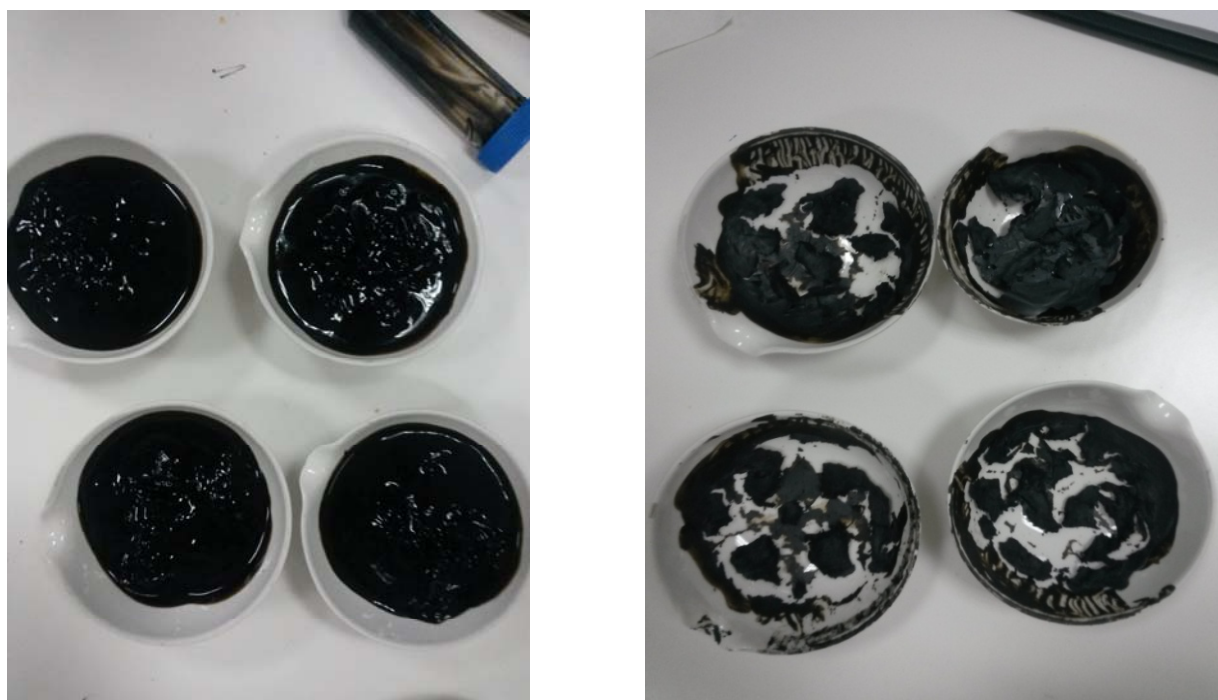
Εικόνα 3.7 Ανάδευση του οξειδίου του γραφίτη με 1 L διαλύματος HCl περιεκτικότητας 3,6% w/w.

Έπειτα, ακολούθησε διήθηση του μίγματος σε χωνί Büchner η οποία ολοκληρώθηκε σε περίπου 2 ώρες. Η διαδικασία αυτή πλύσης με αραιό υδροχλωρικό οξύ και στη συνέχεια διήθηση σε χωνί Büchner επαναλήφθηκε συνολικά 4 φορές. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την προσθήκη του νερού στο οξείδιο του γραφίτη παρατηρείται διόγκωση του στερεού με αποτέλεσμα η διήθησή του να διαρκεί πάρα πολύ (περίπου 3 ημέρες), ενώ με την προσθήκη αραιού διαλύματος HCl δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη διόγκωση με αποτέλεσμα η διήθηση να ολοκληρώνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 2 ώρες).

Στη συνέχεια, έγινε πλύση του οξειδίου του γραφίτη με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH, με pH 10. Το οξείδιο του γραφίτη τοποθετήθηκε σε 1 L διαλύματος υπερκάθαρου νερού και προστέθηκαν σταγόνες πυκνού διαλύματος NaOH μέχρι το pH να γίνει

περίπου 10. Το αιώρημα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε για μία ημέρα και στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα HCl μέχρι το pH να γίνει περίπου 1 και το αιώρημα διηθήθηκε εκ νέου μετά από μία ημέρα επιπλέον ανάδευση. Τέλος, ακολούθησαν δύο επιπλέον πλύσεις του οξειδίου του γραφίτη με υπερκάρθαρo νερό. Στις 2 αυτές τελευταίες πλύσεις με υπερκάρθαρo νερό ο διαχωρισμός του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα έγινε με φυγοκέντρωση στις 4.000 στροφές το λεπτό για 45 λεπτά. Κάθε φορά συλλέχθηκε το στερεό το οποίο προέκυπτε από τη φυγοκέντρωση, ενώ το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε. Η διαδικασία αυτή προτιμήθηκε μια και όπως αναφέρθηκε η διήθηση του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφίτη διαρκεί περίπου 3 ημέρες.

Το τελικό οξύδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε μετά τις πλύσεις τοποθετήθηκε σε πορσελάνινες κάψες οι οποίες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού. Το οξύδιο του γραφίτη αφέθηκε να ξηρανθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αρκετές ημέρες μέχρι να διαπιστωθεί ότι η μάζα του παρέμενε αμετάβλητη. Στην παρακάτω Εικόνα 3.8 φαίνονται τα δείγματα οξειδίου του γραφίτη πριν και μετά την ξήρανση τους.



Εικόνα 3.8 Φωτογραφίες των δειγμάτων οξειδίου του γραφίτη πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την ξήρανσή τους.

Το δείγμα οξειδίου του γραφίτη το οποίο παρασκευάστηκε με βάση την παραπάνω διαδικασία ονομάστηκε GO#2. Παλιότερα, στο εργαστήριο είχε παρασκευαστεί ένα ακόμα δείγμα οξειδίου του γραφίτη στο οποίο είχε προστεθεί νιτρικό νάτριο (NaNO_3) στο αρχικό διάλυμα θεικού οξέος, σύμφωνα με την αυθεντική μέθοδο παρασκευής οξειδίου του γραφίτη

των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958). Η αναλογία μάζας NaNO_3 προς γραφίτη ήταν 1:2. Το δείγμα αυτό ονομάστηκε GO#1.

Τέλος, παρασκευάστηκε ένα ακόμα δείγμα οξειδίου του γραφίτη, το οποίο ονομάστηκε GO#3, ακολουθώντας τη μέθοδο των Dimiev και Tour (Dimiev and Tour, 2014) στην οποία έγινε η εξής ελαφρά τροποποίηση σε σχέση με το GO#2. Μετά το τέλος της προσθήκης του KMnO_4 αφαιρέθηκε το παγόλουτρο και το μίγμα αφέθηκε να αναδευτεί για περίπου 3 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με συνεχή παρακολούθηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, αλλά χωρίς κανένα έλεγχο αυτής. Η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ήταν όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Καταγραφή της θερμοκρασίας του μίγματος της αντίδρασης του δείγματος GO#3 υπό συνεχή ανάδευση.

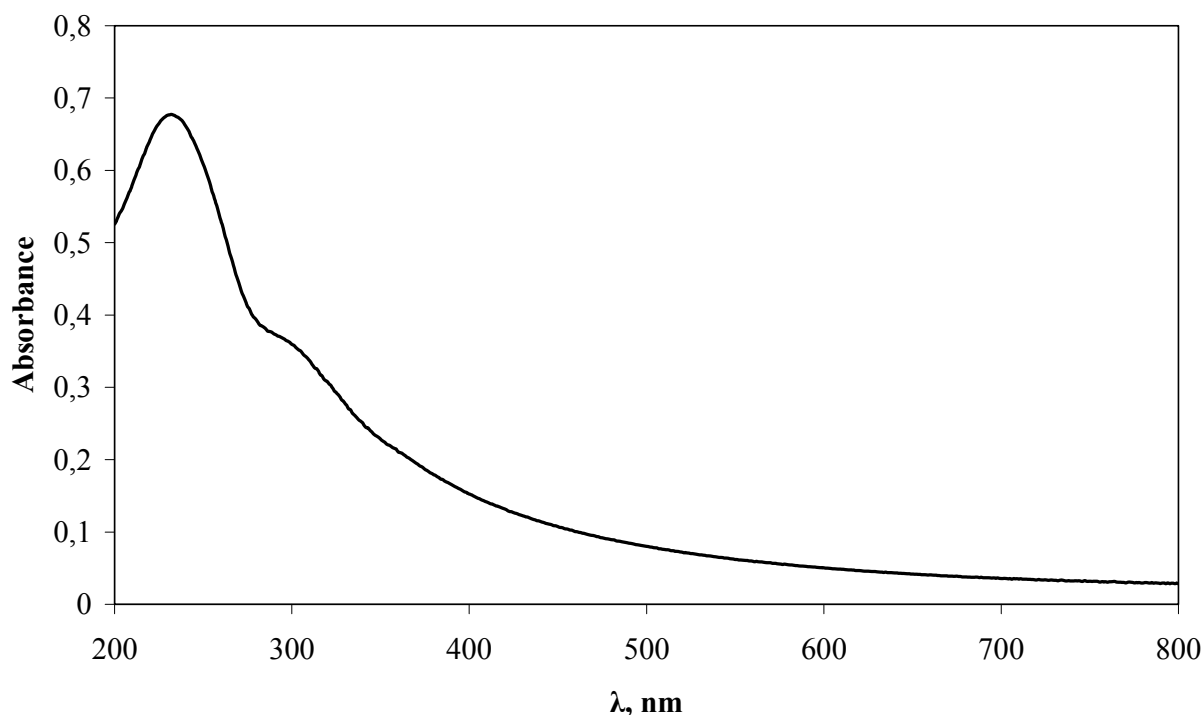
Ωρα	Θερμοκρασία, σε °C	Ωρα	Θερμοκρασία, σε °C
13:00	5	14:10	40
13:10	10	14:20	41
13:20	15	14:30	41,5
13:30	18	14:40	41
13:40	22	15:00	40
13:50	28	15:25	39
14:00	30	16:10	37

Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ανήλθε στους 41,5 °C μετά από περίπου 1,5 ώρα ανάδευσης, και στη συνέχεια η θερμοκρασία άρχισε να μειώνεται σταδιακά. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι η αντίδραση οξείδωσης του γραφίτη από KMnO_4 είναι εξώθερμη αντίδραση (Dimiev and Tour, 2014), οπότε η συνεχής άνοδος της θερμοκρασίας την πρώτη 1,5 ώρα δείχνει ότι η αντίδραση οξείδωσης χρειάζεται περίπου 1,5 ώρα για να ολοκληρωθεί. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, η θερμοκρασία του διαλύματος άρχισε να μειώνεται αργά και να πλησιάζει προς τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (περίπου 20 °C). Με βάση τα παραπάνω, το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε σε ανάδευση συνολικά για περίπου 3 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε η περαιτέρω κατεργασία του δείγματος GO#3 ακριβώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω για το δείγμα GO#2.

3.2 Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου

Για την παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου, δηλαδή για την απολέπιση (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου σε υδατικά διαλύματα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 1 L υπερκάθαρου νερού τοποθετήθηκε η επιθυμητή ποσότητα οξειδίου του γραφίτη και το μίγμα

τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων με συχνότητα λειτουργίας 37 kHz (Elmasonic S30 ultrasonic bath). Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα περίπου 3 mL και καταγράφονταν το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) σε μήκη κύματος από 200-800 nm. Στο παρακάτω Σχήμα 3.1 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης ενός υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 3.1 Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού ενός υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου.

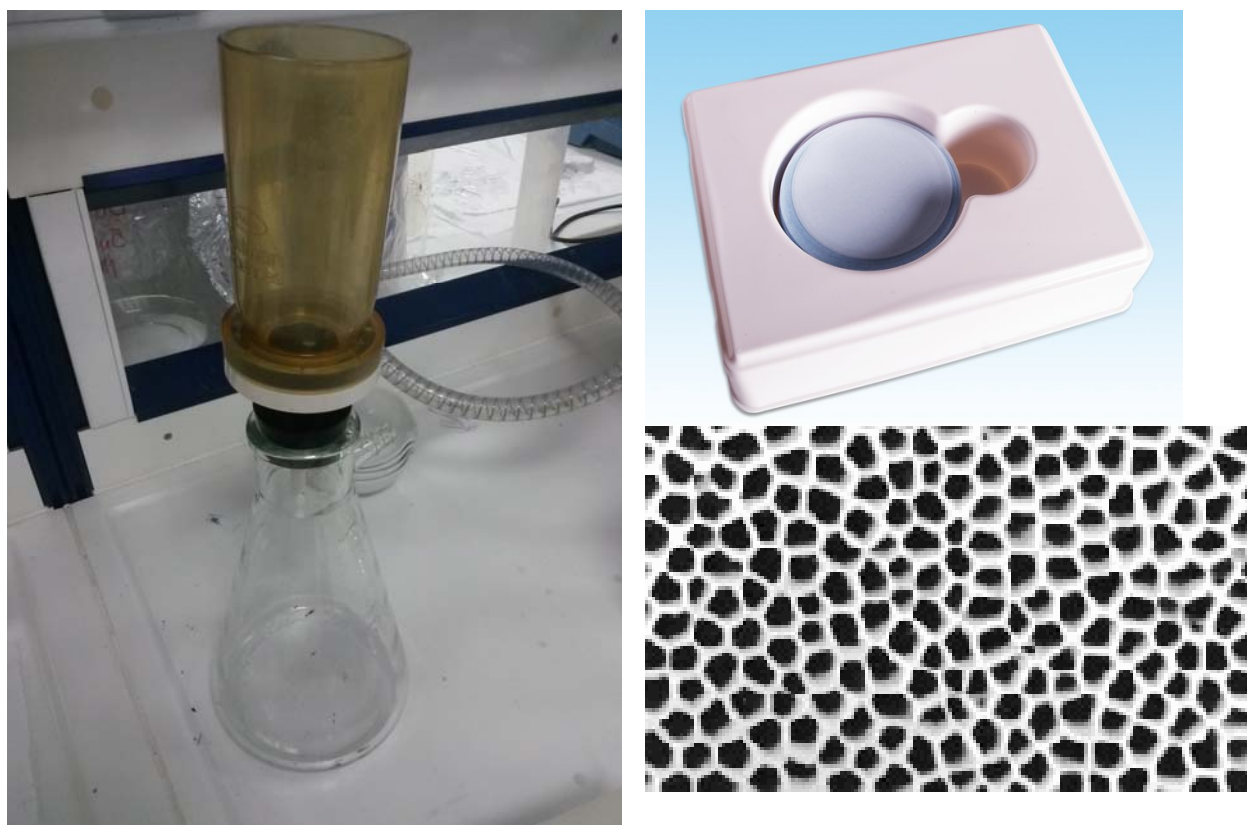
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, το φάσμα απορρόφησης του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει μία μέγιστη κορυφή η οποία εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου 232 nm, καθώς και ένα ώμο (shoulder) ο οποίος εμφανίζεται περίπου στα 300 nm. Η μορφή αυτή του φάσματος είναι χαρακτηριστική των υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου, ενώ το μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση κυμαίνεται μεταξύ περίπου 215 nm έως 230 nm και εξαρτάται από το βαθμό οξείδωσης του δείγματος.

Στις περιπτώσεις δειγμάτων με υψηλή συγκέντρωση οξειδίου του γραφίτη, πριν τη μέτρηση του φάσματος απορρόφησης γινόταν αραιώση του δείγματος έτσι ώστε η απορρόφησή του να είναι κάτω από 2. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος επεξεργασίας του δείγματος υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων, τόσο αυξάνεται και η απορρόφηση του διαλύματος. Όταν ολοκληρωθεί η διεργασία της απολέπισης (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου τότε η απορρόφηση του διαλύματος πρακτικά δεν

μεταβάλλεται. Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας της απολέπισης, ακολουθεί απομάκρυνση των βαρύτερων σωματιδίων οξειδίου του γραφίτη τα οποία δεν έχουν αποκολληθεί με φυγοκέντρωση στις 4.000 στροφές το λεπτό για περίπου 15 λεπτά. Μετά τη φυγοκέντρωση, συλλέγεται το υπερκείμενο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου ενώ τα στερεά τα οποία κατακάθονται στον πυθμένα των φιαλών φυγοκέντρωσης απορρίπτονται.

3.3 Παρασκευή των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου

Τα υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου τα οποία παρασκευάστηκαν προηγουμένως χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή φίλτρων οξειδίου του γραφενίου. Η διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των φίλτρων φαίνεται στην Εικόνα 3.9. Είναι επί της ουσίας μία διάταξη διήθησης υπό ελαττωμένη πίεση. Η ίδια διάταξη χρησιμοποιήθηκε και για τις δοκιμές διαπερατότητας των φίλτρων τα οποία παρασκευάστηκαν.



Εικόνα 3.9 Αριστερά: διάταξη διήθησης υπό ελαττωμένη πίεση για την παρασκευή των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου καθώς και για τις δοκιμές διαπερατότητας. Πάνω δεξιά: φίλτρα μεμβράνης τύπου anodisc του οίκου Whatman με μέγεθος πόρων 0,2 μm . Κάτω δεξιά: εικόνα σάρωσης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στην οποία φαίνονται οι πόροι των φίλτρων anodisc.

Η διάταξη αυτή αποτελείται από τα εξής μέρη: (1) γυάλινη κωνική φιάλη η οποία φέρει πλαϊνό ακροφύσιο για τη σύνδεσή της με τη γραμμή κενού του εργαστηρίου, (2) πλαστική βάση για την τοποθέτηση του φίλτρου και (3) πλαστικό κυλινδρικό σωλήνα ο οποίος τοποθετείται

στην κορυφή της βάσης και εντός του τοποθετείται το αιώρημα το οποίο πρόκειται να διηθηθεί. Η βάση τοποθέτησης του φίλτρου και ο κυλινδρικός σωλήνας συνδέονται μεταξύ τους μαγνητικά και ανάμεσά τους τοποθετείται το φίλτρο. Για την πιο γρήγορη πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο τέτοιες διατάξεις διήθησης υπό ελαττωμένη πίεση.

Για την παρασκευή των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα δύο κατηγορίες φίλτρων, συγκεκριμένα: (1) φίλτρα αποτελούμενα από ίνες γυαλιού (glass fiber filters) διαμέτρου 47 mm και με διάμετρο πόρων 0,7 μm του οίκου Sartorius, και (2) κεραμικά φίλτρα αποτελούμενα από οξειδίου του αργιλίου, Al_2O_3 , διαμέτρου επίσης 47 mm και με διάμετρο πόρων 0,2 μm του οίκου Whatman (anodisc membrane filters). Τα φίλτρα τύπου anodisc παρουσιάζουν ένα εξαιρετικά ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.9, και έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετές μελέτες ως υποστρώματα για την παρασκευή αντίστοιχων φίλτρων οξειδίου του γραφενίου.

Για την παρασκευή των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: το εκάστοτε φίλτρο-υπόστρωμα (δηλαδή είτε το glass fiber filter είτε το anodisc membrane filter) τοποθετήθηκε στην κατάλληλη βάση της συσκευής διήθησης και ακολούθως τοποθετήθηκε ο κυλινδρικός σωλήνας. Στη συνέχεια, το τμήμα αυτό της διάταξης τοποθετήθηκε στην κορυφή της κωνικής φιάλης διήθησης και η όλη διάταξη συνδέθηκε με τη γραμμή κενού του εργαστηρίου. Στη συνέχεια προστέθηκε μια μικρή ποσότητα υπερκάθαρου νερού στον κυλινδρικό σωλήνα και αφέθηκε να περάσει από το φίλτρο-υπόστρωμα ώστε αυτό να στερεωθεί καλά στη θέση του. Στη συνέχεια, στον κυλινδρικό σωλήνα τοποθετήθηκε η επιθυμητή ποσότητα του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου και ξεκίνησε η διήθησή του υπό κενό. Καθώς προχωρούσε η διήθηση του υδατικού αιωρήματος, τα σωματίδια του οξειδίου του γραφενίου επικάθονταν στην επιφάνεια του φίλτρου-υποστρώματος και σχηματιζόταν έτσι σταδιακά το φίλτρο του οξειδίου του γραφενίου στην επιφάνεια του φίλτρου-υποστρώματος.



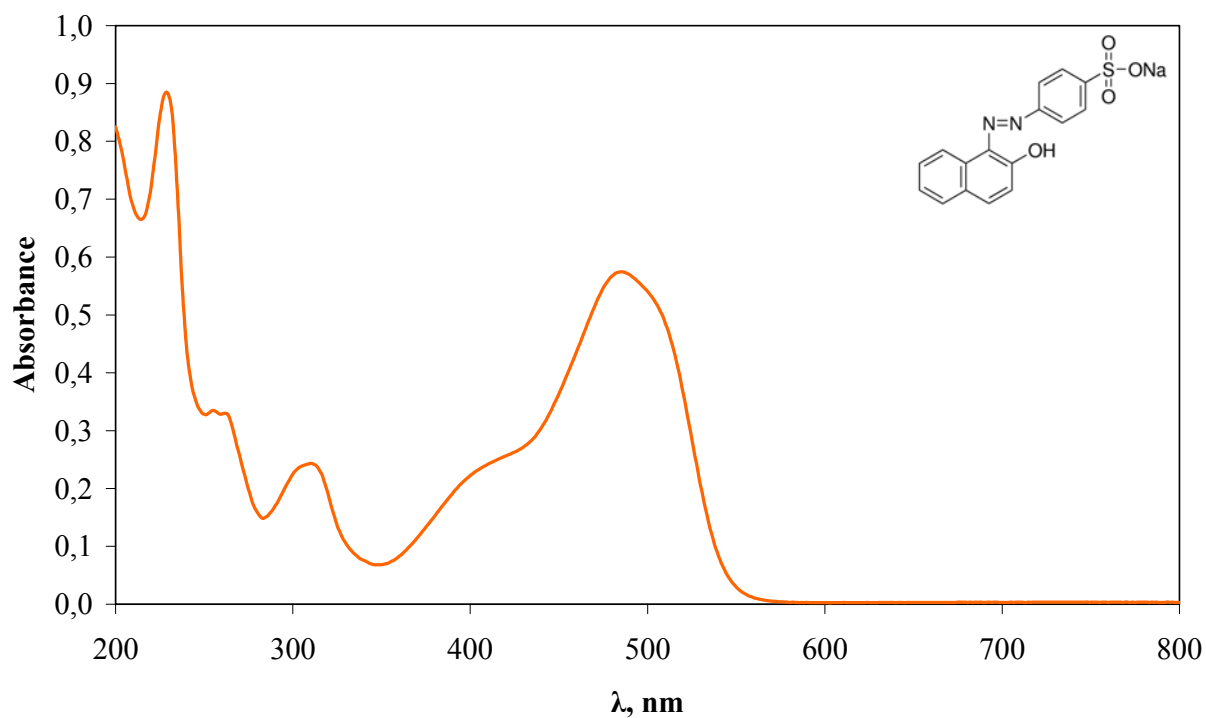
Εικόνα 3.10 Φίλτρα οξειδίου του γραφενίου τα οποία έχουν παρασκευαστεί με διήθηση υπό κενό υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.



Εικόνα 3.11 Φίλτρα οξειδίου του γραφενίου τα οποία έχουν παρασκευαστεί με διήθηση υπό κενό υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διάρκεια της διήθησης αυτής ήταν συνήθως μερικές ημέρες. Μετά το τέλος της διήθησης είχε σχηματιστεί στην επιφάνεια του φίλτρου-υποστρώματος το φίλτρο του οξειδίου του γραφενίου, όπως φαίνεται στις Εικόνες 3.10 και 3.11.

Μετά την παρασκευή των φίλτρων, στην ίδια διάταξη και χωρίς να αφαιρεθεί το φίλτρο από τη βάση του, στον κυλινδρικό σωλήνα τοποθετήθηκε υδατικό διάλυμα της χρωστικής orange II (γνωστής και ως acid orange 7, CAS Number 633-96-5, Empirical Formula $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, Molecular Weight 350,32 g/mol) συγκέντρωσης 10 mg/L και μελετήθηκε η διαπερατότητα της χρωστικής αυτής από τα εκάστοτε φίλτρα οξειδίου του γραφενίου. Για να διαπιστωθεί ο βαθμός διαχωρισμού της χρωστικής από τα φίλτρα οξειδίου του γραφενίου μετρήθηκε κάθε φορά το φάσμα απορρόφησης της χρωστικής τόσο πριν από τη διέλευσή του από το φίλτρο οξειδίου του γραφενίου, όσο και μετά. Μετρήθηκε δηλαδή κάθε φορά το φάσμα απορρόφησης τόσο του αρχικού διαλύματος της χρωστικής όσο και του διηθήματος μετά τη διέλευσή του από το φίλτρο οξειδίου του γραφενίου. Στο παρακάτω Σχήμα 3.2 φαίνεται τόσο το φάσμα απορρόφησης της χρωστικής orange II, όσο και η χημική της δομή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2, η χρωστική παρουσιάζει ένα μέγιστο απορρόφησης στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος το οποίο εμφανίζεται στα $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$, καθώς και διάφορες κορυφές στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η κορυφή αυτή η οποία αντιστοιχεί στα 485 nm χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό του αποχρωματισμού του διαλύματος της χρωστικής.



Σχήμα 3.2 Φάσμα απορρόφησης και χημική δομή της χρωστικής orange II. Στην ένθετη φωτογραφία φαίνεται το χρώμα του υδατικού διαλύματος της χρωστικής.

Τέλος, στην Εικόνα 3.12 φαίνονται οι δύο διατάξεις διήθησης υπό ελαττωμένη πίεση οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και το αρχικό υδατικό διάλυμα της χρωστικής orange II.

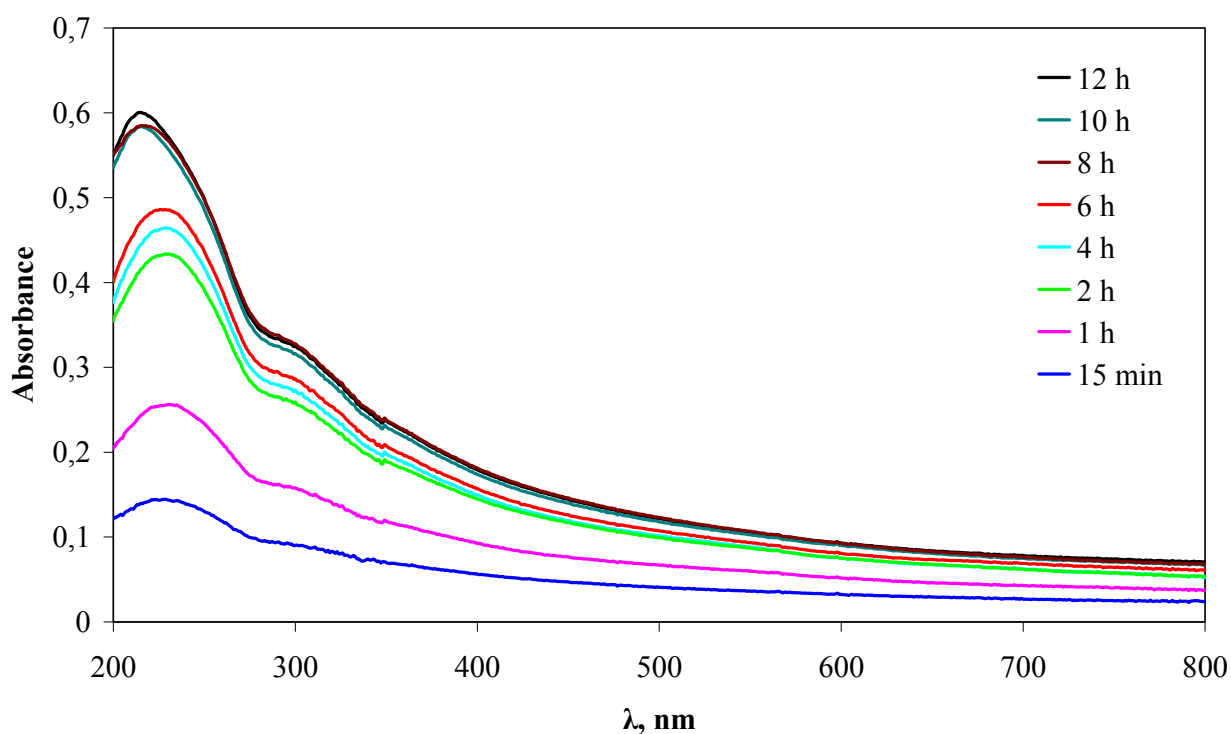


Εικόνα 3.12 Οι δύο διατάξεις διήθησης υπό ελαττωμένη πίεση καθώς και το αρχικό υδατικό διάλυμα της χρωστικής orange II.

Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.1 Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου

Η παρασκευή των διαφόρων δειγμάτων οξειδίου του γραφίτη έγινε όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος. Στη συνέχεια μελετήθηκε η διεργασία της απολέπισης (exfoliation) των δειγμάτων οξειδίου του γραφίτη με σκοπό την παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου. Για το σκοπό αυτό τοποθετήθηκαν 23 mg από το δείγμα GO#1 σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 1 L υπερκάθαρου νερού και στη συνέχεια το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε μέσα στο λουτρό υπερήχων. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα και μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησής τους στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.1.

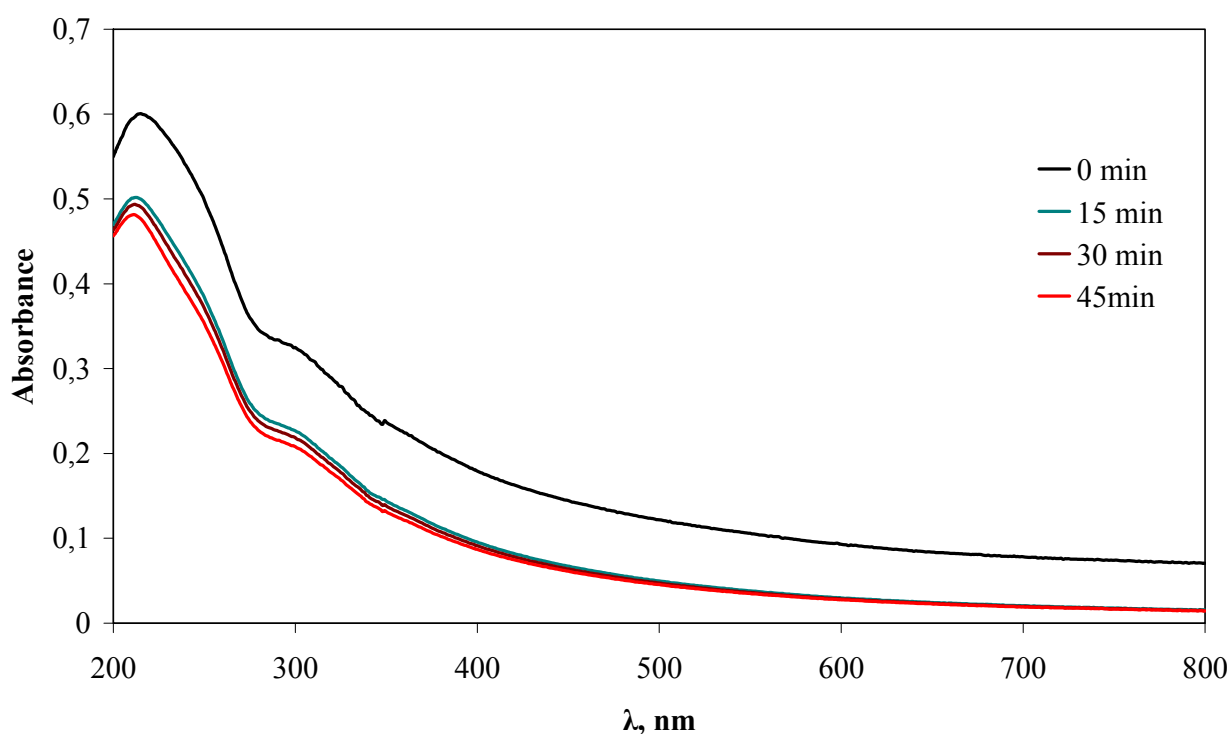


Σχήμα 4.1 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 23 mg/L του δείγματος GO#1 σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1, το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση είναι περίπου 215 nm. Επίσης, στις πρώτες 6 ώρες όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας του δείγματος στο λουτρό υπερήχων τόσο αυξάνεται και η απορρόφηση του υδατικού αιωρήματος. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτό το χρονικό διάστημα λαμβάνει χώρα συνεχώς η απολέπιση του οξειδίου του γραφενίου. Όπως παρατηρείται στο παραπάνω Σχήμα, μετά τις 8 ώρες κατεργασίας του δείγματος η απορρόφησή του υδατικού του αιωρήματος παραμένει

πρακτικά σταθερή. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απολέπιση των 23 mg/L του δείγματος GO#1 σε υδατικό διάλυμα ολοκληρώνεται πρακτικά μετά από 8 ώρες κατεργασίας στο λουτρό υπερήχων.

Στη συνέχεια, το παραπάνω υδατικό αιώρημα τοποθετήθηκε σε κατάλληλα πλαστικά δοχεία των 50 mL (falcon tubes) τα οποία τοποθετήθηκαν στη φυγόκεντρο για 45 λεπτά στις 4.000 στροφές το λεπτό και σε θερμοκρασία περίπου 21 °C για να απομακρυνθούν τα σχετικά μεγάλου μεγέθους στερεά τα οποία δεν έχουν υποστεί απολέπιση. Κάθε 15 λεπτά λήφθηκε δείγμα και έγινε μέτρηση του φάσματος υπεριώδους-ορατού για να διαπιστωθεί πόσος χρόνος απαιτείται για να ολοκληρωθεί η φυγοκέντρωση και αν μεταβάλλεται δραστικά η απορρόφηση του αιωρήματος. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φυγοκέντρωσης συνοψίζονται στο παρακάτω Σχήμα 4.2.

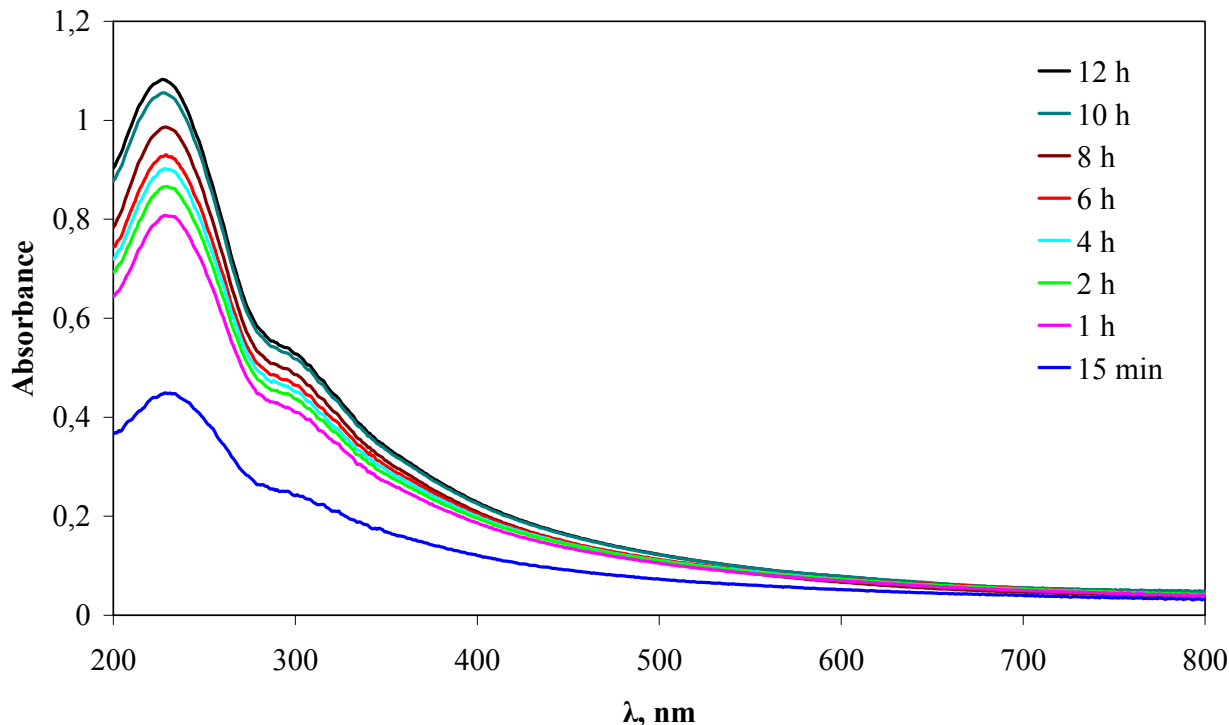


Σχήμα 4.2 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 23 mg/L του δείγματος GO#1 πριν και μετά τη φυγοκέντρωσή τους.

Μετά το τέλος της φυγοκέντρωσης των δειγμάτων, συλλέχθηκε κάθε φορά το υπερκείμενο υδατικό αιώρημα του οξειδίου του γραφενίου, ενώ το στερεό το οποίο είχε κατακαθίσει στον πυθμένα των δοχείων falcon απορρίφθηκε. Το υδατικό αιώρημα του οξειδίου του γραφενίου είναι το επιθυμητό προϊόν της όλης διεργασίας και διαπιστώθηκε ότι το αιώρημα αυτό ήταν πάρα πολύ σταθερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα της τάξης των μερικών μηνών. Αντίθετα, το στερεό το οποίο καθιζάνει αποτελείται είτε από σχετικά μεγάλου μεγέθους

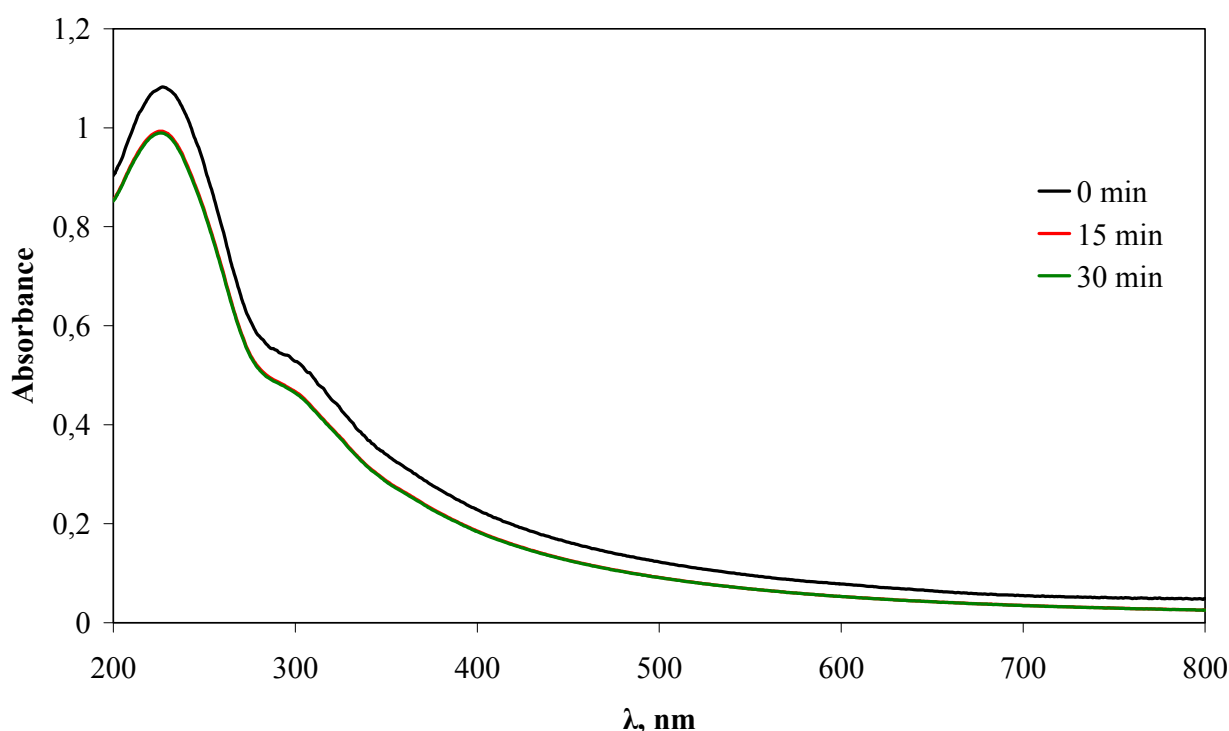
σωματίδια οξειδίου του γραφενίου τα οποία καθιζάνουν σχετικά εύκολα, είτε από σωματίδια οξειδίου του γραφίτη τα οποία δεν έχουν υποστεί απολέπιση, καθώς και από μη οξειδωμένα σωματίδια γραφίτη. Διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα αυτή του ιζήματος ήταν πάρα πολύ μικρή και πρακτικά αμελητέα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, μετά τα πρώτα 15 λεπτά φυγοκέντρησης η απορρόφηση του αιωρήματος μειώνεται, ενώ περαιτέρω φυγοκέντρηση μέχρι τα 45 λεπτά δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στα φάσματα απορρόφησης. Αν ληφθεί υπόψη η τιμή της μέγιστης απορρόφησης, η οποία στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου στα 215 nm, τότε η μείωση της απορρόφησης μετά τα πρώτα 15 λεπτά φυγοκέντρησης ήταν περίπου 17%, η οποία παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη για μεγαλύτερους χρόνους φυγοκέντρησης. Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι κατά την φυγοκέντρηση των υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου τα σχετικά μεγάλου μεγέθους στερεά απομακρύνονται πρακτικά μετά από 15 λεπτά φυγοκέντρησης στις 4.000 στροφές το λεπτό.

Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία για το δείγμα GO#2 και τα αποτελέσματα από τα πειράματα απολέπισης και φυγοκέντρησης συνοψίζονται στα Σχήματα 4.3 και 4.4, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.3 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 23 mg/L του δείγματος GO#2 σε τακτά χρονικά διαστήματα.

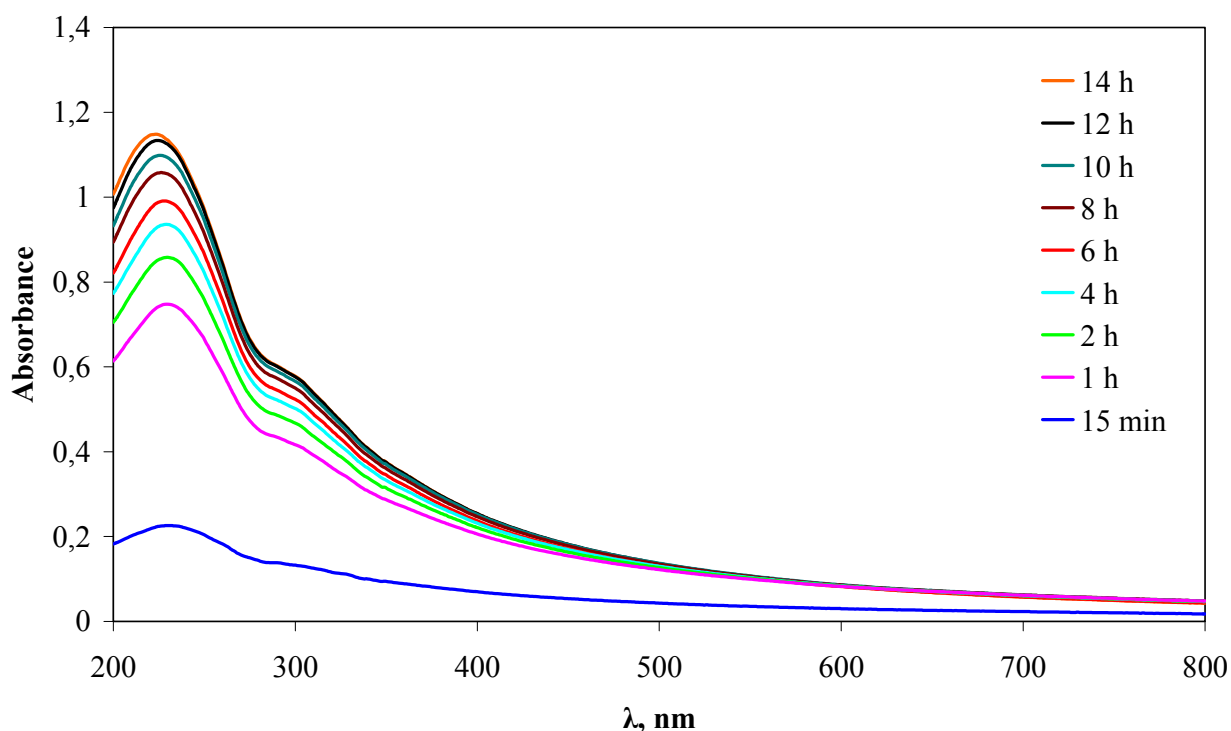
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, στην περίπτωση του δείγματος GO#2 το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μέγιστο της απορρόφησης είναι περίπου στα 227 nm. Οι διαφορές οι οποίες παρατηρούνται στα φάσματα των υδατικών αιωρημάτων των δειγμάτων GO#1 και GO#2, τόσο σε ότι αφορά το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μέγιστο της απορρόφησης, αλλά και σε αυτή καθευατή την τιμή της μέγιστης απορρόφησης, οφείλονται στο διαφορετικό βαθμό οξείδωσης των δύο δειγμάτων και στις διαφορές των οξυγονωμένων χαρακτηριστικών ομάδων οι οποίες έχουν εισαχθεί στο πλέγμα του γραφενίου. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η απολέπιση του δείγματος GO#2 απαιτεί σχετικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα παραμονής στο λουτρό υπερήχων και ολοκληρώνεται σε περίπου 10 έως 12 ώρες.



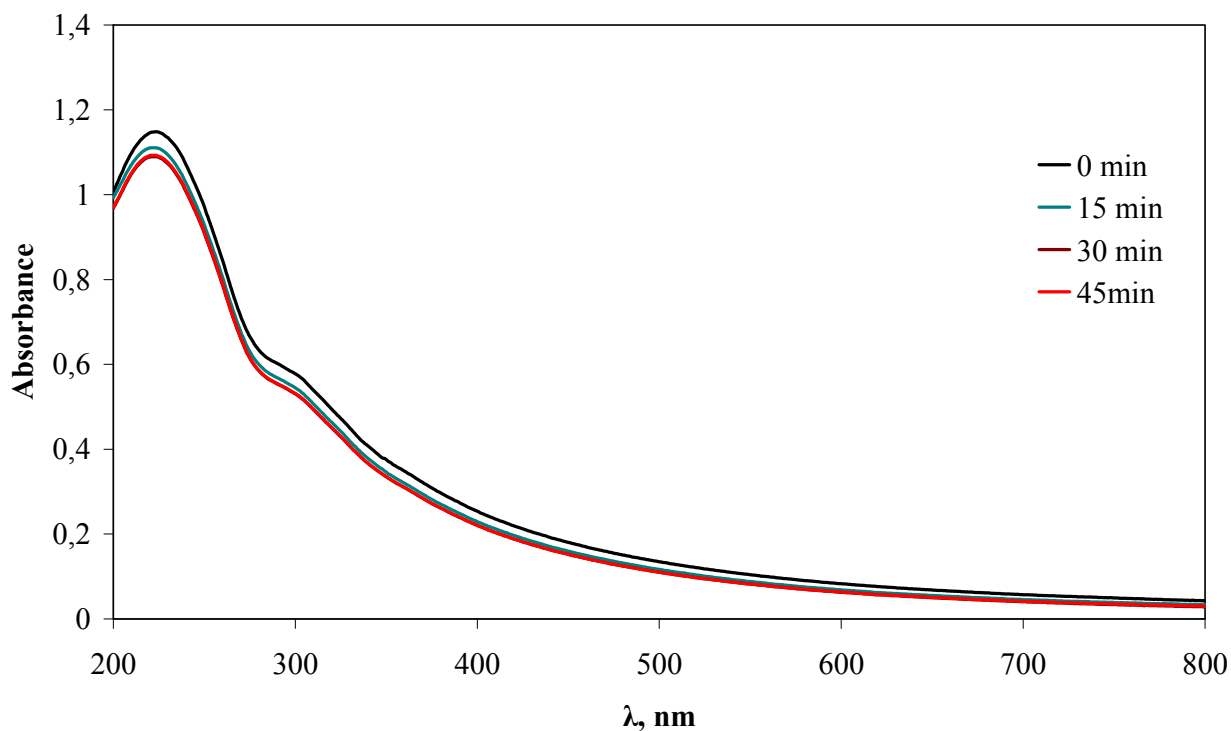
Σχήμα 4.4 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 23 mg/L του δείγματος GO#2 πριν και μετά τη φυγοκέντρησή τους.

Επίσης, σε ότι αφορά τη φυγοκέντρωση του υδατικού αιωρήματος του δείγματος GO#2, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, η απομάκρυνση των σχετικά μεγάλου μεγέθους στερεών έλαβε χώρα μετά από 15 λεπτά φυγοκέντρωσης στις 4.000 στροφές το λεπτό, σε αντιστοιχία με το δείγμα GO#1. Επιπλέον, αν ληφθεί υπόψη η τιμή της μέγιστης απορρόφησης, η οποία όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.3 και 4.4 στην περίπτωση του δείγματος GO#2 εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου στα 227 nm, τότε η μείωση της απορρόφησης μετά τα πρώτα 15 λεπτά φυγοκέντρωσης ήταν περίπου 8%, η οποία παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη για μεγαλύτερους χρόνους φυγοκέντρωσης.

Έπειτα, ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία και για το δείγμα GO#3 και τα αποτελέσματα από τα πειράματα απολέπισης και φυγοκέντρησης συνοψίζονται στα Σχήματα 4.5 και 4.6, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 23 mg/L του δείγματος GO#3 σε τακτά χρονικά διαστήματα.

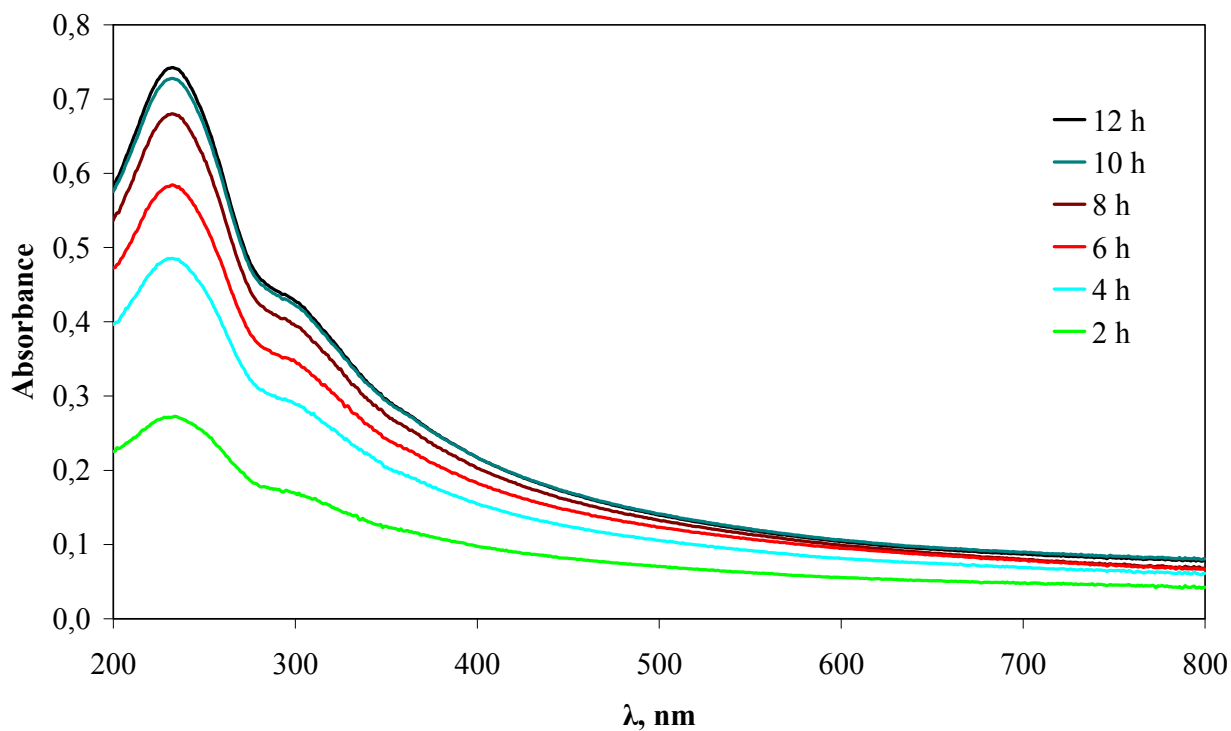


Σχήμα 4.6 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 23 mg/L του δείγματος GO#3 πριν και μετά τη φυγοκέντρησή τους.

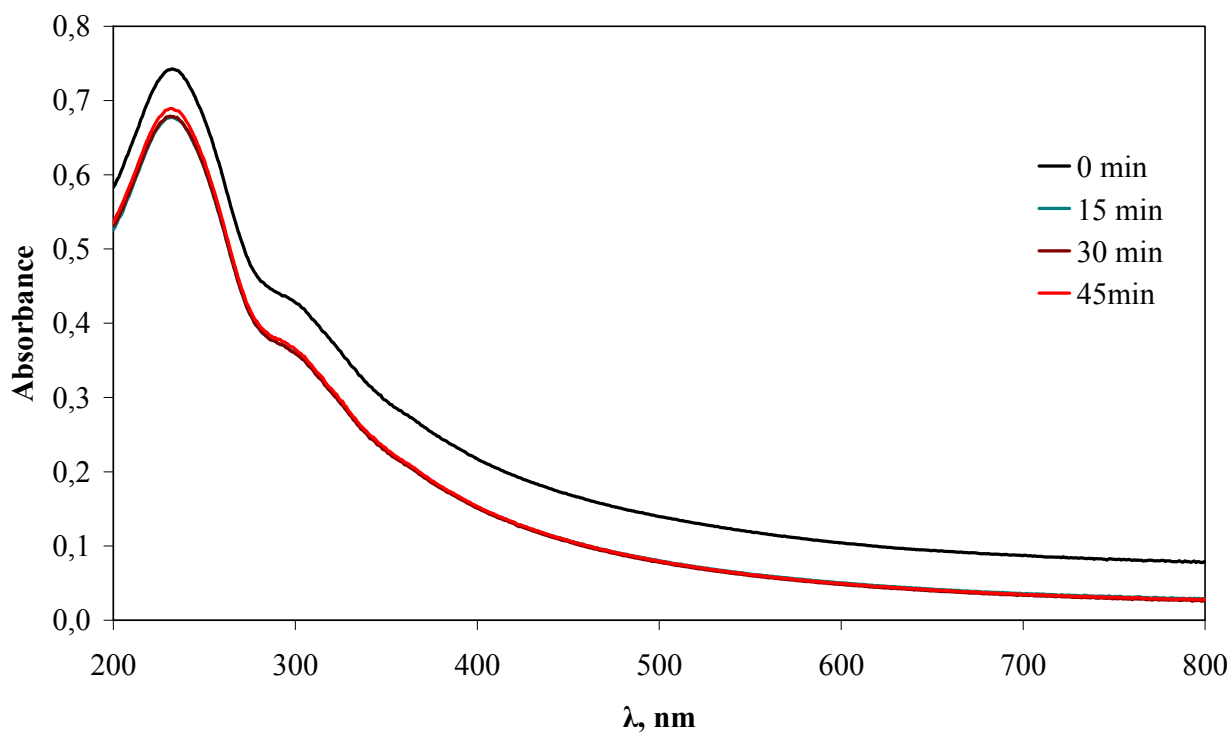
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, στην περίπτωση του δείγματος GO#3 το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μέγιστο της απορρόφησης είναι περίπου στα 224 nm. Η τιμή αυτή του μήκους κύματος είναι πολύ κοντά και πρακτικά ίδια με την αντίστοιχη τιμή του δείγματος GO#2 (227 nm). Επίσης, παρατηρείται ότι η τιμή της μέγιστης απορρόφησης του δείγματος GO#3 είναι 1,1483, η οποία είναι ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή απορρόφησης του δείγματος GO#2, η οποία είναι 1,0824. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στον ελαφρά καλύτερο βαθμό οξείδωσης του GO#3 σε σχέση με το GO#2, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την εισαγωγή περισσότερων οξυγονωμένων ομάδων στο πλέγμα του γραφενίου και άρα μεγαλύτερη απορρόφηση του δείγματος. Ομοίως όπως και στην περίπτωση του δείγματος GO#2, διαπιστώθηκε ότι η απολέπιση του δείγματος GO#3 απαιτεί σχετικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα παραμονής στο λουτρό υπερήχων και ολοκληρώνεται σε περίπου 12 ώρες.

Επίσης, σε ότι αφορά τη φυγοκέντρηση του υδατικού αιωρήματος του δείγματος GO#3, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6, η απομάκρυνση των σχετικά μεγάλου μεγέθους στερεών έλαβε χώρα μετά από 15 λεπτά φυγοκέντρησης στις 4.000 στροφές το λεπτό, σε αντιστοιχία με τα δείγματα GO#1 και GO#2. Επιπλέον, αν ληφθεί υπόψη η τιμή της μέγιστης απορρόφησης, η οποία όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.5 και 4.6 στην περίπτωση του δείγματος GO#3 εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου στα 224 nm, τότε η μείωση της απορρόφησης μετά τα πρώτα 15 λεπτά φυγοκέντρησης ήταν περίπου 3%, η οποία παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη για μεγαλύτερους χρόνους φυγοκέντρησης. Αυτό το σχετικά μικρό ποσοστό απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών πιθανότατα υποδεικνύει ότι τόσο η οξείδωση όσο και η απολέπιση του δείγματος GO#3 έγινε πιο αποτελεσματικά σε σχέση με το δείγμα GO#2 και σαφέστατα πιο αποτελεσματικά σε σχέση με το δείγμα GO#1.

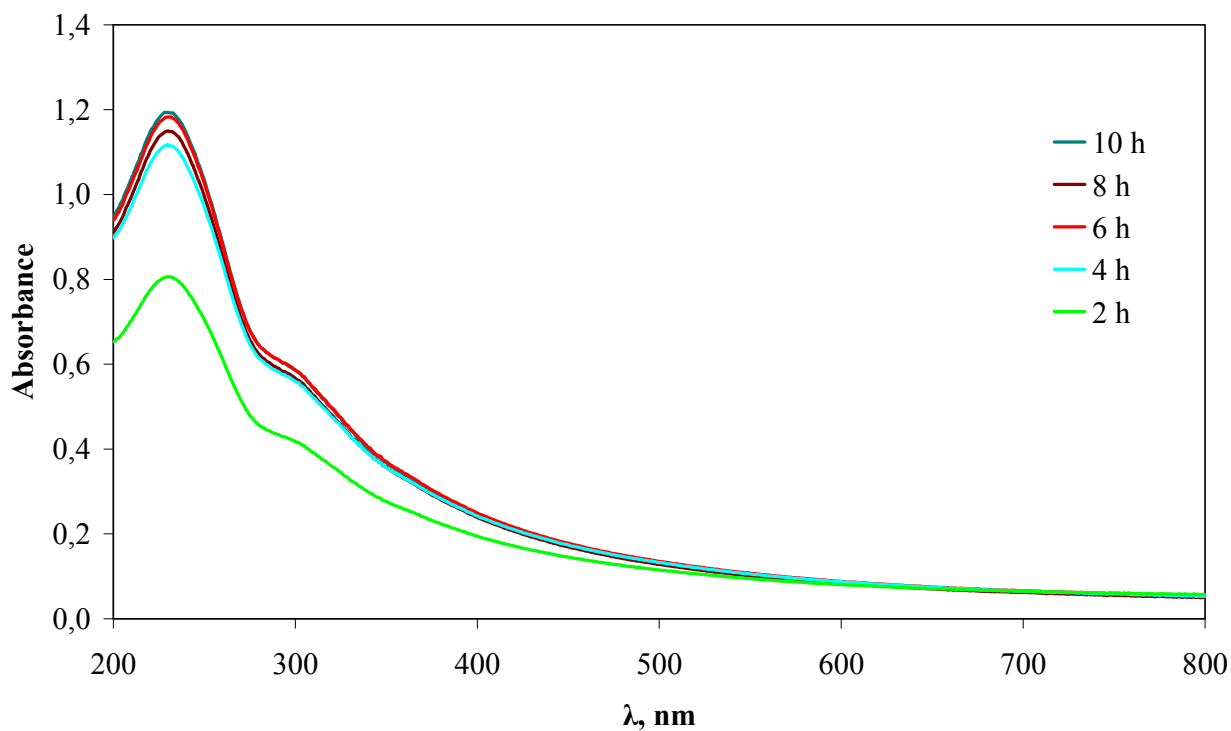
Στο επόμενο στάδιο, παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου των δειγμάτων GO#1, GO#2 και GO#3 σε συγκέντρωση ίση με 1 g/L. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και προηγουμένως με τη διαφορά ότι στις περιπτώσεις αυτές τοποθετήθηκε 1 g από τα δείγματα GO#1, GO#2 και GO#3 σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 1 L υπερκάθαρου νερού και στη συνέχεια τα δείγματα υπέστησαν απολέπιση σε λουτρό υπερήχων, ακολουθούμενη από φυγοκέντρηση. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα και αφού αραιώθηκαν 1/20 με υπερκάθαρο νερό μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησής τους. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απολέπισης και φυγοκέντρησης των δειγμάτων GO#1, GO#2 και GO#3 συνοψίζονται στα Σχήματα 4.7 έως 4.12.



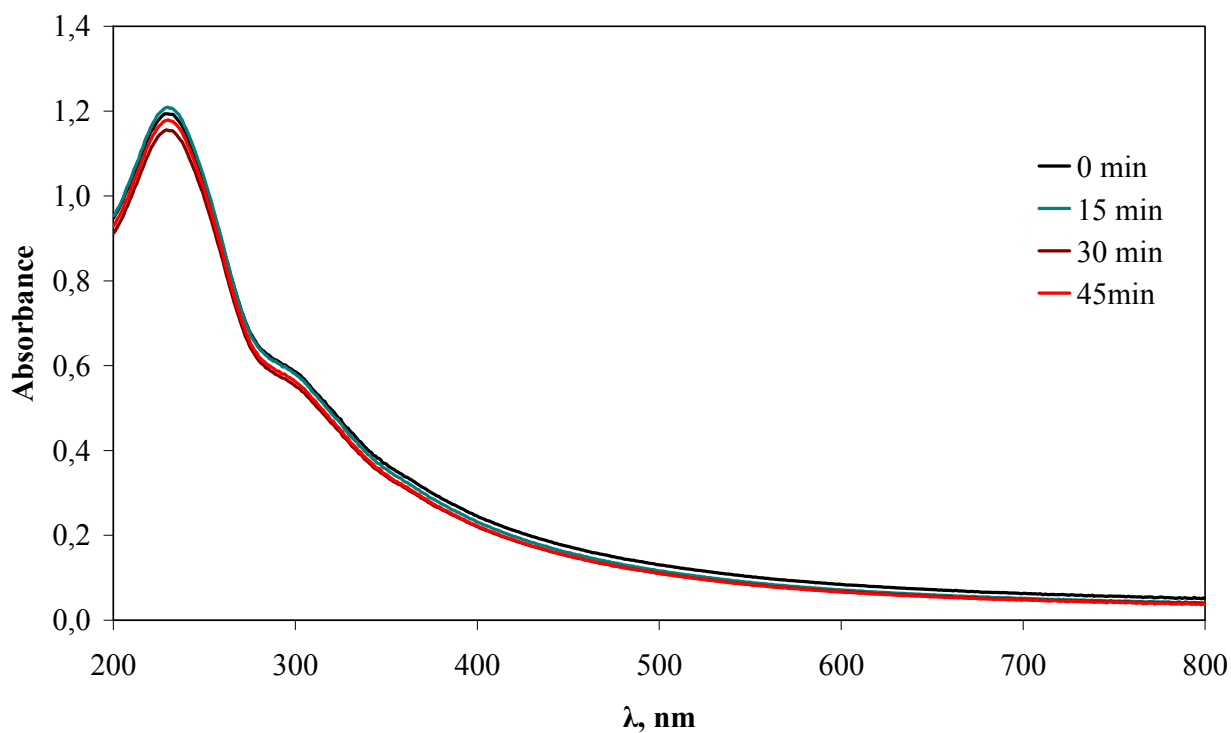
Σχήμα 4.7 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 1 g/L του δείγματος GO#1 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δείγματα έχουν αραιωθεί 1/20.



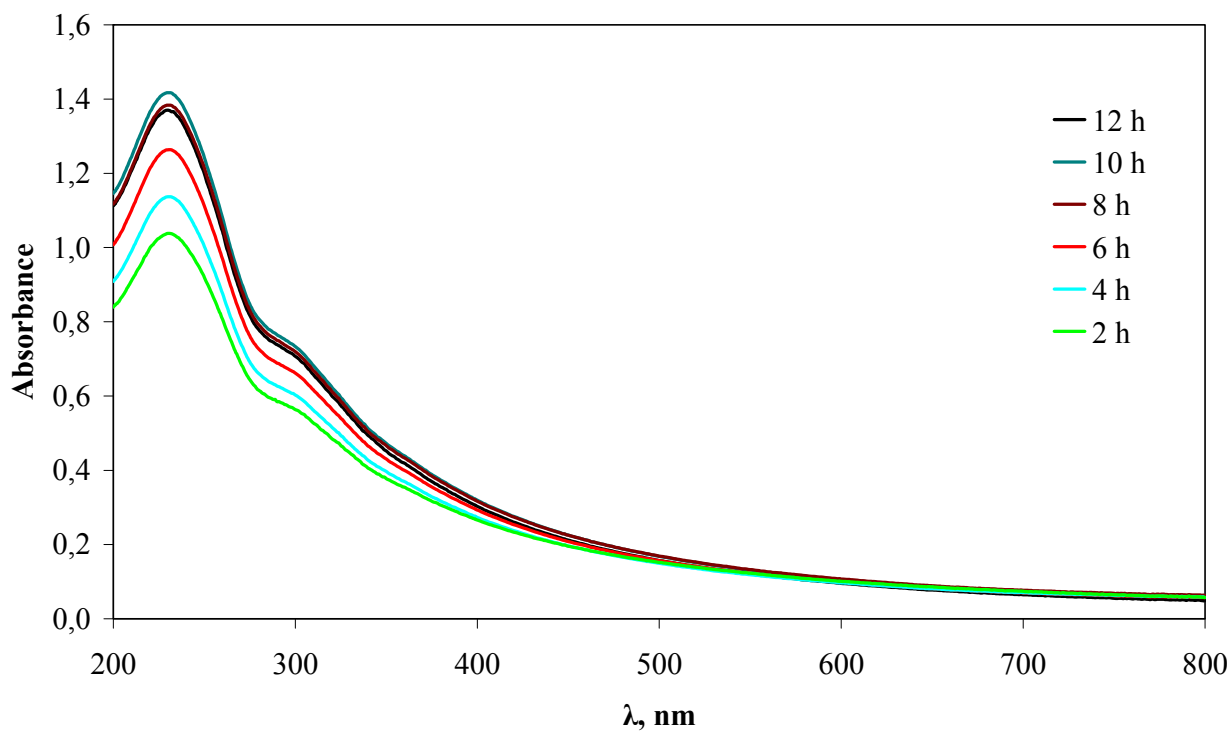
Σχήμα 4.8 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 1 g/L του δείγματος GO#1 πριν και μετά τη φυγοκέντρησή τους. Τα δείγματα έχουν αραιωθεί 1/20.



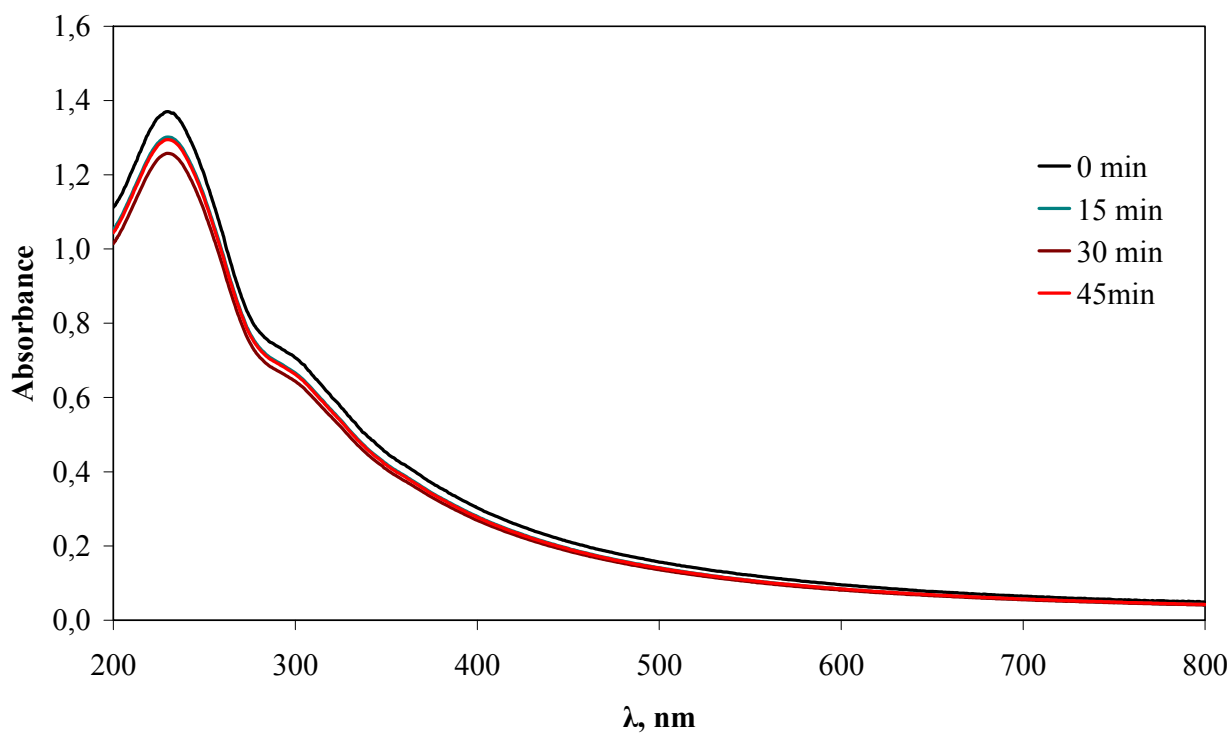
Σχήμα 4.9 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 1 g/L του δείγματος GO#2 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δείγματα έχουν αραιωθεί 1/20.



Σχήμα 4.10 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 1 g/L του δείγματος GO#2 πριν και μετά τη φυγοκέντρησή τους. Τα δείγματα έχουν αραιωθεί 1/20.



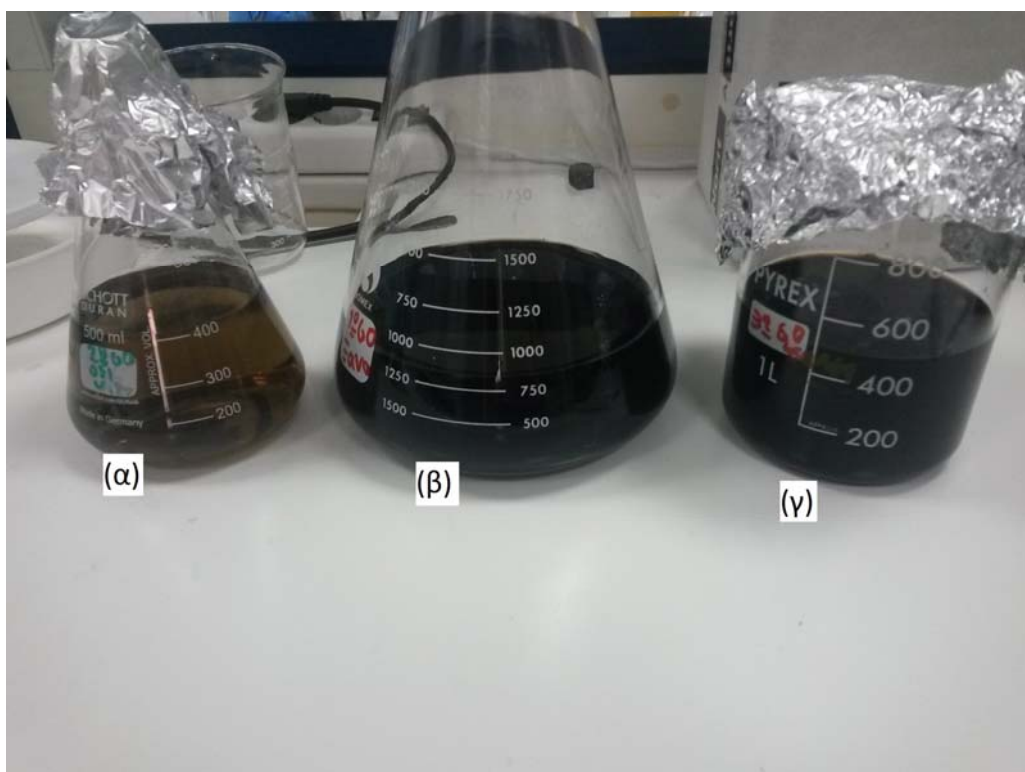
Σχήμα 4.11 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 1 g/L του δείγματος GO#3 σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δείγματα έχουν αραιωθεί 1/20.



Σχήμα 4.12 Φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού υδατικών αιωρημάτων 1 g/L του δείγματος GO#3 πριν και μετά τη φυγοκέντρησή τους. Τα δείγματα έχουν αραιωθεί 1/20.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.7, 4.9 και 4.11, η απολέπιση των δειγμάτων GO#1, GO#2 και GO#3 σε συγκεντρώσεις 1 g/L ακολουθεί την ίδια εικόνα με τα αντίστοιχα πειράματα απολέπισης σε συγκεντρώσεις 23 mg/L, και κατά κανόνα ολοκληρώνεται σε περίπου 10-12 h παραμονής στο λουτρό υπερήχων. Επίσης, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.8, 4.10 και 4.12, οι φυγοκεντρήσεις των δειγμάτων μετά την απολέπισή τους έχουν πρακτικά ολοκληρωθεί στα 15 λεπτά. Τα υδατικά αυτά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου των δειγμάτων GO#1, GO#2 και GO#3 χρησιμοποιήθηκαν στο επόμενο στάδιο για την παρασκευή φίλτρων οξειδίου του γραφενίου.

Στην παρακάτω Εικόνα 4.1 φαίνονται μερικά από τα υδατικά αιωρήματα τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία.



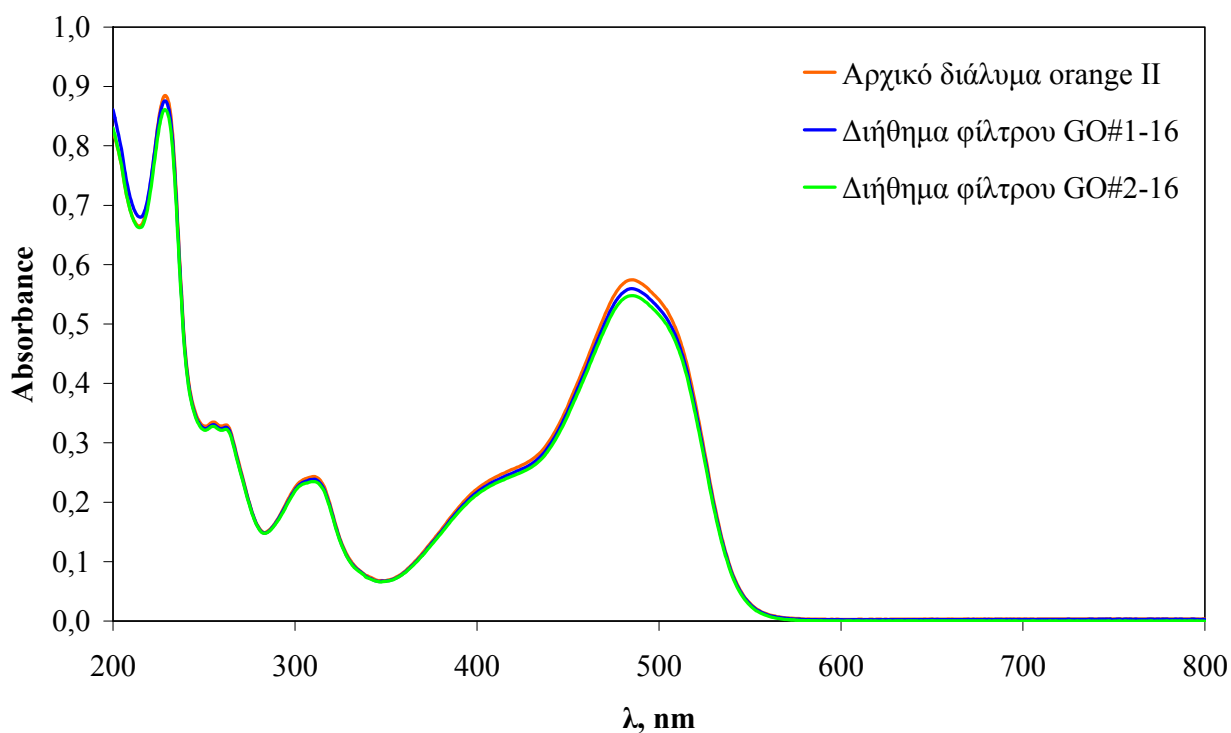
Εικόνα 4.1 Υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου. (α) υδατικό αιώρημα του GO#2 συγκέντρωσης 23 mg/L, (β) υδατικό αιώρημα του GO#1 συγκέντρωσης 1 g/L και (γ) υδατικό αιώρημα του GO#3 συγκέντρωσης 1 g/L.

Αξίζει να τονιστεί για άλλη μια φορά, ότι τα υδατικά αυτά αιωρήματα είναι πάρα πολύ σταθερά για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα. Μετά από αρκετούς μήνες παραμονής τους στο εργαστήριο δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη καθίζηση στερεών, γεγονός το οποίο καταδεικνύει τη σταθερότητά τους.

4.2 Παρασκευή φίλτρων οξειδίου του γραφενίου και δοκιμές διαπερατότητάς τους

Στο επόμενο στάδιο της διαδικασίας, τα υδατικά αιωρήματα του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή φίλτρων, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος. Στις πρώτες αρχικές δοκιμές, διηθήθηκαν 100 mL υδατικού διαλύματος των δειγμάτων GO#1 και GO#2 συγκέντρωσης 23 mg/L. Στη συνέχεια, μετά την παρασκευή των φίλτρων, διηθήθηκαν 50 mL υδατικού διαλύματος της χρωστικής orange II. Διαπιστώθηκε ότι και στις δύο περιπτώσεις το διάλυμα της χρωστικής πέρασε πολύ γρήγορα από τα φίλτρα του οξειδίου του γραφενίου χωρίς να υποστεί κανέναν απολύτως αποχρωματισμό. Αυτό σημαίνει ότι η ποσότητα του οξειδίου του γραφενίου δεν ήταν επαρκής για το σχηματισμό αποτελεσματικού φίλτρου. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν μάλλον αναμενόμενο, μια και η ποσότητα του οξειδίου του γραφενίου στα παραπάνω φίλτρα ήταν περίπου 2,3 mg.

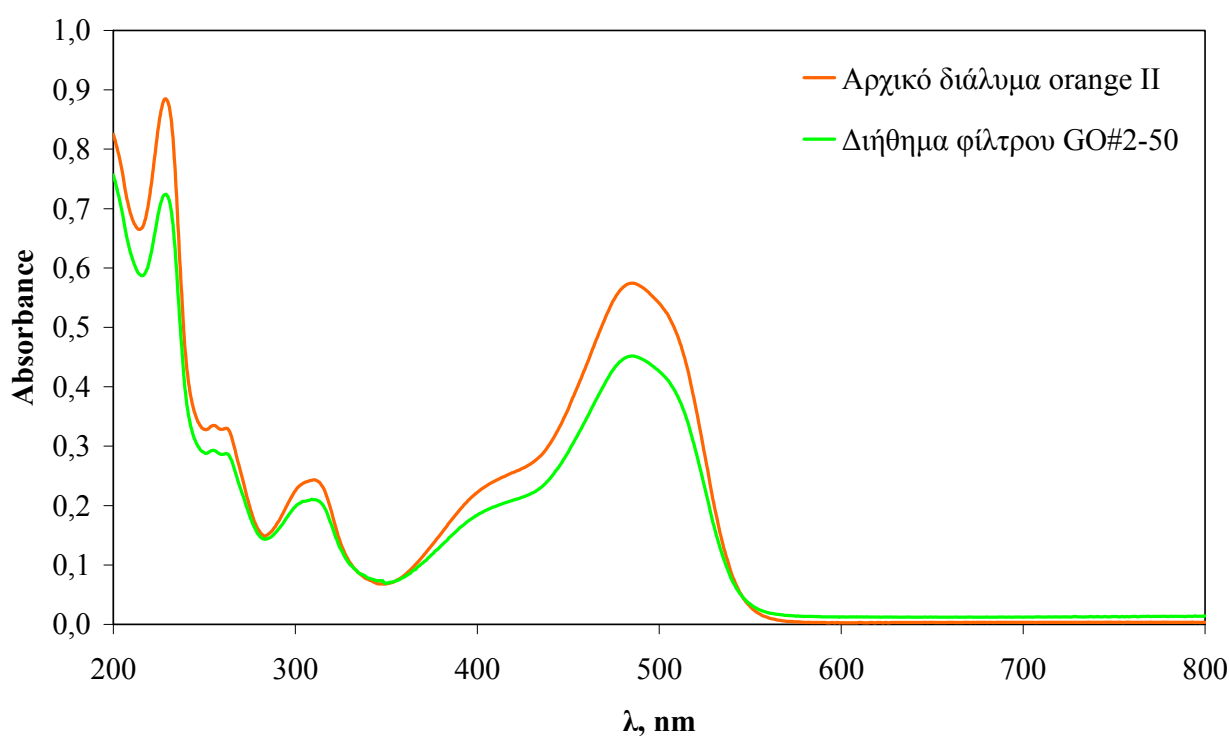
Έπειτα, διηθήθηκαν 700 mL υδατικού διαλύματος των δειγμάτων GO#1 και GO#2 συγκέντρωσης επίσης 23 mg/L. Στην περίπτωση αυτή, η μάζα των φίλτρων του οξειδίου του γραφενίου ήταν περίπου 16 mg, ως εκ τούτου τα φίλτρα αυτά ονομάστηκαν GO#1-16 και GO#2-16, αντίστοιχα. Στη συνέχεια διηθήθηκαν εν νέου 50 mL υδατικού διαλύματος της χρωστικής orange II και διαπιστώθηκε για άλλη μια φορά ότι το διάλυμα δεν υπέστη κανέναν απολύτως αποχρωματισμό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13.



Σχήμα 4.13 Απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής orange II καθώς και των διηθημάτων των φίλτρων GO#1-16 και GO#2-16.

Στο παραπάνω Σχήμα 4.13 φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα φάσματα απορρόφησης των διηθημάτων των φίλτρων GO#1-16 και GO#2-16 πρακτικά ταυτίζονται με το φάσμα απορρόφησης του αρχικού διαλύματος της χρωστικής orange II. Αυτό σημαίνει ότι δεν επιτεύχθηκε κανένας απολύτως αποχρωματισμός του διηθήματος, δηλαδή δεν συγκρατήθηκε καθόλου η χρωστική από το φίλτρο του οξειδίου του γραφενίου.

Τα παραπάνω προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου του γραφενίου για να σχηματιστεί αποτελεσματικό φίλτρο. Ως εκ τούτου, στη συνέχεια των πειραμάτων, για την παρασκευή του επόμενου φίλτρου, διηθήθηκαν 50 mL υδατικού αιωρήματος GO#2 συγκέντρωσης 1 g/L. Ως εκ τούτου, η μάζα του φίλτρου το οποίο σχηματίστηκε ήταν περίπου 50 mg και το φίλτρο αυτό ονομάστηκε GO#2-50. Κατόπιν, διηθήθηκαν εκ νέου 50 mL του υδατικού διαλύματος της χρωστικής orange II συγκέντρωσης 10 mg/L και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.14.



Σχήμα 4.14 Απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής orange II καθώς και του διηθήματος του φίλτρου GO#2-50.

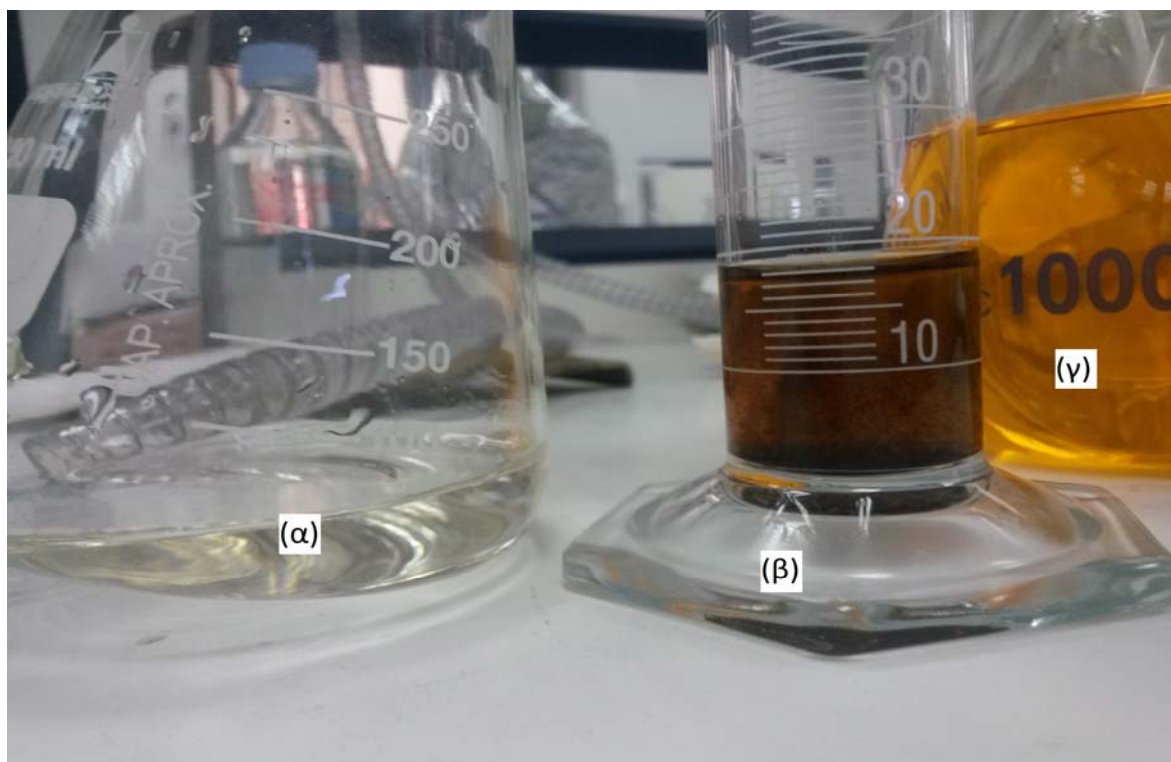
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14, η απορρόφηση του διηθήματος ήταν σχετικά μειωμένη σε σχέση με την απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής. Αν ληφθεί υπόψη η τιμή της απορρόφησης της χρωστικής στο μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζεται το μέγιστο της απορρόφησης στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, δηλαδή στα 485 nm, τότε

το ποσοστό αποχρωματισμού του διηθήματος ισούται με 21%. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αρκετά ενθαρρυντικό και αποδεικνύει ότι πράγματι τα φίλτρα οξειδίου του γραφενίου μπορούν να προκαλέσουν αποχρωματισμό του διαλύματος της χρωστικής orange II.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση των αρχικών συνθηκών παρασκευής του οξειδίου του γραφενίου και ως εκ τούτου παρασκευάστηκε ένα νέο φίλτρο αποτελούμενο από το δείγμα GO#3. Για το σκοπό αυτό, διηθήθηκαν 50 mL υδατικού αιωρήματος GO#3 συγκέντρωσης 1 g/L. Άρα, η μάζα του φίλτρου το οποίο σχηματίστηκε ήταν πάλι περίπου 50 mg και το φίλτρο αυτό ονομάστηκε GO#3-50_01. Κατόπιν, διηθήθηκαν εκ νέου 50 mL του υδατικού διαλύματος της χρωστικής orange II συγκέντρωσης 10 mg/L. Πριν ολοκληρωθεί εντελώς η διήθηση του διαλύματος της χρωστικής, η διάταξη αποσυνδέθηκε από τη γραμμή κενού και λήφθηκε ποσότητα τόσο από το υπερκείμενο διάλυμα της χρωστικής το οποίο δεν είχε διηθηθεί, όσο και από το διήθημα, και μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησής τους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο Σχήμα 4.15.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διευκρινιστεί μια πάρα πολύ σημαντική λεπτομέρεια. Η διήθηση των 50 mL του υδατικού αιωρήματος του GO#3 συγκέντρωσης 1 g/L σταμάτησε λίγο πριν αποστραγγιστεί εντελώς το υδατικό αιώρημα του GO#3. Δηλαδή, το πάνω μέρος του φίλτρου το οποίο είχε σχηματιστεί ήταν σε επαφή με μια μικρή ποσότητα του υδατικού αιωρήματος του GO#3, η οποία μόλις κάλυπτε την επιφάνεια του φίλτρου. Στη συνέχεια, προστέθηκαν τα 50 mL του υδατικού διαλύματος της χρωστικής orange II αργά και πάρα πολύ προσεκτικά, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν έντονες αναταράξεις στην επιφάνεια του φίλτρου. Ωστόσο παρόλα αυτά, μια μικρή ποσότητα οξειδίου του γραφενίου από την επιφάνεια του φίλτρου είχε ανακινηθεί και βρισκόταν με τη μορφή αιωρήματος στο υπερκείμενο διάλυμα της χρωστικής. Αυτό απεικονίζεται στην παρακάτω Εικόνα 4.2, όπου φαίνονται το αρχικό διάλυμα της χρωστικής, το διήθημα και το υπερκείμενο υγρό το οποίο δεν είχε διηθηθεί.

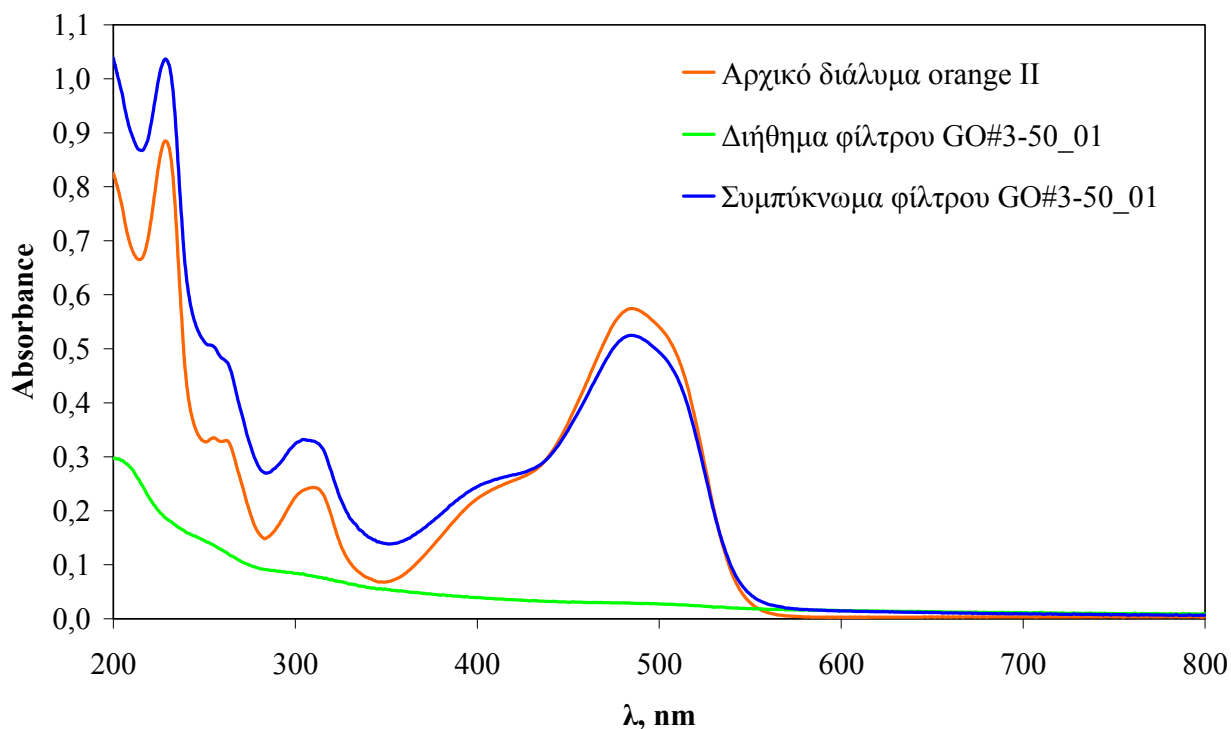
Με άλλα λόγια, διαπιστώθηκε ότι όταν κατά την παρασκευή του φίλτρου του οξειδίου του γραφενίου το υδατικό αιώρημα δεν αποστραγγίζεται εντελώς, τότε τα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου τα οποία αποτελούν το φίλτρο, ιδιαίτερα αυτά που βρίσκονται στην επιφάνεια του, δεν συγκρατούνται ισχυρά ενωμένα μεταξύ τους με αποτέλεσμα μια μικρή ποσότητα τους να μεταβαίνει με τη μορφή αιωρήματος στο προστιθέμενο διάλυμα της χρωστικής. Για να μετρηθεί με ακρίβεια το φάσμα απορρόφησης του υπερκείμενου διαλύματος της χρωστικής, το διάλυμα αυτό φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά στις 13.200 στροφές το λεπτό για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων οξειδίου του γραφενίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.2 (α) Διήθημα του διαλύματος της χρωστικής, (β) υπερκείμενο μη διηθημένο διάλυμα και (γ) αρχικό διάλυμα της χρωστικής.



Εικόνα 4.3 Φυγοκέντρηση του αιωρήματος (β) της Εικόνας 4.2 για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων οξειδίου του γραφενίου.

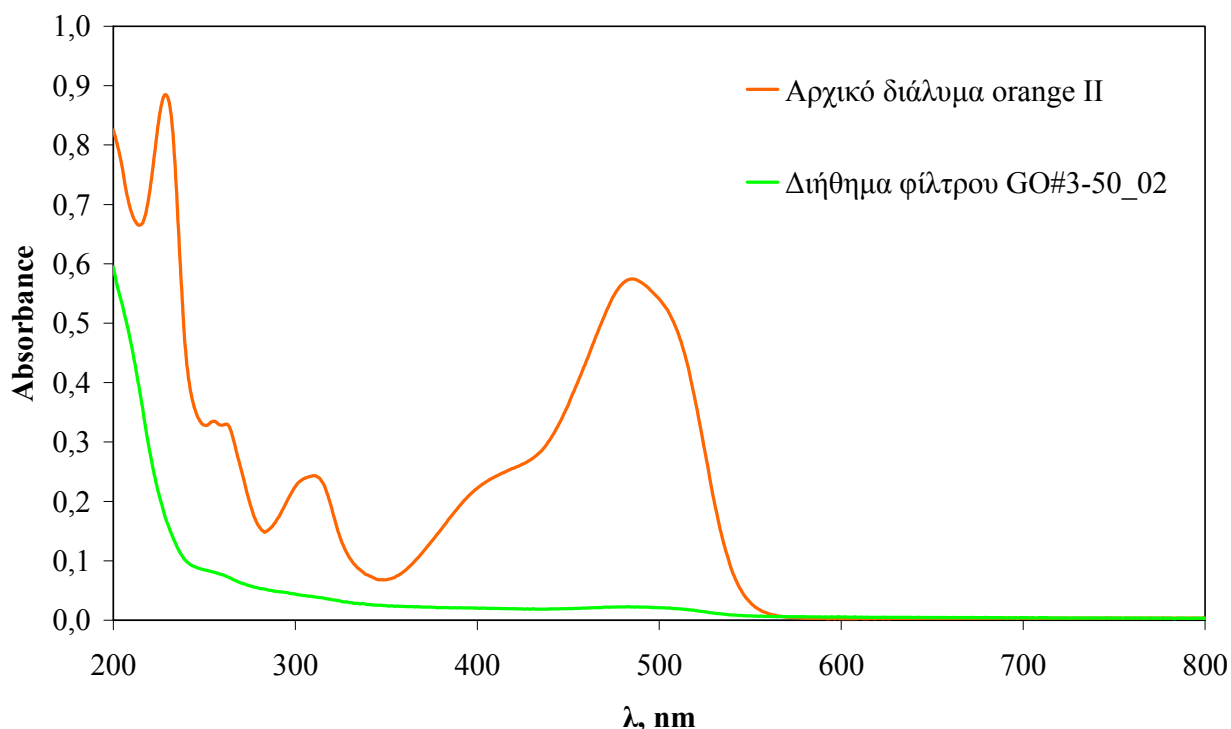


Σχήμα 4.15 Απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής orange II καθώς και του διηθήματος του φίλτρου GO#3-50_01.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15, στην περίπτωση αυτή η απορρόφηση του διηθήματος ήταν κατά πολύ μειωμένη σε σχέση με την απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής. Το αποτέλεσμα αυτό φάνηκε και οπτικά, μια και το διήθημα ήταν σχεδόν άχρωμο, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.2 (α). Αν ληφθεί υπόψη η τιμή της απορρόφησης της χρωστικής στα 485 nm, τότε το ποσοστό αποχρωματισμού του διηθήματος στην περίπτωση αυτή υπερβαίνει το 95%. Επιπλέον, η απορρόφηση του συμπυκνώματος παρουσιάζει σχεδόν ίδια απορρόφηση με αυτήν του αρχικού διαλύματος της χρωστικής. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εξαιρετικά ενθαρρυντικό και αποδεικνύει ότι εκτός από τη μάζα του φίλτρου, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και ο βαθμός οξείδωσης του οξειδίου του γραφενίου και οι εν γένει συνθήκες παρασκευής του, μια και τα φίλτρα GO#2-50 και GO#3-50 έχουν περίπου την ίδια μάζα και διαφέρουν μόνο ως προς τις αρχικές συνθήκες παρασκευής τους.

Στη συνέχεια ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα της παραπάνω διεργασίας ως προς την παρασκευή του φίλτρου του οξειδίου του γραφενίου. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε ένα νέο φίλτρο μάζας περίπου 50 mg αποτελούμενο από το δείγμα GO#3, ακριβώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και το φίλτρο αυτό ονομάστηκε GO#3-50_02. Κατόπιν, διηθήθηκαν εκ νέου 50 mL του υδατικού διαλύματος της χρωστικής orange II συγκέντρωσης 10 mg/L και

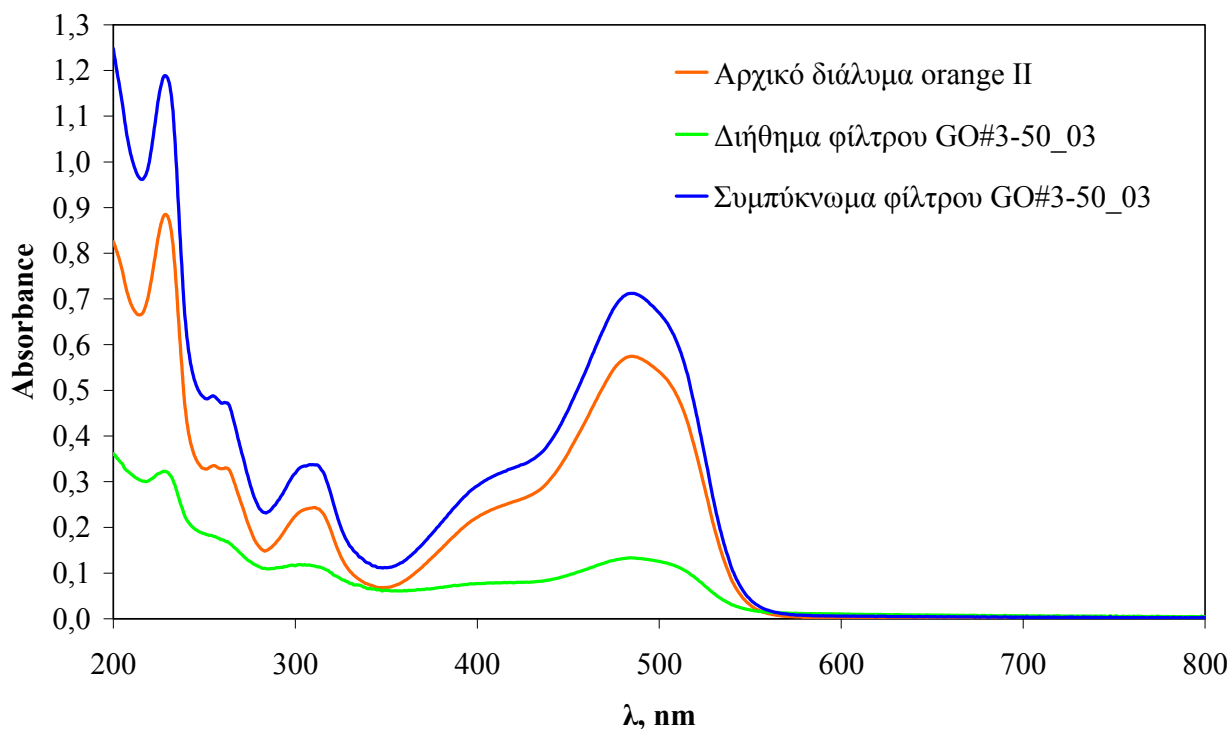
μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης του αρχικού διαλύματος της χρωστικής και του διηθήματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16.



Σχήμα 4.16 Απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής orange II καθώς και του διηθήματος του φίλτρου GO#3-50_02.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16, και στην περίπτωση αυτή η απορρόφηση του διηθήματος ήταν κατά πολύ μειωμένη σε σχέση με την απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής. Αν πάλι ληφθεί υπόψη η τιμή της απορρόφησης της χρωστικής στα 485 nm, τότε το ποσοστό αποχρωματισμού του διηθήματος και στην περίπτωση αυτή υπερβαίνει το 95%. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει την εξαιρετική επαναληψιμότητα της όλης διεργασίας παρασκευής του φίλτρου οξειδίου του γραφενίου.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε ένα νέο φίλτρο μάζας περίπου 50 mg αποτελούμενο από το δείγμα GO#3, ακριβώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και το φίλτρο αυτό ονομάστηκε GO#3-50_03. Κατόπιν, στο πείραμα αυτό διηθήθηκαν 200 mL του υδατικού διαλύματος της χρωστικής orange II συγκέντρωσης 10 mg/L. Όπως και στα προηγούμενα πειράματα, πριν ολοκληρωθεί εντελώς η διήθηση του διαλύματος της χρωστικής, η διάταξη αποσυνδέθηκε από τη γραμμή κενού και λήφθηκε ποσότητα τόσο από το υπερκείμενο διάλυμα της χρωστικής το οποίο δεν είχε διηθηθεί, όσο και από το διήθημα, και μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησής τους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο Σχήμα 4.17.



Σχήμα 4.17 Απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής orange II καθώς και του διηθήματος του φίλτρου GO#3-50_03.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17, στην περίπτωση αυτή η απορρόφηση του διηθήματος ήταν αισθητά μειωμένη σε σχέση με την απορρόφηση του αρχικού διαλύματος της χρωστικής, ταυτόχρονα όμως η απορρόφηση του συμπυκνώματος ήταν αυξημένη σε σχέση με το αρχικό διάλυμα της χρωστικής. Αν πάλι ληφθεί υπόψη η τιμή της απορρόφησης της χρωστικής στα 485 nm, τότε το ποσοστό αποχρωματισμού του διηθήματος ήταν περίπου 77%, ενώ το ποσοστό αύξησης της συγκέντρωσης του συμπυκνώματος σε σχέση με το αρχικό διάλυμα της χρωστικής ήταν περίπου 24%. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πάρα πολύ ενδιαφέρον και δείχνει ότι ένα μέρος της μάζας της χρωστικής διέρχεται από το φίλτρο, ένα άλλο μέρος αυτής συγκρατείται πάνω στο φίλτρο, ενώ το υπόλοιπο παραμένει στο αρχικό διάλυμα υπό τη μορφή συμπυκνώματος.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι έγιναν μερικές ακόμα δοκιμές για την παρασκευή επιπλέον φίλτρων οξειδίου του γραφενίου οι οποίες όμως δεν στέφθηκαν από επιτυχία. Η αιτία της αποτυχίας αυτής πιθανότατα είναι η εξής: στις περιπτώσεις αυτές μόλις τελείωνε η διαδικασία διήθησης του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου, τα φίλτρα αφέθηκαν να στραγγίσουν εντελώς, δηλαδή να απομακρυνθεί πλήρως το νερό το οποίο ήταν εγκλωβισμένο στο εσωτερικό τους. Στη συνέχεια γινόταν η προσθήκη του διαλύματος της χρωστικής και διαπιστώθηκε ότι στις περιπτώσεις αυτές ο αποχρωματισμός του διηθήματος ήταν σχεδόν αμελητέος. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι κατά την πλήρη αποστράγγιση του φίλτρου και

την απομάκρυνση όλης της ποσότητας του εγκλωβισμένου νερού, πιθανόν να σχηματίζονται κανάλια σχετικά μεγάλου μεγέθους ή ρωγμές, οι οποίες επιτρέπουν τη διέλευση του διαλύματος της χρωστικής χωρίς να επιτευχθεί αποχρωματισμός της. Αντίστοιχη συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις όπου τα φίλτρα οξειδίου του γραφενίου μετά την παρασκευή τους ήταν σε ενυδατωμένη, σχετικά υδαρή μορφή. Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για την αποτελεσματική παρασκευή των φίλτρων, αυτά θα πρέπει να διατηρούνται σε ενυδατωμένη μορφή. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα είναι αρκετά ενδιαφέροντα και ενθαρρυντικά και χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία συνοψίζονται ως εξής:

- Η διεργασία οξείδωσης του γραφίτη προς οξειδίου του γραφενίου εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τις συνθήκες της αντίδρασης οξείδωσης. Ως εκ τούτου, απαιτείται προσεκτικός έλεγχος των συνθηκών οξείδωσης ώστε να επιτευχθεί ο βέλτιστος βαθμός οξείδωσης. Το οξείδιο του γραφενίου δεν έχει σταθερή και καθορισμένη δομή και ως εκ τούτου η βελτιστοποίηση της σύνθεσής του και οι τελικές ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος εξαρτώνται από το είδος και τη φύση της εκάστοτε εφαρμογής.
- Η διαδικασία παρασκευής υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων απαιτεί λεπτομερή παρακολούθηση του χρόνου ακτινοβολήσης ώστε να επιτευχθεί ο βέλτιστος βαθμός απολέπισης (αποκόλλησης) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου. Η παρακολούθηση τη όλης διεργασίας απολέπισης μπορεί να γίνει πάρα πολύ αποτελεσματικά με τη χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού.
- Η διαχωριστική ικανότητα των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό τόσο από τη μάζα του φίλτρου όσο και από τη φύση και το βαθμό οξείδωσης του οξειδίου του γραφενίου. Επιπλέον, η όλη διαδικασία παρασκευής του φίλτρου απαιτεί προσεκτικό και λεπτομερή έλεγχο των συνθηκών για την παρασκευή αποτελεσματικών φίλτρων.
- Κατέστη δυνατή η παρασκευή φίλτρων οξειδίου του γραφενίου με εξαιρετικά επαναλήψιμο τρόπο τα οποία οδήγησαν σε πολύ μεγάλο αποχρωματισμό υδατικών διαλυμάτων της χρωστικής orange II, ο οποίος υπερέβαινε το 95%.

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα κρίνονται ως πολύ ενδιαφέροντα και ιδιαίτεως ενθαρρυντικά και απαιτείται περαιτέρω μελέτη για τη βελτιστοποίηση της παρασκευής των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου αλλά και της διαχωριστικής τους ικανότητας. Συγκεκριμένα κρίνεται αναγκαίο να διερευνηθούν περαιτέρω τα εξής:

- Η διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη προς οξείδιο του γραφίτη. Κρίνεται σκόπιμο να πραγματοποιηθούν περαιτέρω πειράματα οξείδωσης μεταβάλλοντας τις συνθήκες της

- Λεπτομερής χαρακτηρισμός των υλικών με διάφορες φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές τεχνικές, ώστε να καταστεί δυνατή η συσχετιστεί της δομή τους με τη δραστικότητά τους.
- Βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής των φίλτρων οξειδίου του γραφενίου με προσεκτικό έλεγχο της διεργασίας παρασκευής τους. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η όλη διαδικασία παρασκευής των φίλτρων με τη διάταξη ελαττωμένης πίεσης η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική ήταν αρκετά χρονοβόρα, μια και συνήθως η διαδικασία παρασκευής του κάθε φίλτρου διαρκούσε μερικές ημέρες. Ως εκ τούτου, κρίνεται σκόπιμο να κατασκευαστεί μία άλλη διάταξη για την παρασκευή των εν λόγω φίλτρων η οποία θα στηρίζεται στη διήθηση υπό αυξημένη πίεση της τάξης των μερικών bar (έως περίπου 5 bar), έτσι ώστε να επιταχυνθούν κατά πολύ τα πειράματα παρασκευής των φίλτρων.
- Μελέτη της διαχωριστικής ικανότητας των φίλτρων του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιώντας επιπλέον ουσίες οι οποίες απαντώνται συχνά στα φυσικά νερά αλλά και στα επεξεργασμένα αστικά απόβλητα, όπως ανόργανα ιόντα αλλά και οργανικούς ρύπους αναδεδόμενου ενδιαφέροντος.
- Κατασκευή συστημάτων μεμβρανών οι οποίες να περιέχουν οξείδιο του γραφενίου για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Παραπομπές

- Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 574.
- Brown T.E., LeMay H.E.H., Bursten B.E., Murphy C., Woodward P., Stoltzfus M.E., *Chemistry: The Central Science*, 13th Edition, Pearson, New Jersey, USA, 2015.
- Chen L., Hernandez Y., Feng X.L., Müllen K., *From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis*, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 7640–7654.
- Chua C.K. and Pumera M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 291-312.
- Ciesielski A. and Samori P., Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 381-398.
- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglou G., *MWH's Water Treatment Principles and Design*, 3rd Edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, USA, pp. 819-902, 2012.
- Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.-B.T., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*, 448 (2007) 457-460.
- Dimiev A.M. and Tour J.M., Mechanism of Graphene Oxide Formation, *ACS Nano*, 8 (2014) 3060–3068.
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S., The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 228–240.
- Eigler S. and Hirsch A., Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 7720 – 7738.
- Ferrari A.C., et al., Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*, 7 (2015) 4598-4810.
- Geim A. K. and Novoselov K. S., The rise of graphene, *Nature Materials*, 6 (2007) 183-191.
- Goh P.S. and Ismail A.F., Graphene-based nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology, *Desalination*, 356 (2015) 115–128.
- Goh K., Setiawan L., Wei L., Si R., Fane A.G., Wang R., Chen Y., Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process, *Journal of Membrane Science*, 474 (2015) 244–253.
- Han Y., Xu Z., Gao C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 3693–3700.

- Hegab H.M. and Zou L., Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification, *Journal of Membrane Science*, 484 (2015) 95–106.
- Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 563–568.
- Huang H., Ying Y., Peng X., Graphene oxide nanosheet: an emerging star material for novel separation membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 13772–13782.
- Huang X., Qi X., Freddy Boey F., Zhang H. Graphene-based composites, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 666–686.
- Hummers Jr. W.S. and Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339–1339.
- Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- Joshi R.K., Carbone P., Wang F.C., Kravets V.G., Su Y., Grigorieva I.V., Wu H.A., Geim A.K., Nair R.R. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes, *Science*, 343 (2014) 752-754.
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (1985) 162 – 163.
- León V., Quintana M., Herrero M.A., Fierro J.L.G., de la Hoz A., Prato M., Vázquez E. Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine, *Chemical Communications*, 47 (2011) 10936–10938.
- Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff RS. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labelling, *Nano Letters*, 9 (2009) 4268-4272.
- Mahmoud K.A., Mansoor B., Mansour A., Khraisheh M., Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination, *Desalination*, 356 (2015) 208–225.
- Mukhopadhyay P. and Gupta R.K., Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2012.
- Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N., Grigorieva I.V., Geim A.K. Unimpeded permeation of water through Helium-leak-tight graphene-based membranes, *Science*, 335 (2012) 442-444.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669.

- Novoselov K.S., Graphene: Materials in the Flatland (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 6986 – 7002.
- Shen Y., Fang Q., Chen B., Environmental Applications of Three-Dimensional Graphene-Based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection, *Environmental Science and Technology*, 49 (2015) 67–84.
- Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 1178–1271.
- Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F.L., *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, Singapore, McGraw Hill, 5th Edition, 2014.
- van Loon G.W. and Duffy S.J. *Environmental Chemistry: A global perspective*, Oxford University Press, 3rd Edition, Oxford, UK, 2011.
- Yang X., Qiu L., Cheng C, Wu Y, Ma Z.-F., Li D., Ordered Gelation of Chemically Converted Graphene for Next-Generation Electroconductive Hydrogel Films, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 7325 –7328.
- Yu J.-G., Yu L.-Y., Yang H., Liu Q., Chen X.-H., Jiang X.-Y., Chen X.-Q., Jiao F.-P., Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, pre-concentration and removal of gases, organic compounds and metal ions, *Science of the Total Environment*, 502 (2015) 70–79.