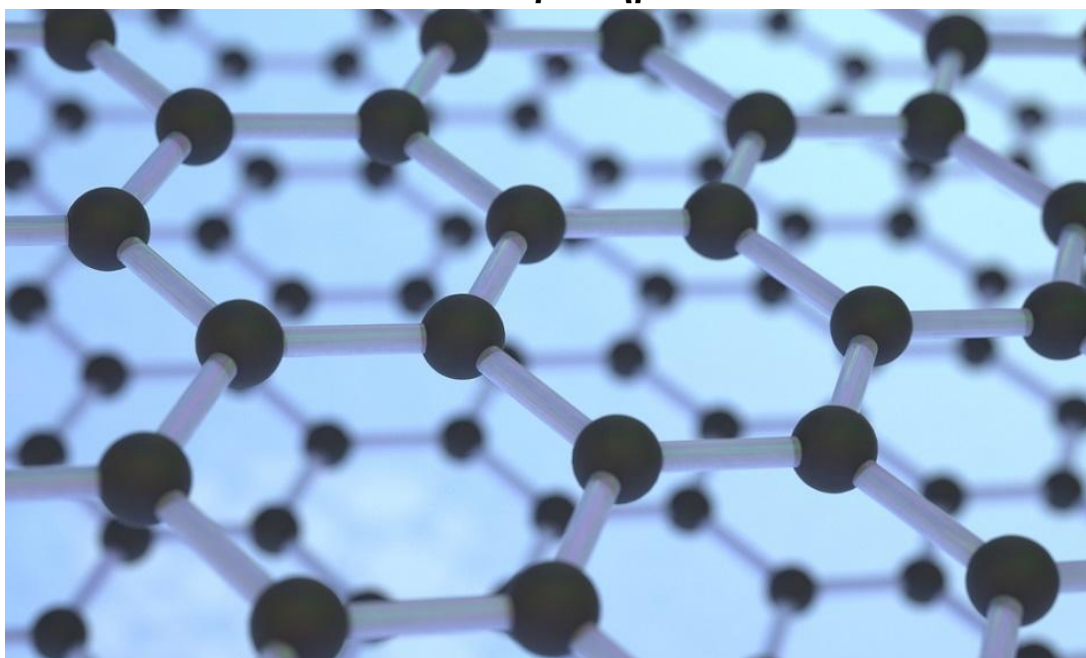




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
Περιβαλλοντική Μηχανική

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Διατριβή

**Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου και αναγωγή του με διάφορα αναγωγικά
αντιδραστήρια**



ΓΕΩΡΓΙΟΣ Γ. ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ

Εξεταστική επιτροπή:

Επικουρος Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Αναπληρωτής Καθηγητής Πέτρος Γκίκας

Επικουρη Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Χανιά, Νοέμβριος 2018

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Κεφάλαιο 1. Γραφένιο.....	6
1.1. Εισαγωγή στον άνθρακα.....	6
1.2. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	7
1.3. Γραφένιο.....	9
1.4. Σύνθεση του γραφενίου.....	11
1.5. Γραφίτης προς οξείδιο του γραφενίου.....	15
1.6. Οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου.....	17
1.7. Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου.....	18
1.8. Ιδιότητες του γραφενίου.....	21
1.9. Εφαρμογές του γραφενίου.....	24
1.10. Προσροφητικά υλικά με βάση το γραφένιο.....	25
Κεφάλαιο 2. Πειραματικό μέρος.....	27
2.1. Υλικά και αντιδραστήρια.....	27
2.2. Πειραματικός εξοπλισμός.....	28
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα.....	29
3.1. Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου.....	29
3.2. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.....	43
3.3. Παρασκευή των RGO.....	46
3.3.1. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με ασκορβικό οξύ.....	46
3.3.2. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με νάτριο βόριο υδρίδιο (NaBH ₄).....	48
3.3.3. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με υδροϊώδιο (HI).....	51
4. Συμπεράσματα και Μελλοντική έρευνα.....	56
5. Παραπομπές.....	58

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το ακαδημαϊκό εξάμηνο 2017-2018.

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 κατά την διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής, όποτε τον χρειάστηκα ήταν πάντα διαθέσιμος.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή τον κ. Αναπληρωτή Καθηγητή Πέτρο Γκίκα και την κ. Επίκουρη Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Τυροβολά Κωνσταντίνα για την βοήθεια της στο εργαστήριο και για την ψυχολογική υποστήριξη.

Ευχαριστώ επίσης την οικογένειά μου για την ψυχολογική και οικονομική υποστήριξη.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου GO και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου RGO. Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος ήταν να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη και παρασκευής του οξειδίου του γραφενίου. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν διάφορες συνθέσεις οξειδίου του γραφίτη με οξείδωσή του με υπερμαγγανικό κάλλιο. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο λεπτομερή έλεγχο των πειραματικών συνθηκών οξείδωσης, καθώς αυτές επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες, την μορφή ακόμη και την ποσότητα 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. Μετέπειτα ακολούθησε η προσθήκη διαφόρων αναγωγικών αντιδραστηρίων όπως ασκορβικό οξύ, νάτριο βόριο υδρίδιο και υδροϊώδιο στα υδατικά αιωρήματα του γραφενίου προς παρασκευή του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου RGO.

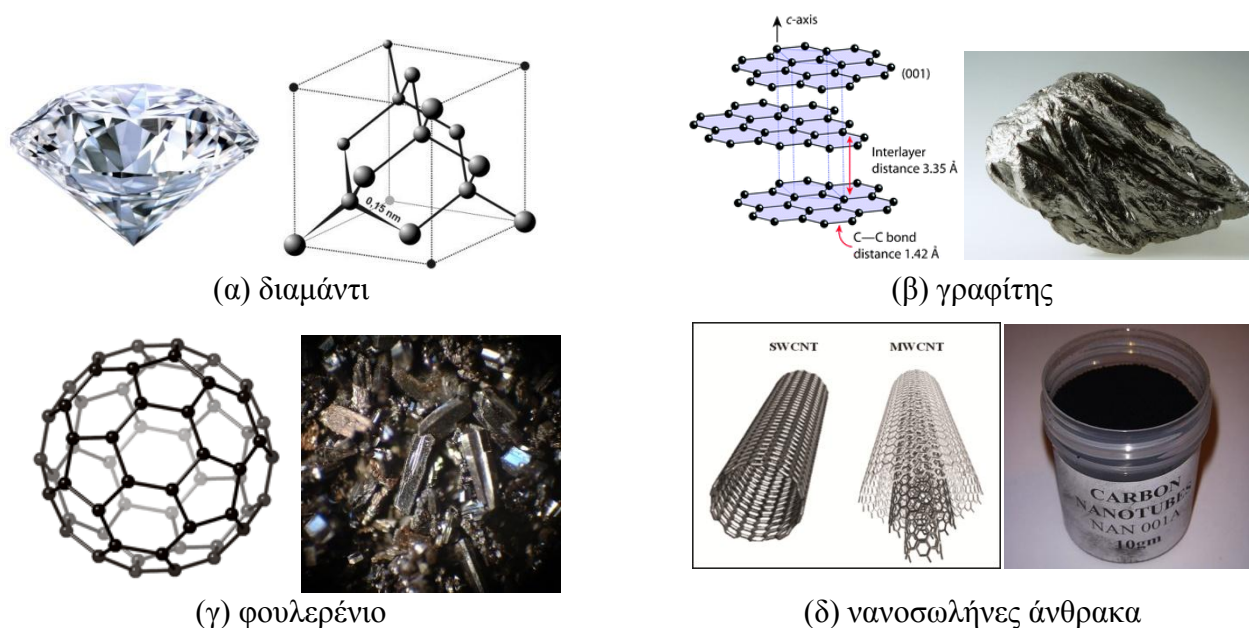
Abstract

This particular dissertation aims to preparing graphene oxide GO and reduced graphene oxide RGO. More specifically, the aim was to optimize the process of oxidizing graphite and preparing graphene oxide. For this reason various graphite oxide compositions were made by oxidation with potassium permanganate. High importance was given in the detailed control of the experimental oxidation conditions, as these significantly affect the properties, form and even the quantity of the final product.

Aqueous suspensions of graphene oxide were then prepared by exfoliating graphite oxide in aqueous solutions under the influence of ultrasound radiation. Subsequently, various reducing agents such as ascorbic acid, sodium boron hydride and hydrogen iodide were added to the graphene aqueous suspensions to prepare the reduced graphene oxide RGO.

1.2. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Μία από τις πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες του άνθρακα είναι το γεγονός ότι σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα με αποτέλεσμα να προκύπτουν διάφορες δομές, οι οποίες ονομάζονται αλλοτροπικές μορφές. Οι τέσσερις βασικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα 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.

Το διαμάντι αποτελείται από διαυγείς κρυστάλλους οι οποίοι δημιουργήθηκαν στα έγκατα της γης κάτω από πολύ υψηλή πίεση και θερμοκρασία και μετά από πολλά στάδια παραγωγής. 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 υβριδισμό) 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 πολύ εύκολα σε φύλλα. Ο γραφίτης σε αντίθεση με το διαμάντι, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν απρόσμενα κατά τη διάρκεια φασματοσκοπικών πειραμάτων με λέιζερ στο πανεπιστήμιο Rice των Η.Π.Α. το 1985 από τους Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto και Richard E. Smalley (Kroto et al., 1985). Οι επιστήμονες αυτοί το 1996 τιμήθηκαν για την ανακάλυψή τους με το βραβείο Nobel Χημείας. Τα φουλερένια αποτελούνται από ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές σχήμα με μερικές δεκάδες άτομα άνθρακα (συνήθως 60). Τα μόρια αυτά ονομάστηκαν buckyball ή buckminster fullerene από το όνομα του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller που είχε κατασκευάσει παρόμοιες δομές σε στέγες κτηρίων. Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι το C₆₀ το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα τα οποία και διατάσσονται σε 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Σχηματικά μοιάζουν με μία μπάλα ποδοσφαίρου (Σχήμα 1.2 γ).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) είναι μια άλλη αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία, οι οποίοι ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iijima (Iijima 1991). Οι νανοσωλήνες είναι μακριά, λεπτά σωληνωτά δίκτυα των οποίων τα τοιχώματα απαρτίζονται από άτομα άνθρακα που έχουν εξαγωνική δομή, κλειστά σε τουλάχιστον το ένα άκρο τους με κατάλληλη ημισφαιρική δομή (Σχήμα 1.2 δ). Τα άκρα κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια, τα οποία καθορίζουν και τη διάμετρο του νανοσωλήνα άνθρακα. Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι νανοσωλήνων άνθρακα:

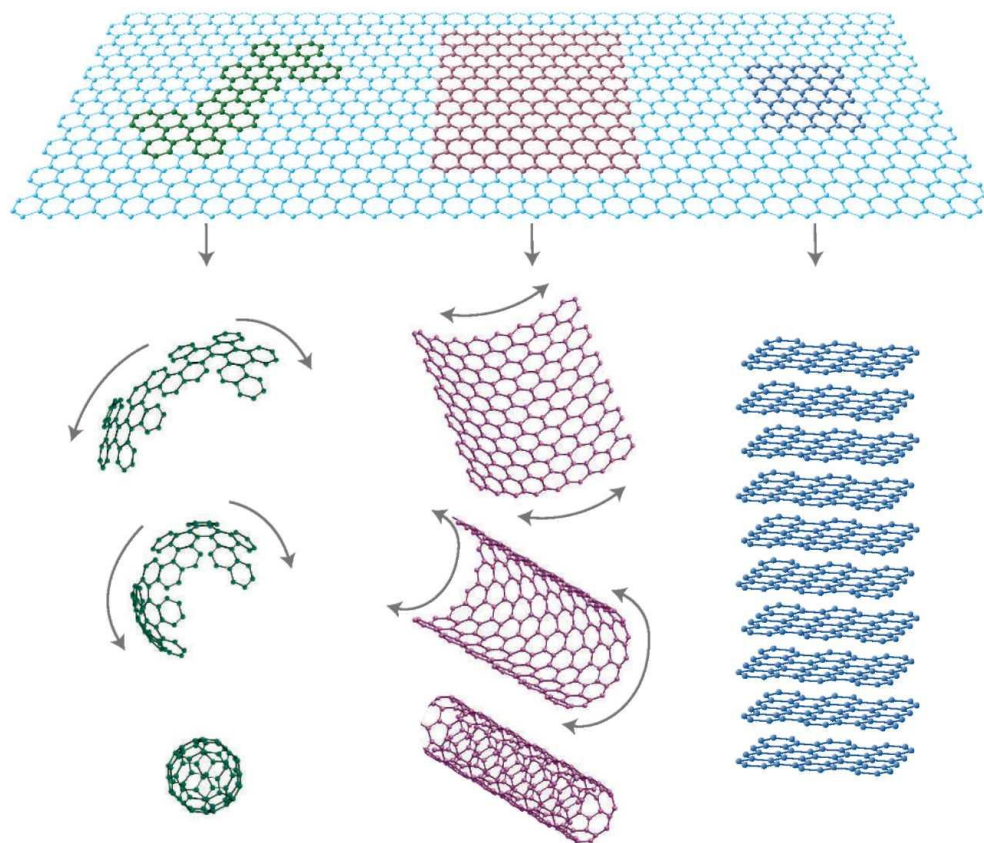
- I. οι μονο-τοιχωματικοί (Single-Wall Carbon Nanotubes-SWCNTs), που αποτελούνται από ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο 1-3 nm και μήκος 3-5 μm με καθορισμένη διεύθυνση.
- II. οι δι-τοιχωματικοί (Double-Wall Carbon Nanotubes-DWCNTs), που περιλαμβάνουν δύο φύλλα γραφενίου (DWCNTs)
- III. οι πολυ-τοιχωματικοί (Multi-Wall Carbon Nanotubes- MWCNTs), που αποτελούνται από μια σειρά από φύλλα γραφενίου (3-30 ομοκεντρικά γραφίτικα φύλλα), τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 nm.

Το επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον για τους CNTs επικεντρώνεται στην εξερεύνηση της δομής τους και στους νόμους που τη διέπουν, αλλά και στις πιθανές μελλοντικές εφαρμογές τους. Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες αυτών των δομών είναι τα ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά, μηχανικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, τα οποία ανοίγουν το δρόμο για πληθώρα μελλοντικών χρήσεων τους (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).

1.3. Γραφένιο

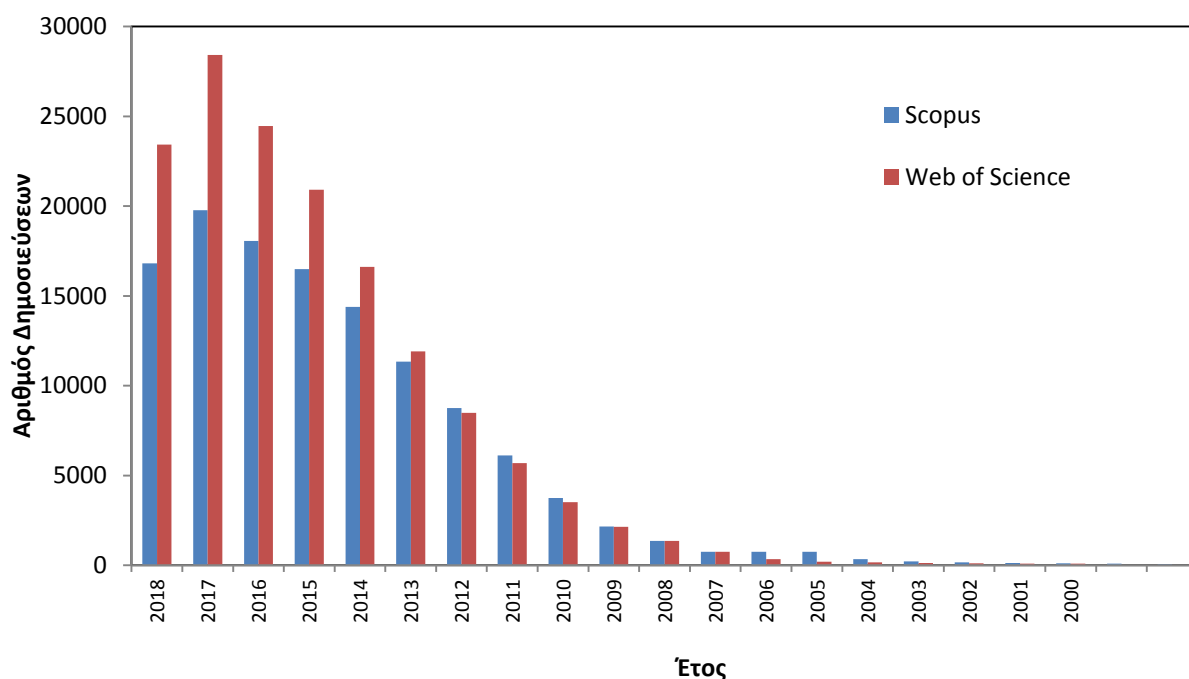
Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό, το οποίο αποτελείται από ένα πλέγμα ατόμων άνθρακα, τα οποία έχουν υβριδισμό sp^2 και διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από συμπτυκνωμένους εξαμελής δακτυλίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Το γραφένιο απομονώθηκε για πρώτη 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.



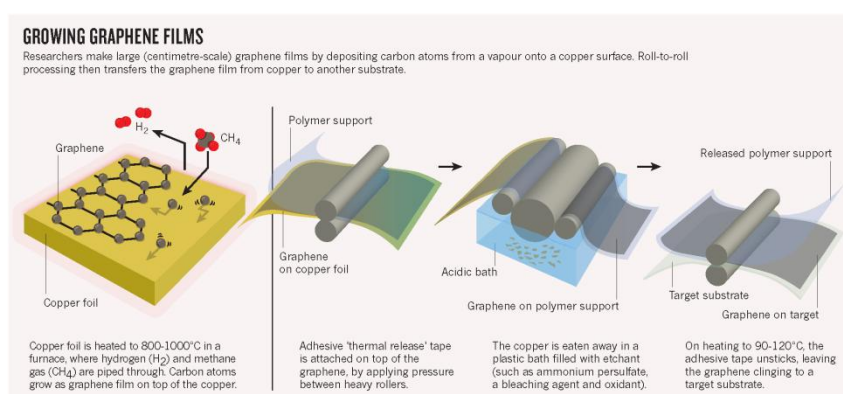
Σχήμα 1.4 Αριθμός δημοσιεύσεων οι οποίες περιέχουν το λήμμα «γραφένιο (graphene)» τα τελευταία 18 χρόνια. Πηγές: Scopus και Web of Science.

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.



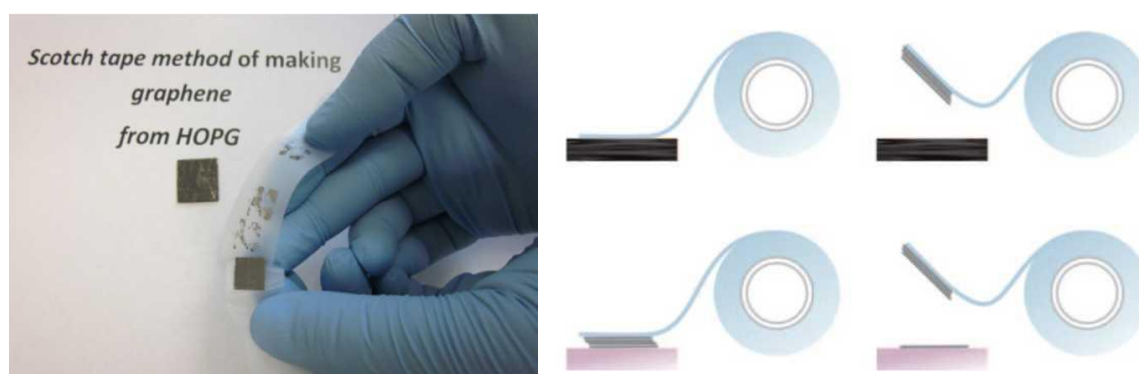
Σχήμα 1.5 Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής γραφενίου με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης από την αέρια φάση (chemical vapor deposition, CVD) (Bae et al. 2010).

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

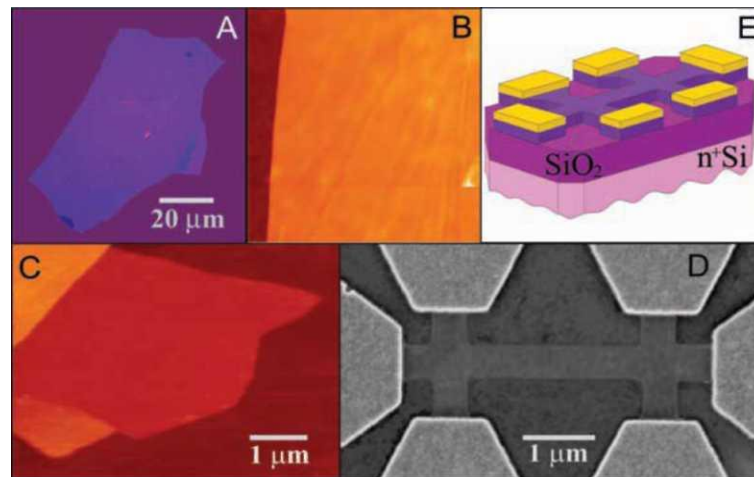
al. 2011), καθώς και η απολέπιση του γραφίτη προς γραφένιο στην υγρή φάση (liquid-phase exfoliation) (Ciesielski and Samori, 2014, Hernandez et al. 2008).

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.



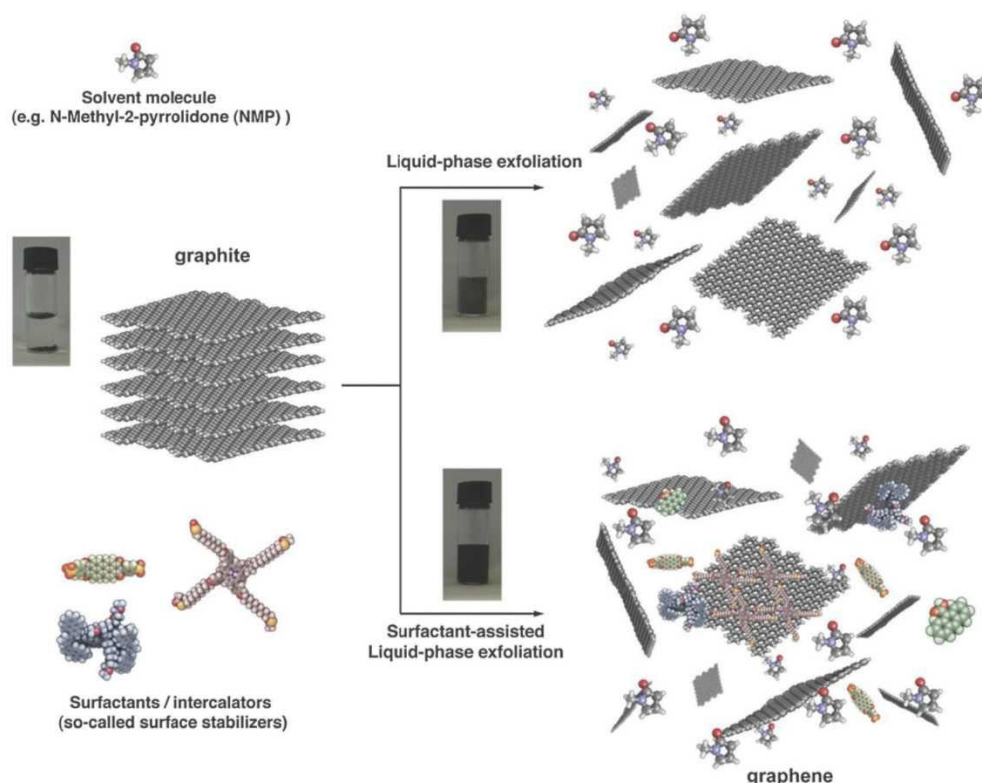
Σχήμα 1.6 Μηχανική απολέπιση του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Novoselov et al., 2004, Singh et al. 2011, Novoselov, 2011).

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. Γραφίτης προς οξείδιο του γραφίτη

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). Η μέθοδος που βασίζεται σε KClO_3 εισήχθη αρχικά από τον Brodie το 1859, στη συνέχεια τροποποιήθηκε από το Staudenmaier το 1898 και ξανά τροποποιήθηκε από το Hofmann το 1937. Η μέθοδος Hummers πρωτοαναφέρθηκε το 1958 και χρησιμοποιεί μεγάλες ποσότητες συμπυκνωμένου H_2SO_4 και KMnO_4 για να εξασφαλιστεί επαρκή οξείδωση. Και οι δύο μέθοδοι Brodie και Staudenmaier χρησιμοποιούν KClO_3 και HNO_3 με κίνδυνο έκρηξης καθώς και παραγωγή επικίνδυνων αερίων (π.χ. NO_x και ClO_2) και καρκινογόνα ClO^- . Αν και η αλλαγή του οξειδωτικού στη μέθοδο Hummers παρακάμπτει μια σειρά θεμάτων με βάση το KClO_3 , προκύπτουν όμως ρυπογόνα

βαρέα μέταλλα ιόντων Mn^{2+} καθώς και ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα Mn_2O_7 που μπορούν να προκαλέσουν και αυτά σοβαρή έκρηξη σε υψηλές θερμοκρασίες (Chao Gao et. al. 2015).

Η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή GO είναι η μέθοδος Hummers όπου έχουν πραγματοποιηθεί πολλές τροποποιήσεις της μεθόδου μέχρι σήμερα. Μια από αυτές είναι με αφαίρεση του $NaNO_3$, αύξηση της ποσότητας $KMnO_4$ και η αντίδραση πραγματοποιείται σε μίγμα 9:1 H_2SO_4 / H_3PO_4 . Με αυτή την τροποποίηση δεν παράγονται τοξικά αέρια, η θερμοκρασία ελέγχεται ευκολότερα και επίσης βελτιώνεται η διαδικασία οξείδωσης και έτσι το GO που παράγεται είναι περισσότερο οξειδωμένο (D.Marcano et. al. 2010).

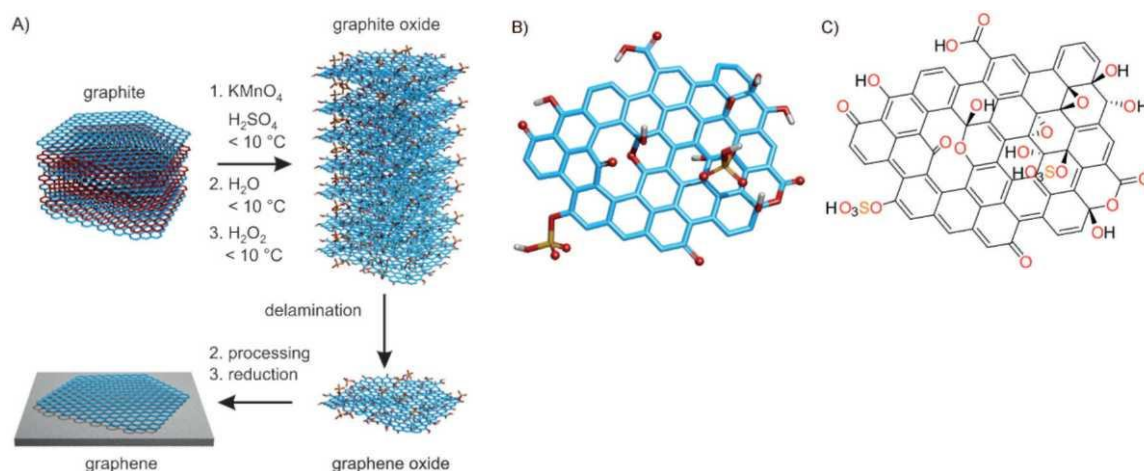
Οι παραπάνω μέθοδοι παρόλα αυτά χρήζουν περαιτέρω βελτίωση και η αναζήτηση νέου οξειδωτικού κρίνεται απαραίτητη. Το νέο οξειδωτικό πρέπει να είναι αποτελεσματικό στην οξείδωση, να μην έχει κίνδυνο έκρηξης και κανένα τοξικό ή ρυπογόνο παραπροϊόν. Το K_2FeO_4 είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον και εξαιρετικά αποτελεσματικό οξειδωτικό με αβλαβή υποπροϊόντα. Επί του παρόντος, χρησιμοποιείται ευρέως στους τομείς της προστασίας του περιβάλλοντος και της επεξεργασίας του νερού. Σε αντίθεση με το $KMnO_4$, το K_2FeO_4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια σε θερμοκρασίες έως $100^\circ C$, λόγω της απουσίας ενδιάμεσων εκρηκτικών. Επιπλέον, ως κοινώς χρησιμοποιούμενος παράγοντας επεξεργασίας νερού, το K_2FeO_4 είναι φθηνό και εμπορικά διαθέσιμο (Chao Gao et. al. 2015).

Το τελευταίο καιρό μία νέα πράσινη μέθοδος ασφαλής και εξαιρετικά γρήγορη για τη σύνθεση καθαρών φύλλων GO με ηλεκτρολυτική οξείδωση του γραφίτη από το νερό έχει κάνει την εμφάνισή της. Το GO που συντίθεται με ηλεκτρολυτική οξείδωση του γραφίτη, διαφέρει από τις παρούσες μεθόδους. Σε αυτή τη μέθοδο ηλεκτροχημικής οξείδωσης, το H_2SO_4 δρα κυρίως ως παράγοντας ελέγχου για τον συντονισμό της ανοδικής ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης του οξυγόνου του ύδατος για να καταστήσει δυνατή την οξείδωση του πλέγματος γραφενίου και δεν χρησιμοποιούνται άλλα οξειδωτικά. Συνεπώς, δεν υπάρχει κίνδυνος έκρηξης και μόλυνσης από ιόντα μετάλλων και το H_2SO_4 μπορεί να ανακυκλωθεί πλήρως. Δεύτερον, ο ρυθμός οξείδωσης της ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι πάνω από 100 φορές ταχύτερος από τον ρυθμό οξείδωσης των μεθόδων Hummers και K_2FeO_4 . Τρίτον, το οξείδιο του γραφίτη που προκύπτει αναμιγνύεται με αραιό διάλυμα H_2SO_4 (50wt.%). Στη μέθοδο Hummers, ωστόσο, το οξείδιο του γραφίτη αναμιγνύεται ομοιογενώς με πυκνό H_2SO_4 και άλλα οξειδωτικά, σχηματίζοντας μεγάλο ιξώδες. Επομένως, ο καθαρισμός του οξειδίου του γραφίτη στη μέθοδο αυτή είναι πολύ ευκολότερος, ο οποίος χρειάζεται δέκα φορές λιγότερο νερό. Τέταρτον, ο

βαθμός οξείδωσης των φύλλων GO μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος H_2SO_4 στη διαδικασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και ο αριθμός των στρωμάτων και του πλευρικού μεγέθους μπορεί να ρυθμιστεί με υπερήχους. Επομένως, η μέθοδος ηλεκτροχημικής οξείδωσης συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της ασφάλειας, της εξαιρετικά γρήγορης σύνθεσης, του εύκολου ελέγχου, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και την ευκολία στην κλιμάκωση, γεγονός που ανοίγει το δρόμο για τη βιομηχανική παραγωγή και τις εφαρμογές φύλλων GO με χαμηλό κόστος (Songfeng Pei et. al. 2018).

1.6. Οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου

Κατά την οξείδωση του γραφίτη σχηματίζονται διάφορες οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες, όπως υδροξύλια, εποξειδία, 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. (B) 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 κolloειδή 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.

1.7. Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου προς σχηματισμό αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO) είναι μία εξαιρετικά ζωτικής σημασίας διεργασία, δεδομένου ότι ασκεί μεγάλη επίδραση στην ποιότητα του τελικού παραγόμενου προϊόντος, και επομένως καθορίζει κατά πόσο το παραγόμενο RGO προσεγγίζει από την άποψη της δομής το καθαρό γραφένιο.

Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί προς αναγμένο οξείδιο του γραφένιο (reduced graphene oxide) με τη χρήση διαφόρων τεχνικών (Chua and Pumera, 2014, Eigler and Hirsch, 2014, Singh et al. 2011, Dreyer et al., 2010). Η θερμική αναγωγή, είναι η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφενίου μέσω θέρμανσης. Η μέθοδος αυτή παρόλο που είναι εξαιρετικά απλή ως προς την παραγωγή RGO, εμφανίζει ελαττώματα αφού παράγει φύλλα RGO πολύ μικρού μεγέθους τα οποία εμφανίζουν και στρεβλώσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αποσύνθεση των οξυγονούχων ομάδων συνήθως οδηγεί και στην απομάκρυνση ατόμων άνθρακα, η οποία προκαλεί σπάσιμο των επιπέδων των ατόμων άνθρακα σε πολλά μικρά κομμάτια.

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). Μερικά χημικά αντιδραστήρια που συναντάμε συχνά είναι η υδραζίνη (N_2H_4), το

ασκορβικό οξύ, το υδρίδιο λιθίου αργιλίου (LiAlH_4), το νάτριο βόριο υδρίδιο (NaBH_4) και τα υδροαλογονικά οξέα όπως HI , HBr , HCl .

Ένα ήπιο, μη τοξικό και φιλικό προς το περιβάλλον αναγωγικό για την παραγωγή γραφενίου αποτελεί η βιταμίνη C (L-ασκορβικό οξύ) όπου είναι ένα κοινό φυσικό θρεπτικό συστατικό που δρα ως αντιοξειδωτικό στα ζωντανά κύτταρα. Για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου μαζί με το L-ασκορβικό οξύ χρησιμοποιείται και ως σταθεροποιητής η L-τρυπτοφάνη η οποία επιλέγεται για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση και η καθίζηση των παραγόμενων φύλλων γραφενίου (Jian Gao et. al. 2010).

Η υδραζίνη (N_2H_4), αποτελεί ένα πολύ καλό χημικό αντιδραστήριο, που σε αντίθεση με άλλα ισχυρά αναγωγικά, δεν αντιδρά με το νερό και είναι καλή για την παραγωγή πολύ λεπτών και υψηλής ποιότητας φύλλων γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου που έχει αναχθεί είναι λιγότερο υδρόφιλο, λόγω της απομάκρυνσης των ατόμων οξυγόνου και έτσι κατακρημνίζεται. Οι καρβοξυλικές ομάδες δεν ανάγονται με την υδραζίνη και έτσι παραμένουν άθικτες μετά τη αναγωγή των υδροξυλίων. Παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, η υδραζίνη είναι εξαιρετικά τοξική και επικίνδυνη (Stankovich S. et. al. 2006, Stankovich S. et. al. 2007)

Για την αναγωγή του GO το βοριοϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) σε υδατικά διαλύματα είναι πιο αποτελεσματικό από την υδραζίνη ως αναγωγικό, παρόλο που υδρολύεται αργά με το νερό. Το NaBH_4 είναι ένα αρκετά ισχυρό αναγωγικό που εξαλείφει όλα τα οξυγόνα που περιέχουν οι ομάδες. Από την άλλη, το υδρίδιο λιθίου αργιλίου είναι ένας από τους ισχυρότερους αναγωγικούς παράγοντες στη συνθετική χημεία. Η ικανότητά της αναγωγής υπερέβαινε εκείνη των αλάτων βοριοϋδριδίου, όπου περισσότερες οξειδωμένες ομάδες όπως καρβοξυλικά οξέα και εστέρες μπορούν να αναχθούν στις αντίστοιχες ομάδες υδροξυλίου.

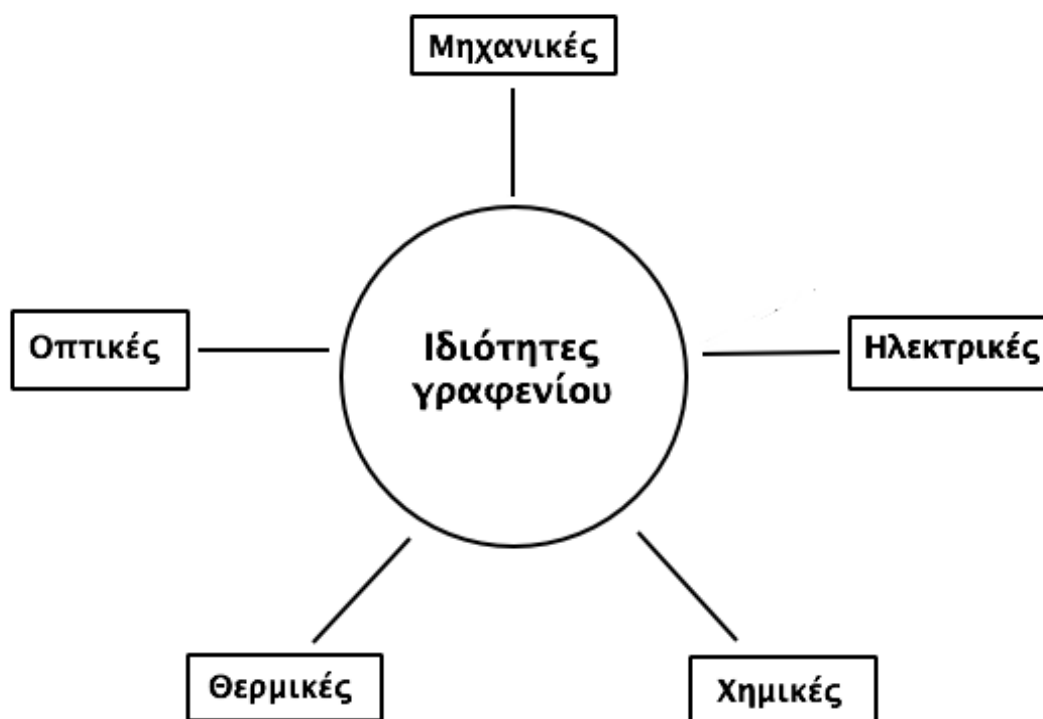
Τα υδροαλογονικά οξέα όπως HI , HBr , HCl χρησιμοποιούνται συχνά στη συνθετική χημεία για ηλεκτρόφιλες προσθήκες και αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Αυτές οι αντιδραστικές ικανότητες καθιστούν τα υδροαλογονικά οξέα εξαιρετικούς υποψήφιους για την απομάκρυνση των άφθονων λειτουργικών χαρακτηριστικών ομάδων υδροξυλίου και εποξειδίου που βρίσκονται στο οξείδιο του γραφενίου. Το υδροϊωδικό οξύ είναι ένας πολύ αποτελεσματικός παράγοντας αναγωγής του GO σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αναγωγή που επιτυγχάνεται με το υδροϊώδιο είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με την υδραζίνη και το

NaBH_4 . Η συγκεκριμένη διαδικασία αναγωγής μπορεί να διατηρήσει καλή ακεραιότητα και ευκαμψία, ακόμη και να βελτιώσει τη δύναμη και την ολκιμότητα σε GO films (Songfeng Pei et. al. 2010).

Επίσης, τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φωτοαναγωγή του GO όπου επιτυγχάνεται είτε με φωτοχημική είτε με φωτοθερμική διαδικασία ή με συνδυασμό των δύο. Το πρώτο είναι ευρύτερα εφαρμοσμένο και συχνά χρησιμοποιείται ένας φωτοκαταλύτης για τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο GO, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα τη αναγωγή του GO. Από την άλλη πλευρά, η φωτοθερμική αναγωγή ουσιαστικά βασίζεται στη θερμική θέρμανση. Σε αυτή τη διαδικασία, η ενέργεια των φωτονίων μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια, η οποία προκαλεί την αποξείδωση του GO (Haolong Li et. al. 2013). Όσων αφορά την φωτοχημική αναγωγή του GO ως φωτοκαταλύτης ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το οξείδιο του τιτανίου TiO_2 το οποίο είναι ευαίσθητο στην υπεριώδη ακτινοβολία λόγω της μεγάλης ζώνης χάσματος. Στη περίπτωση αυτή η εξαιρετικά αρνητική ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 σε σύγκριση με τον άνθρακα, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το TiO_2 στον άνθρακα. Παρουσία αιθανόλης, αυτά τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τις εκτεταμένες εποξικές και καρβοξυλικές ομάδες του GO και το αναγάγουν στο rGO, ενώ οι οπές καθαρίζονται για να παράξουν ρίζες αιθοξυλίου (Parisa S. Khiabani et. al. 2018).

1.8. Ιδιότητες του γραφενίου

Οι ιδιότητες του γραφενίου είναι ποικίλες και μοναδικές. Οι βασικές του ιδιότητες διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες:



Σχήμα 1.10 Ιδιότητες γραφενίου

Αποτελούν το βασικό λόγο για τον οποίο το γραφένιο έχει επικεντρώσει το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον πάνω του από τομείς όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών, μετά από την πρόσφατη ανακάλυψή του. Επιπλέον, λόγω του ότι είναι ένα υλικό το οποίο είναι σχετικά καινούργιο στο επιστημονικό τομέα, συνεχώς ανακαλύπτονται και νέα στοιχεία για αυτό, με αποτέλεσμα να διευρύνονται οι γνώσεις για τις ιδιότητές του.

Μηχανικές

Το γραφένιο πρόκειται για το πιο λεπτό (με πάχος ενός ατόμου) και το πιο ανθεκτικό υλικό που έχει μετρηθεί έως και σήμερα. Είναι ισχυρότερο από το διαμάντι και 300 φορές ανθεκτικότερο από το ατσάλι. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) παίρνει τιμές περίπου 1 TPa, ενώ η αντοχή του σε θραύση υπολογίζεται στα 130 GPa.

Το γεγονός ότι το γραφένιο είναι τόσο ανθεκτικό, οφείλεται στους δεσμούς του. Ο δεσμός sp^2 μεταξύ άνθρακα-άνθρακα είναι ο πιο ισχυρός δεσμός που έχει μετρηθεί μέχρι και σήμερα. Αυτό εξηγεί το μέγεθος της ανθεκτικότητας του ως υλικό. Επίσης, η συγκεκριμένη ιδιότητά του, έχει κεντρίσει αρκετά το ενδιαφέρον όχι μόνο των επιστημόνων αλλά και των βιομηχανιών.

Εκτός από πολύ ανθεκτικό το γραφένιο, είναι μη διαπερατό από τα αέρια, παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που προσεγγίζει τα $2630\text{m}^2\text{g}^{-1}$ και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα αρκετά ευλύγιστο υλικό. Έχει την ιδανική ισορροπία μεταξύ ολκιμότητας και ευθραυστότητας, ιδιότητα η οποία είναι πολύ σημαντική, καθώς αναμένεται να χρησιμοποιηθεί αρκετά σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως smartphones και tablets με καμπύλες οθόνες. (Geim and Novoselov 2007, Jannik C. Meyer et. al. 2007, Nicolas Moral 2010, www.graphene.manchester.ac.uk)

Οπτικές

Το γραφένιο αποτελεί ένα υλικό σχεδόν διαφανές το οποίο απορροφά περίπου το 2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Επιπλέον, η απορρόφηση που παρατηρείται στο γραφένιο αυξάνεται γραμμικά με την ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων του γραφενίου, τα οποία 'στοιβάζονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο. Συνεπώς, όσο περισσότερα φύλλα γραφενίου περιέχει το υλικό, τόσο μεγαλύτερη απορρόφηση θα παρουσιάσει.

Οι οπτικές ιδιότητες του γραφενίου, σε συνδυασμό με την αγωγιμότητά του θα μπορούσαν να γίνουν η αφορμή για την αντικατάσταση του υλικού ITO (Indium Tin Oxide, $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$) από το γραφένιο, διότι το ITO είναι ένα αρκετά ακριβό υλικό που χρησιμοποιείται σε οθόνες τεχνολογικών συσκευών όπως τα tablets και τα τελευταία χρόνια η τιμή του αυξάνεται πολύ γρήγορα. (Geim and Novoselov 2007, Jannik C. Meyer et. al. 2007, Nicolas Moral 2010, www.graphene.manchester.ac.uk)

Θερμικές

Η θερμική αγωγιμότητα του μονοστρωματικού γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι 3000-5000 Wm⁻¹K⁻¹. Η εγγενής θερμική αγωγιμότητά του είναι υψηλότερη απ' όλα τα υλικά, ακόμη και από αυτή του διαμαντιού. Φαίνεται ότι η θερμική αγωγιμότητα είναι ισοτροπική κατά το θεμελιώδες επίπεδο το οποίο σημαίνει ότι είναι ίδια σε κάθε κατεύθυνση (Geim and Novoselov 2007, Jannik C. Meyer et. al. 2007, Nicolas Moral 2010, Eric Pop et. al. 2012, www.graphene.manchester.ac.uk)

Χημικές

Όσον αφορά τη χημική συμπεριφορά του γραφενίου, θα πρέπει να αναφερθεί πως λόγω του ότι πρόκειται για μία δισδιάστατη δομή τα άτομα τα οποία το απαρτίζουν, είναι εκτεθειμένα και από τις δύο πλευρές. Το γεγονός αυτό κάνει το γραφένιο να είναι εξαιρετικά πιο εύκολο να αντιδράσει, συγκριτικά με υλικά που βρίσκονται σε τρισδιάστατη δομή.

Ωστόσο, παρόλο που η φυσική του γραφενίου έχει μελετηθεί κατά πολύ και παραμένει στο επίκεντρο της προσοχής, η χημεία του και συγκεκριμένα η δραστηριότητα (reactivity) και η ομοιοπολική χημική τροποποίηση του (covalent functionalization) είναι ένα πεδίο που έχει μείνει ακόμα σχετικά ανεξερεύνητο, πιθανώς λόγω της έλλειψης δειγμάτων κατάλληλων για εφαρμογές στην κλασσική χημεία και λόγω της δυσκολίας χαρακτηρισμού των προϊόντων. (Geim and Novoselov 2007, Jannik C. Meyer et. al. 2007, Nicolas Moral 2010, Denis P.A. et. al. 2013, www.graphene.manchester.ac.uk)

Ηλεκτρικές

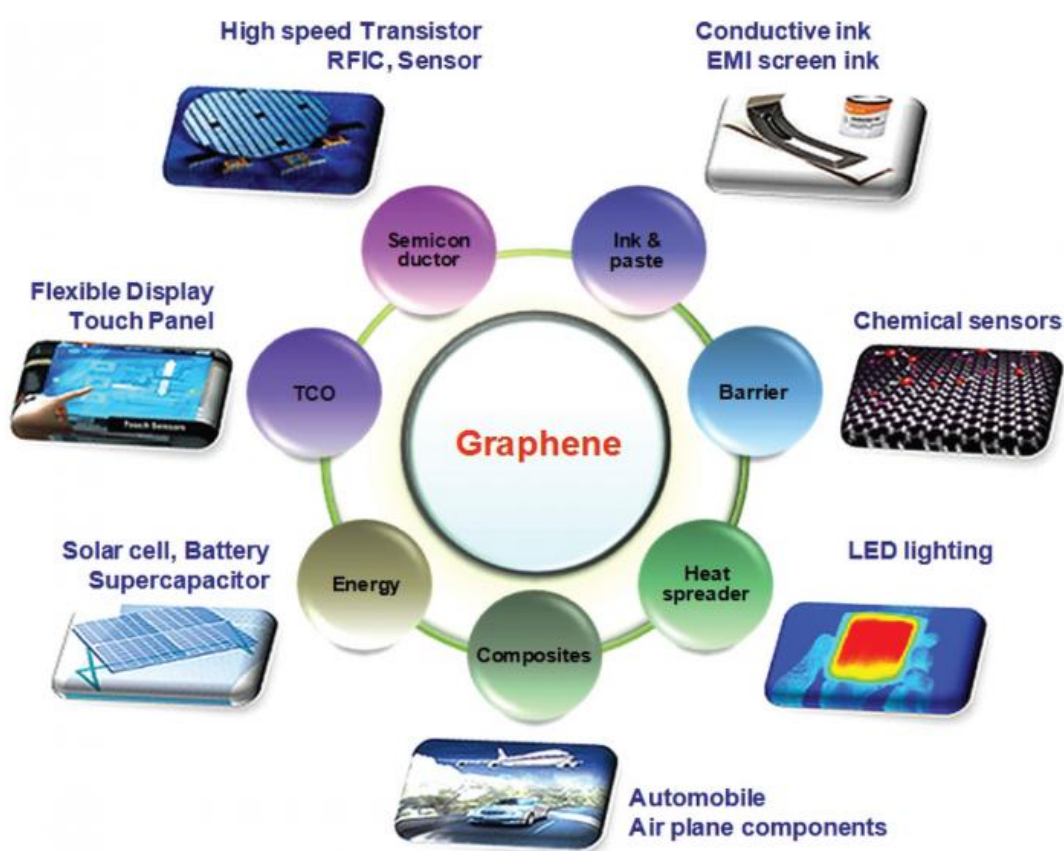
Το γραφένιο είναι ημιμέταλλο, το οποίο σημαίνει ότι δεν είναι μέταλλο αλλά συμπεριφέρεται λίγο ή πολύ σαν μέταλλο και συνεπώς είναι αγωγός. Στο πλέγμα του γραφενίου, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται με πολύ μικρό διασκορπισμό, και συνεπώς, μπορούν να επιταχυνθούν εύκολα σε μεγάλη ταχύτητα, υψηλότερη απ' όλα τα γνωστά υλικά. Συγκρίνοντας το γραφένιο με τον χαλκό, ο οποίος είναι από τους καλύτερους αγωγούς, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι 35% υψηλότερη.

Οι φορείς του φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως $n=10^{13} \text{ cm}^{-2}$ και η ευκινησία τους (μ) μπορεί να υπερβεί τα 15.000 cm²V⁻¹s⁻¹ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον η παρατηρούμενη ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι

η ευκινησία στους 300K εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω της σκέδασης προσμείξεων, και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά ίσως ακόμα και μέχρι περίπου $100.000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Η κινητικότητα παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ($n > 10^{12}\text{ cm}^{-2}$).

1.9. 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 1.11 (Ferrari et al., 2015).



Σχήμα 1.11 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 κατέχει η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του: (1) 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), (2) ως υλικά για την παρασκευή καταλυτών για διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές και (3) 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).

1.10 Προσροφητικά υλικά με βάση το γραφένιο

Η προσρόφηση (adsorption) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και ο κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησης τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδατικών όγκων.

Η προσρόφηση εφαρμόζεται στις παρακάτω περιπτώσεις :

- Απομάκρυνση της οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.

Η αναλογική αύξηση των βιομηχανικών, γεωργικών και οικιακών δραστηριοτήτων που προέρχονται από τον αυξανόμενο πληθυσμό έχει οδηγήσει σε υψηλά επίπεδα επικίνδυνων χημικών ουσιών όπως συνθετικές βαφές, βαρέα μέταλλα, οργανικά-βιολογικά τοξικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα στο περιβάλλον κατά το πέρας των ετών. Τέτοιοι ρύποι έχουν αναφερθεί ότι προκαλούν συσσώρευση τοξικότητας και καρκινογόνες επιδράσεις στους

ανθρώπους. Για τον μετριασμό των επιπτώσεων της ρύπανσης των υδάτων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες καθαρισμού του νερού. Μεταξύ αυτών, η προσρόφηση είναι μια ελκυστική επιλογή, καθώς προσφέρει σχετικά απλή και χαμηλού κόστους λειτουργία. Για μια αποτελεσματική προσρόφηση πολλά πορώδη υλικά έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί όπως οι ζεόλιθοι, τα μεσοπορώδη οξείδια μετάλλων, τα πολυμερή και τα μεταλλικά-οργανικά πλαίσια έδειξαν ποικίλη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των τοξικών ρύπων. Από αυτά τα προσροφητικά, τα νανοϋλικά άνθρακα εμφάνισαν συγκριτικά υψηλή ικανότητα προσρόφησης λόγω του υψηλού πορώδους τους, της συγκεκριμένης επιφάνειας και των επιφανειακών χημικών χαρακτηριστικών. Τα προσροφητικά υλικά με βάση τον άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου του ενεργού άνθρακα, των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), του φουλλερενίου (C60), του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του γραφενίου έχουν αποδειχθεί ως πολύ αποτελεσματικά για τη σύλληψη πολλών ρύπων στο νερό. (Hongqi Sun et. al. 2015) (Lai Yee Lee et. al. 2018).

Οι δομές του οξειδίου του γραφενίου και των τρισδιάστατων παραγώγων του γραφενίου είναι αποτελεσματικά προσροφητικά για την απομάκρυνση διαφορετικών χρωστικών, που εμφανίζουν συγκριτικά μεγάλες ικανότητες απορρόφησης. Επίσης, το GO και τα τρισδιάστατα παράγωγα του γραφενίου έχουν αποδειχθεί ότι απορροφούν αποτελεσματικά τα βαρέα μέταλλα. Η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης του GO, το pH, τη θερμοκρασία διεργασίας και τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων. Γενικά, το GO έχει ισχυρή επίδραση προσρόφησης προς διαφορετικά βαρέα μέταλλα λόγω της ύπαρξης δραστικών λειτουργικών ομάδων οξειδίου που περιλαμβάνουν ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλίου. Όσο υψηλότερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα των βαρέων μετάλλων, τόσο ισχυρότερη είναι η δύναμη έλξης μεταξύ της κατιονικής και της ανιονικής επιφάνειας του GO (Lai Yee Lee et. al. 2018).

Σε μια άλλη έρευνα εξετάζονται φαρμακευτικές ουσίες (PhAs) στο περιβάλλον και η προσρόφηση τους σε οξείδιο του γραφενίου και νανοϋλικά με βάση το οξείδιο του γραφενίου. Η προσρόφηση περιλαμβάνει β-αναστολείς (ατενολόλη και προπρανολόλη), αντιβιοτικά (τετρακυκλίνη, σιπροφλοξασίνη και σουλφαμεθοξαζόλη), την φαρμακευτικώς δραστική ένωση (καρβαμαζεπίνη) και αναλγητικά όπως δικλοφενάκη. Εκτός από ορισμένες περιπτώσεις, το GO και τα παράγωγά του παρουσιάζουν εξαιρετικές ικανότητες απορρόφησης για PhAs, κάτι που είναι κρίσιμο για τις εφαρμογές τους στην εκκαθάριση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (Ayub Khan et. al. 2017).

Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι διαδικασίες παρασκευής των υλικών που ακολουθήθηκαν, η πειραματική διάταξη και τα πειράματα που έγιναν, τα αντιδραστήρια, και οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης των δειγμάτων.

2.1 Υλικά και αντιδραστήρια

Τα υλικά και οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα είναι:

- Γραφίτης – Bay Carbon SP1 Graphite powder, High Purity
- Υπερμαγγανικό κάλιο – Sigma-Aldrich, Potassium permanganate, low in mercury, 99+%, ACS reagent
- Θεικό οξύ – Sigma-Aldrich, Sulfur acid, puriss. p.a. 95-97%
- Υδροχλωρικό οξύ – Sigma-Aldrich, Hydrochloric acid, puriss. p.a. ACS reagent >37%
- Φωσφορικό οξύ – Riedel-de Haen, Phosphoric acid 85%, puriss. p.a.
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου – Sigma-Aldrich, PERDROGEN 30% H_2O_2 w/w
- Ασκορβικό οξύ – Riedel-de Haen, L(+)-Ascorbic acid puriss. p.a., ACS reagent
- Οξικό οξύ – Sigma-Aldrich, Acetic acid, puriss. p.a. ACS min 99.8%
- Νάτριο βόριο υδρίδιο – Alfa Aesar, Sodium borohydride 98% powder
- Υδροϊώδιο – Sigma-Aldrich, Hydriodic acid, contains No stabilizer, ACS reagent, 55%
- Ανθρακικό νάτριο – Sodium carbonate anhydrous, puriss. p.a. Reag. ACS, Reag. ISO
- Υπερκάθαρο Νερό (Ultrapure Water-UPW), pH = 5,5 και ηλεκτρικής αντίστασης 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, στους 25 °C, το οποίο προετοιμάστηκε στη συσκευή καθαρισμού νερού Simplicity UV. Η συσκευή είναι της εταιρείας Merck Millipore. Το υπερκάθαρο νερό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων και στο πλύσιμο των ποτηριών ζέσεως

2.2 Πειραματικός εξοπλισμός

Ο πειραματικός εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν ο ακόλουθος:

- Ζυγός ακριβείας SBC 21 της εταιρείας SCALTEC
- Συσκευή υπερήχων (Elma Ultrasonic Cleaner S30 -2.75L)
- Πεχάμετρο Mettler Toledo, MP 225
- Φυγόκεντρος Sigma 4-16K
- Φούρνος της εταιρείας BINDER
- Φασματοφωτόμετρο Varian Cary 400 Bio
- Freeze-dryer Scanvac CoolSafe
- Ξηραντήρας κενού
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Συσκευή ανάδευσης

Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα

3.1 Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου

Το οξείδιο 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 θεικού οξέος και 10 g γραφίτη. Το μίγμα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλο το βράδυ (Εικόνα 3.1).



α



β

Εικόνα 3.1 α) το μίγμα της αντίδρασης κατά την προσθήκη 10 g γραφίτη σε 0,5 L H_2SO_4 **β)** ο γραφίτης 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.



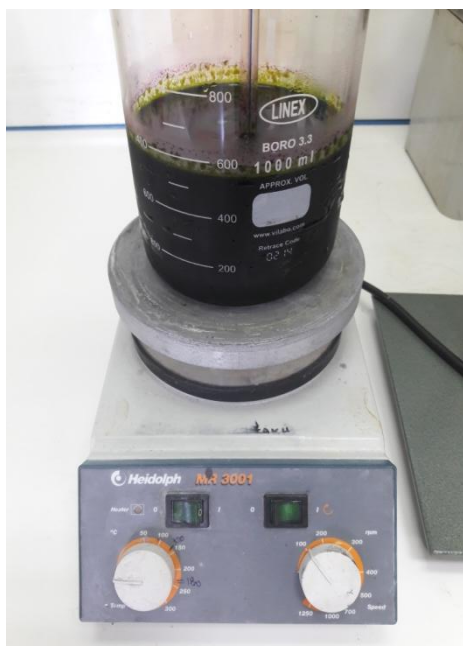
α



β

Εικόνα 3.2 α) τοποθέτηση του μίγματος αντίδρασης σε παγόλουτρο υπό συνεχή ανάδευση και **β)** προσθήκη KMnO_4 με παρακολούθηση της θερμοκρασίας με το χαρακτηριστικό κυπαρισσί χρώμα του μίγματος και το μωβ όταν έρχεται σε επαφή με το νερό.

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



α



β

Εικόνα 3.3 Συνεχή ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης με ταυτόχρονη παρακολούθηση της θερμοκρασίας **α)** αμέσως μόλις αφαιρέθηκε το παγόλουτρο **β)** μετά από την αύξηση 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 20 min επιπλέον ανάδευση, η θερμοκρασία είχε ανέλθει στους 40 °C και μετά από λίγα λεπτά έφτασε στη μέγιστη θερμοκρασία 41.5 °C. Η ανάδευση συνεχίστηκε, και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε συνολικά περίπου 5 ώρες έως ότου το μίγμα φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, περίπου 24°C. Το χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είχε γίνει σκούρο καφέ-πράσινο.

Με το πέρας των περίπου 5 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 υπερκάθολου 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 κωνικό 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 30% w/w. 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.



α

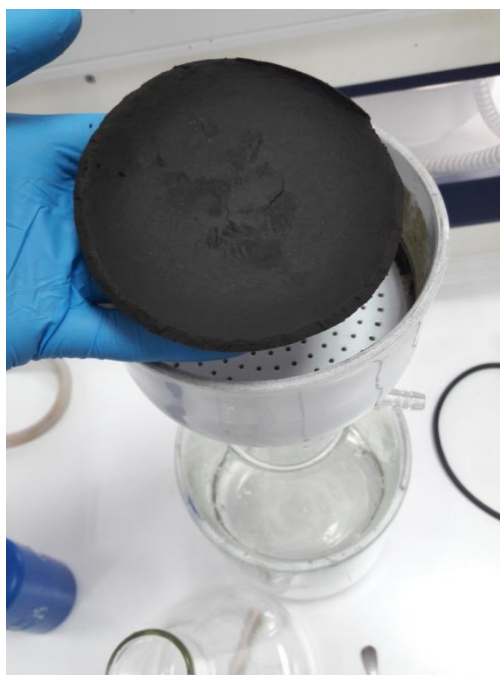


β

Εικόνα 3.5 α) η προσθήκη H_2O_2 στο μίγμα της αντίδρασης με σχηματισμό φυσαλίδων **β)** μετά το τέλος της προσθήκης με την απότομη αλλαγή 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 . Για να σταματήσει ο σχηματισμός φυσαλίδων συνήθως το διάλυμα χρειάζεται περίπου 100 ml υπεροξειδίου. Το μίγμα της αντίδρασης το οποίο προέκυψε αφέθηκε να αναδευτεί για περίπου 1 ώρα.

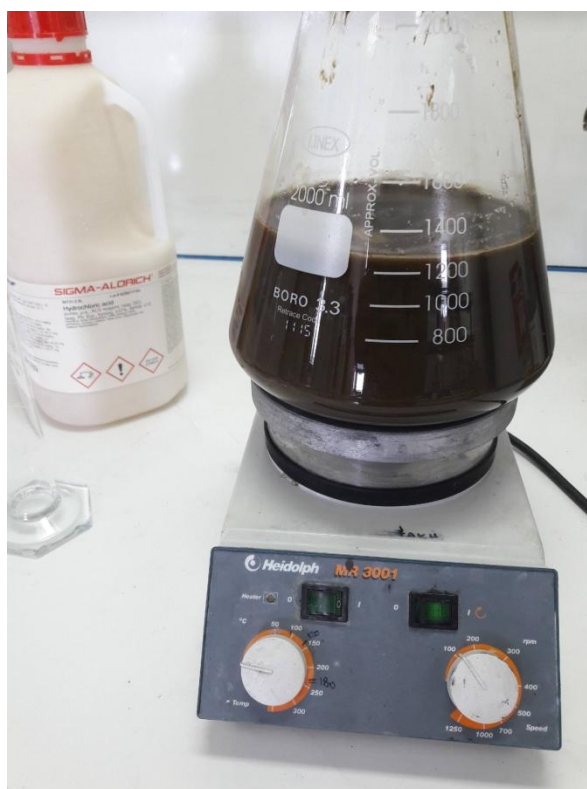
Το οξείδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε από την παραπάνω διεργασία, διαχωρίστηκε από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε χωνί τύπου Büchner, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6.



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 για την πλήρη αποστράγγιση του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα της αντίδρασης σε αυτή την πρώτη διήθηση διαρκεί περίπου 2 ώρες. Πάνω στο φίλτρο σχηματίζεται ένα σχετικά υδαρές στερεό με τη μορφή πάστας, το οποίο αντιστοιχεί στο ακατέργαστο οξύδιο του γραφίτη. Το ακατέργαστο αυτό οξύδιο 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 υπερκάθαρου 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 6 ώρες.

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



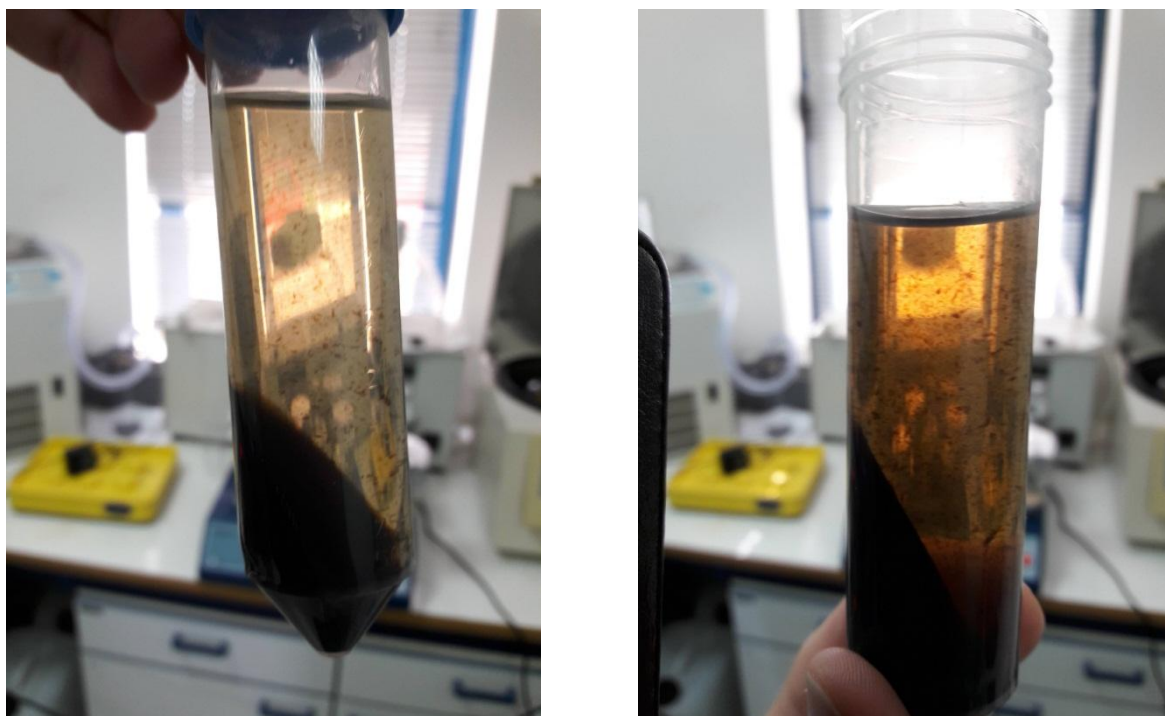
Εικόνα 3.7. Ανάδευση του οξειδίου του γραφίτη με 1 L διαλύματος HCl περιεκτικότητας 3,6% w/w.

Έπειτα, ακολούθησε διήθηση του μίγματος σε χωνί Büchner, η οποία ολοκληρώθηκε σε περίπου 2 ώρες. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την προσθήκη του νερού στο οξύδιο του γραφίτη παρατηρείται διόγκωση του στερεού με αποτέλεσμα η διήθησή του να διαρκεί αρκετά περισσότερο σε σχέση με την προσθήκη αραιού διαλύματος HCl που δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη διόγκωση με αποτέλεσμα η διήθηση να ολοκληρώνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 2 ώρες). Τέλος, ακολούθησαν 10 επιπλέον πλύσεις του οξειδίου του γραφίτη με υπερκάθαρο νερό. Στις πλύσεις αυτές με υπερκάθαρο νερό ο διαχωρισμός του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα έγινε με φυγοκέντρηση στις 10.000 στροφές το λεπτό για 30 λεπτά. Κάθε φορά συλλέχθηκε το στερεό το οποίο προέκυπε από τη φυγοκέντρηση, ενώ το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8. Εικόνα falcon ύστερα από φυγοκέντρηση για το διαχωρισμό του στερεού από το υπερκείμενο διάλυμα.

Στο σημείο αυτό να σημειωθεί πως από πλύση σε πλύση η διόγκωση του οξειδίου του γραφίτη λόγω της προσθήκης του νερού αυξάνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μετά τις τέσσερις με πέντε πλύσεις οι 10.000 στροφές στη φυγοκέντρηση να μην είναι αρκετές για τον διαχωρισμό του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.9. Για το λόγο αυτό στις επόμενες πλύσεις αυξάνονταν οι στροφές στις 11.000 και 12.000 ίσως και παραπάνω ανάλογα την διόγκωση.



Εικόνα 3.9. Χαρακτηριστική εικόνα μετά από φυγοκέντρηση που ο διαχωρισμός του στερεού με το υπερκείμενο διάλυμα δεν έχει γίνει πλήρως.

Με το τέλος της 10^{ης} φυγοκέντρησης αφαιρέθηκε προσεκτικά το ίζημα (οξείδιο του γραφίτη) από τα falcon και τοποθετήθηκε σε τετράγωνο γυάλινο σκεύος τύπου pyrex. Το pyrex με το οξείδιο του γραφίτη τοποθετήθηκε στην ψύξη για μία ημέρα ώσπου να παγώσει πλήρως. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε ξήρανση του ιζήματος με freeze drying (κρυοξήρανση) η οποία διήρκησε περίπου 4 μέρες. Η μέθοδος αυτής της ξήρανσης προτιμήθηκε διότι επιτυχαινόταν πλήρης απομάκρυνση της υγρασίας από όσα δείγματα παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και σε σχετικά σύντομο χρόνο. Μετά το πέρας των 4 ημερών συλλέχτηκε το οξείδιο του γραφίτη το οποίο πλέον ήταν υπό μορφή σκόνης ελαφρώς σπογγώδης. Το οξείδιο του γραφίτη που προέκυψε από αυτήν την μέθοδο παρασκευής ονομάστηκε GO#1 και η αρχική ποσότητα που προέκυψε μετά το freeze dryer ήταν 9,860g.

Στην συνέχεια παρασκευάστηκε ένα ακόμα οξείδιο του γραφίτη και ονομάστηκε GO#2. Στη δεύτερη αυτή σύνθεση του GO ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία παρασκευής με μία μόνο διαφοροποίηση. Στα αρχικά στάδια της σύνθεσης δεν χρησιμοποιήθηκε η ίδια παρτίδα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) αλλά καινούργια από την ίδια εταιρία.



α



β

Εικόνα 3.10. α) το καινούργιο και β) το παλαιότερο KMnO_4 . Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι της ίδιας εταιρίας Sigma Aldrich και στις δύο περιπτώσεις.

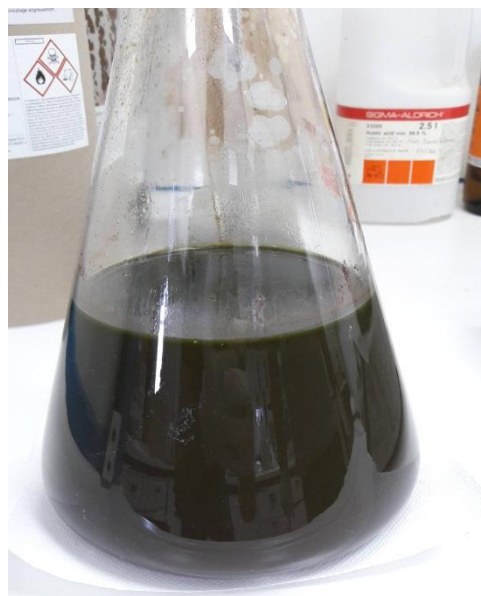
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.10α το υπερμαγγανικό κάλιο έχει πιο έντονο το χαρακτηριστικό μωβ χρώμα σε σχέση με το παλαιότερο στην Εικόνα 3.10β το οποίο είναι αρκετά λιγότερο μωβ σχεδόν σκούρο πράσινο κυπαρισσί. Ο πιο πιθανός λόγος είναι πως με τον καιρό έχει μερικός οξειδωθεί και αυτό φαίνεται στο χρώμα. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως κατά την παρασκευή του GO#2 στο βήμα που πραγματοποιείται η προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου η θερμοκρασία έφτασε ελαφρώς πιο γρήγορα τους 40°C και η μέγιστη θερμοκρασία άγγιξε τους 44°C . Ακόμη, από τους 44°C έως ότου πέσει σε θερμοκρασία δωματίου διήρκεσε περίπου 1 ώρα επιπλέον σε σχέση με το GO#1. Η ποσότητα η οποία προέκυψε ύστερα από την ξήρανση στο freeze dryer ήταν 15,320g.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια τρίτη και τελευταία σύνθεση οξειδίου του γραφίτη που ονομάστηκε GO#3 η οποία βασίζεται πάλι στην μέθοδο των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958) η οποία τροποποιήθηκε όπως περιγράφεται από τους Marcano και Kosynkin (Marcano and Kosynkin 2010). Πιο συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη όγκου 2 L προστέθηκαν 1440 mL πυκνού θειικού οξέος και 160 mL φωσφορικού οξέος. Υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προστέθηκαν 12g γραφίτη και το μίγμα αφέθηκε περίπου 10 λεπτά να ομογενοποιηθεί.

Μετάπειτα, στην ίδια κωνική φιάλη υπό συνεχή ανάδευση με ταυτόχρονη παρακολούθηση της θερμοκρασίας προστέθηκαν 72g υπερμαγγανικό κάλιο (Εικόνα 3.11α). Η θερμοκρασία κατά την προσθήκη ξεκίνησε από τους 35°C και έφτασε μέχρι τους 39°C και πραγματοποιήθηκε σε 45 λεπτά. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος μέχρι τους 50°C για 12 ώρες και μετά αφέθηκε μέχρι να πέσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου στους 23°C με το χρώμα να γίνετε σκούρο πράσινο κυπαρισσί (Εικόνα 3.11β).



α



β

Εικόνα 3.11 α) Προσθήκη των 72g KMnO_4 υπό συνεχή ανάδευση με παρακολούθηση της θερμοκρασίας **β)** Μετά τις 12 ώρες θέρμανση στους 50°C το χρώμα ήταν σκούρο πράσινο κυπαρισσί.

Στο επόμενο βήμα, ακολούθησε η προσθήκη του μίγματος σε στενόμακρο δοχείο ζέσεως χωρητικότητας 10 L όπου μέσα είχαμε τοποθετήσει πρώτα 1800 mL παγάκια υπερκάθαρου νερού. Το μίγμα το οποίο προέκυψε, αφέθηκε να αναδευτεί λίγα λεπτά μέχρι να λιώσει ο πάγος. Στην συνέχεια, παρασκευής του οξειδίου του γραφίτη, εξουδετερώθηκε η περίσσεια του υπερμαγγανικού καλίου με την προσθήκη υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 . Συνολικά προστέθηκαν περίπου 200 mL H_2O_2 υπό συνεχή ανάδευση και 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 3.12β.



α



β

Εικόνα 3.12 α) Προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 στο μίγμα με σχηματισμό φυσαλίδων O_2 . **β)** Μετά από λίγα δευτερόλεπτα η αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο-πορτοκαλί.

Το διάλυμα μετά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 και αφού σταμάτησε η έκλυση φυσαλίδων O_2 , γεγονός το οποίο σημαίνει ότι ολοκληρώθηκε η εξουδετέρωση του KMnO_4 η θερμοκρασία του έφτασε τους 47°C . Το οξείδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε από την παραπάνω διεργασία, αφού αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου δοκιμάστηκε να διαχωριστεί από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε χωνί τύπου Büchner. Η προσπάθεια αυτή επανειλημμένα αποτύγχανε διότι, τρυπούσε το διηθητικό χαρτί. Επομένως, το διάλυμα αφέθηκε 2 μέρες χωρίς ανάδευση και παρατηρήθηκε πως το οξείδιο του γραφίτη καθίζανε και το υπερκείμενο απορριπτόταν.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια πλύση του ακατέργαστου οξειδίου του γραφίτη μαζί με 1 L αραιού υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl , περιεκτικότητας 3,6% w/w (το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με αραιώση 1/10 του πυκνού διαλύματος HCl) και το προκύπτον αιώρημα αναδεύτηκε για μία ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.13α. Έπειτα, ακολούθησε διήθηση του μίγματος σε χωνί Büchner η οποία ολοκληρώθηκε σε περίπου 3 ώρες (Εικόνα 3.13β).



α



β

Εικόνα 3.13 α) Ανάδευση του οξειδίου του γραφίτη με 1 L διαλύματος HCl περιεκτικότητας 3,6% w/w. **β)** Διήθηση υπό κενό σε χωνί τύπου Büchner του μίγματος της αντίδρασης με χρήση διηθητικού χαρτιού για την παραλαβή του οξειδίου του γραφίτη.

Τέλος, ακολούθησαν 10 επιπλέον πλύσεις του οξειδίου του γραφίτη με υπερκάθαρο νερό. Κάθε φορά συλλεγόταν το στερεό το οποίο προέκυπτε από τη φυγοκέντρηση, ενώ το υπερκείμενο διάλυμα απορριπτόταν. Στις πρώτες δύο πλύσεις ο διαχωρισμός του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα έγινε με φυγοκέντρηση στις 9.000 στροφές το λεπτό για 20 λεπτά. Η διόγκωση του οξειδίου του γραφίτη λόγω της προσθήκης του νερού πάλι αυξανόταν από πλύση σε πλύση με την διαφορά όμως αυτή τη φορά το διάλυμα ήταν πιο πυκνό και η ανάδευση γινόταν πιο δύσκολα. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα μετά τις τέσσερις με πέντε πλύσεις οι 9.000 στροφές στη φυγοκέντρηση να μην είναι αρκετές για τον διαχωρισμό του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα. Οπότε σταδιακά στις επόμενες πλύσεις οι στροφές αυξάνονταν και έφτασαν μέχρι τις 13.000 για 30 λεπτά.

Μόλις τελείωσε η 10^η φυγοκέντρηση ακολούθησε η ίδια μέθοδος ξήρανσης freeze drying όπου αυτή τη φορά διήρκεσε περίπου 8 μέρες. Μετά το πέρας των 8 ημερών συλλέχτηκε το οξύδιο του γραφίτη το οποίο πλέον ήταν υπό μορφή σκόνης ελαφρώς σπογγώδης και ανοιχτό καφέ χρώμα σε σχέση με τα GO#1 και GO#2 που ήταν πολύ πιο

σκούρα καφέ σχεδόν μαύρα (Εικόνα 3.14). Η ποσότητα που προέκυψε από αυτήν την μέθοδο παρασκευής οξειδίου του γραφίτη μετά το freeze drying ήταν 24,2g.



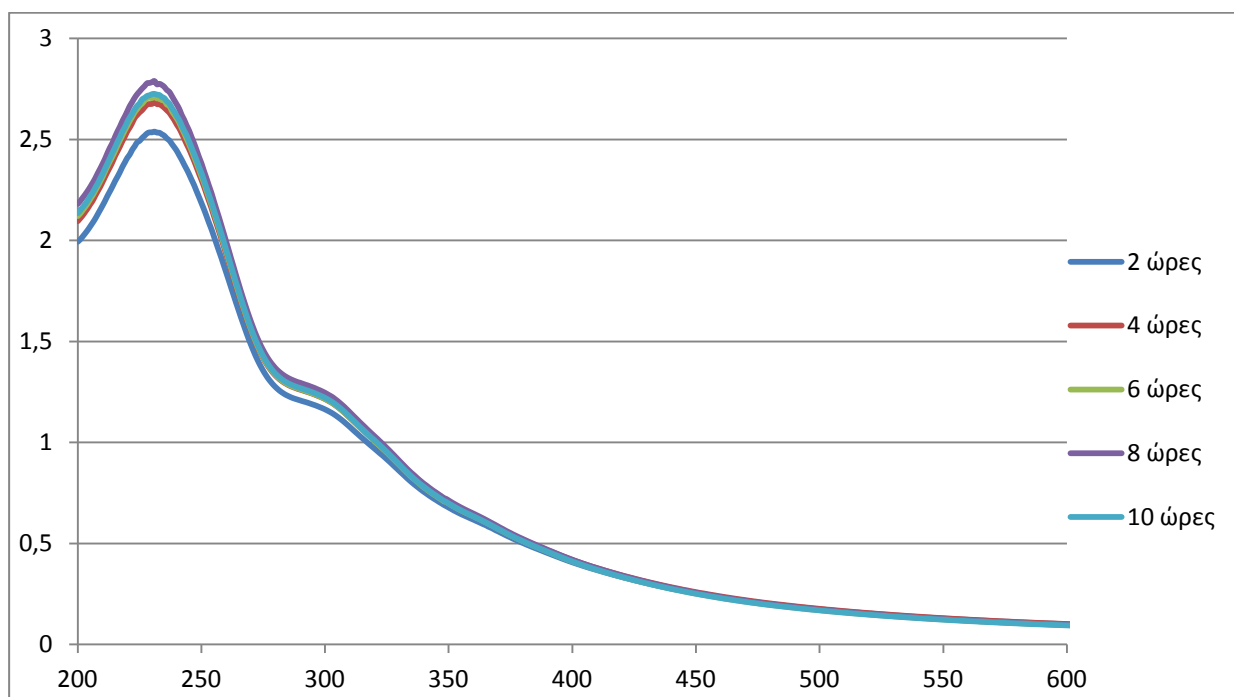
Εικόνα 3.14: Το GO#3 που προέκυψε από το freeze dryer.

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 500mL υπερκάθαρου νερού τοποθετήθηκε 1 g οξειδίου του γραφίτη (συνολικά 3 g GO /1,5 L) και το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Elmasonic S30 ultrasonic bath) με συχνότητα λειτουργίας 37 kHz . Η διαδικασία διαρκεί από 8 έως 12 ώρες και το νερό στο λουτρό υπερήχων μετά από λίγα λεπτά λειτουργίας θερμαινόταν με αποτέλεσμα να χρειάζεται αλλαγή κάθε 30 λεπτά για να αποφευχθεί η θέρμανση του διαλύματος. Επίσης, κάθε 2 ώρες λαμβάνονταν δείγμα του 1mL και μετά από αραιώση 1/40 καταγράφονταν το φάσμα

απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) σε μήκη κύματος από 200-600 nm. Από κάποιο σημείο και μετά η απορρόφηση πλέον δεν αυξανόταν πολύ και πρακτικά είχε σταθεροποιηθεί, οπότε η απολέπιση είχε τελειώσει. Το απολεπισμένο πλέον υπερκείμενο υδατικό αιώρημα του οξειδίου του γραφενίου ενοποιούνταν από τα τρία ποτήρια ζέσεως σε ένα, όπου στη συνέχεια φυγοκεντρούνταν στις 4.000 rpm για 30 min, για την απομάκρυνση των βαρέων σωματιδίων του unexfoliated GO. Συλλέγαμε το υπερκείμενο διάλυμα και απορρίπταμε το ίζημα.

Συνολικά παρασκευάστηκαν 3 υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου περιεκτικότητας 3g GO /1,5 L και το οξείδιο του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε και στις 3 περιπτώσεις ήταν το GO#1. Στο παρακάτω Σχήμα 3.1 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου από το GO#1.



Σχήμα 3.1: Φάσμα απορρόφησης καθ' όλη τη διάρκεια απολέπισης ενός υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφίτη GO#1 σε οξείδιο του γραφενίου.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 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

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. 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 οξύδιο του γραφενίου τότε η απορρόφηση του διαλύματος πρακτικά δεν μεταβάλλεται. Υπο τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, απαιτήθηκαν περίπου 10h ακτινοβολήσης του δείγματος στο λουτρό υπερήχων για την ολοκλήρωση της διεργασίας απολέπισης.

Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας απολέπισης, ακολουθεί απομάκρυνση των βαρύτερων σωματιδίων οξειδίου του γραφίτη με φυγοκέντρωση και το υπερκείμενο αιώρημα του οξειδίου του γραφενίου συλλέγεται ώστε να κατεργαστεί περαιτέρω με αναγωγή, όπως περιγράφετε στις παρακάτω ενότητες.

3.3. Παρασκευή του RGO

3.3.1. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με ασκορβικό οξύ

Για την αναγωγή του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου προς αναγμένο οξείδιο του γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε ένα ήπιο αναγωγικό το ασκορβικό οξύ γνωστό και ως βιταμίνη C. Συγκεκριμένα σε κωνική φιάλη 2L προστέθηκε 1,5L υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου με 60g ασκορβικού οξέος αργά και υπό συνεχή ανάδευση όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.15. Έπειτα, με το τέλος της προσθήκης το μίγμα αφέθηκε να αναδευτεί για 2 ημέρες. Μετά προστέθηκαν ακόμα 10g ασκορβικού οξέος και αναδεύτηκε για ακόμα 1 ημέρα για να εξασφαλίσουμε την ολοκλήρωση της αναγωγής.



Εικόνα 3.15: Προσθήκη ασκορβικού οξέος σε 1,5L υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου.

Στη συνέχεια, το μίγμα αφέθηκε για μία ημέρα χωρίς ανάδευση και παρατηρήθηκε πως το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου καθίζανε όπως φαίνετε και στην Εικόνα 3.16. Το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφτηκε προσεκτικά και στην κωνική φιάλη παρέμεινε το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου. Ακολούθησαν 10 πλύσεις με 750mL τη φορά

υπερκάθαρου νερού, ανάδευση όλη το βράδυ και την επομένη απορριπτόταν το υπερκείμενο και κρατούσαμε το ίζημα.



Εικόνα 3.16: Καθίζηση του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου στο διάλυμα.

Η τελευταία πλύση έγινε με φυγοκέντρηση στις 4000 στροφές για 30 λεπτά με σκοπό να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερος διαχωρισμός του ιζήματος από το υπερκείμενο διάλυμα. Μετέπειτα το ίζημα τοποθετήθηκε σε γυάλινο pyrex στην ψύξη για να παγώσει πριν μεταφερθεί για ξήρανση στο freeze dryer. Η ξήρανση αυτή διήρκεσε περίπου 4 ημέρες και το ξηραμένο πλέον αναγμένο οξείδιο του γραφενίου ήταν υπό μορφή μαύρης σκόνης (Εικόνα 3.17). Η ποσότητα που προέκυψε από αυτή τη μέθοδο αναγωγής οξειδίου του γραφενίου ήταν 1,420g.



Εικόνα 3.17: Το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου μετά το freeze drying.

3.3.2. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με νάτριο βόριο υδρίδιο (NaBH_4)

Για την δεύτερη αυτή αναγωγή του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου προς αναγμένο οξείδιο του γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε ένα αρκετά ισχυρότερο αναγωγικό το νάτριο βόριο υδρίδιο (NaBH_4). Συγκεκριμένα παρασκευάστηκε πρώτα διάλυμα ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 5% (5g στα 100mL) και μετά σε κωνική φιάλη 2L προστέθηκε 1,5L υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου. Στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη με πιπέτα αργά και υπό συνεχή ανάδευση του διαλύματος ανθρακικού νατρίου στο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου με ταυτόχρονη μέτρηση του pH μέχρι να σταθεροποιηθεί κάπου ανάμεσα στο 9 με 10. Η διάρκεια της προσθήκης ήταν περίπου 45 λεπτά και χρειάστηκαν περίπου 22mL από το διάλυμα ανθρακικού νατρίου με το τελικό pH του διαλύματος να είναι 9,42 (Εικόνα 3.18).



Εικόνα 3.18: Προσθήκη του διαλύματος Na_2CO_3 5% στο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου καθώς και το πεχάμετρο που έγινε η μέτρηση του pH.

Μετάπειτα ακολούθησε ζύγισε 24g NaBH_4 με προσοχή σε στεγνά σκεύη διότι η αντίδραση του με νερό εκλύει αέριο υδρογόνο. Ακολούθησε προσθήκη των 24g NaBH_4 αργά και υπό συνεχή ανάδευση στο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου όπου παρατηρήθηκε ήπιος αφρισμός (Εικόνα 3.19α). Μετά το τέλος της προσθήκης η οποία διήρκησε περίπου 40 λεπτά, αφέθηκε λίγη ώρα να αναδευτεί το μίγμα και στην συνέχεια θερμάνθηκε ήπια μέχρι τους 80°C . Την μέγιστη θερμοκρασία την έφτασε μετά από 3 ώρες θέρμανση και έμεινε εκεί σταθερά στους 80°C για 1 ώρα (Εικόνα 3.19β). Το μίγμα μετά απομακρύνθηκε από την θέρμανση και αφέθηκε να αναδευτεί και να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλο το βράδυ.



α

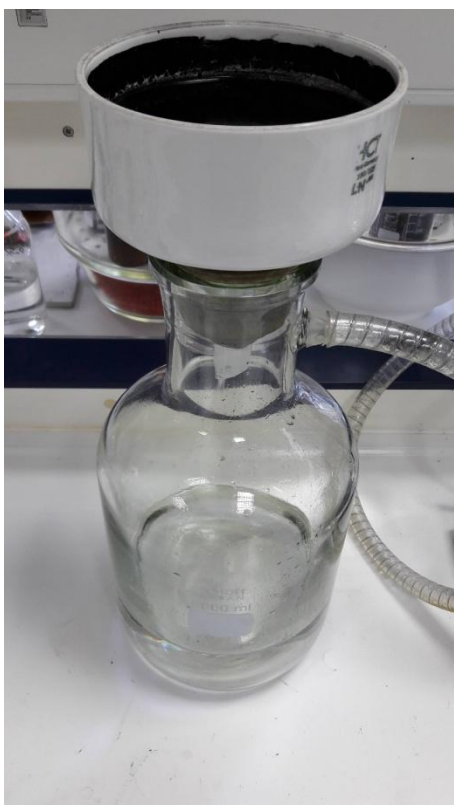


β

Εικόνα 3.19 α) Προσθήκη NaBH_4 στο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου και παρατηρείται ήπιος αφρισμός. **β)** Θέρμανση του διαλύματος μέχρι τους 80°C .

Το αναγμένο πλέον οξύδιο του γραφενίου 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 3.20. Πάνω στο φίλτρο σχηματίζεται ένα σχετικά υδαρές στερεό με τη μορφή πάστας, το οποίο αντιστοιχεί στο αναγμένο οξύδιο του γραφενίου. Στη συνέχεια αφαιρείται προσεκτικά από το χωνί Büchner και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως μαζί με 1L υπερκάθαρο νερό και το μίγμα αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα για μία ημέρα. Την επομένη διηθείται ξανά και στο σύνολο ακολούθησαν 10 πλύσεις με αυτή την μέθοδο. Η διάρκεια της διήθησης και στις 10 πλύσεις ήταν περίπου 2 ώρες.

Στην τελευταία πλύση η υδαρής πάστα του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου αφαιρέθηκε προσεκτικά από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε στο γυάλινο pyrex στη ψύξη για μία ημέρα. Η μέθοδος ξήρανσης που ακολούθησε ήταν με freeze drying και η τελική ποσότητα του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου που προέκυψε ήταν 1,850g.



Εικόνα 3.20: Διήθηση υπό κενό σε χωνί τύπου Büchner του μίγματος της αντίδρασης με χρήση διηθητικού χαρτιού για την παραλαβή του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO).

3.3.3. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με υδροϊώδιο (HI)

Σε αυτή την τρίτη και τελευταία αναγωγή του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου προς αναγμένο οξείδιο του γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε ένα από τα ισχυρότερα αναγωγικά το υδροϊώδιο (HI). Αρχικά, στο 1,5L υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου (GO#1) πραγματοποιήθηκε ξήρανση με freeze drying και η ξηρή ποσότητα που προέκυψε ήταν GO#1-exfoliated = 2,63g. Η διάρκεια της ξήρανσης αυτής ήταν περίπου 2 εβδομάδες συνεχούς λειτουργίας του freeze dryer και το GO#1-ex ήταν αρκετά σπογγώδες και με μεγάλο σχετικά όγκο για το βάρος του όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.21.



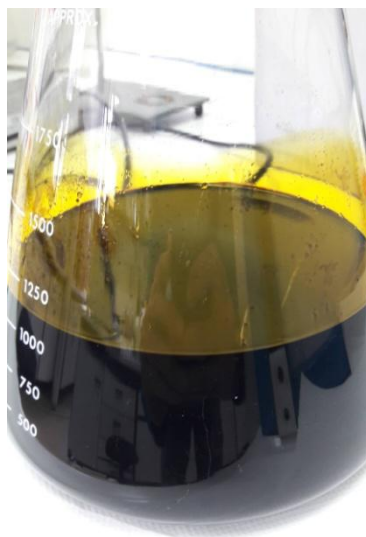
Εικόνα 3.21: Το GO#1-ex που προέκυψε μετά την ξήρανση του 1,5L υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου.

Στη συνέχεια τα 2,63g από το GO#1-ex προστέθηκαν σε 1,2L οξικού οξέος μοιρασμένο σε δύο ποτήρια ζέσεως τα οποία τοποθετήθηκαν ένα τη φορά στο λουτρό υπερήχων για 1,5 ώρα. Μετά τα διαλύματα από τα δύο ποτήρια ζέσεως ενοποιήθηκαν σε μία κωνική φιάλη των 2L και στο μίγμα που προέκυψε υπό συνεχή ανάδευση προστέθηκαν 80mL υδροϊώδιο αργά, σε χρόνο περίπου 10 λεπτών (Εικόνα 3.22). Με την προσθήκη του υδροϊωδίου παρατηρήθηκε ήπιος αφρισμός, το χρώμα άρχισε να σκουραίνει και η θερμοκρασία κατά την προσθήκη ήταν 25°C.



Εικόνα 3.22: Διάλυμα 1,2 L οξικού οξέος με 2,63g GO#1-ex και τα 80mL HI στην ογκομετρική φιάλη.

Μετά το τέλος της προσθήκης το μίγμα αφέθηκε λίγο να αναδευτεί και στη συνέχεια θερμάνθηκε αργά και υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να φτάσει τους 40°C και έμεινε εκεί σταθερά για περίπου 2,5 μέρες με το χρώμα στο τέλος να γίνεται σκούρο ιώδες (Εικόνα 3.23).



Εικόνα 3.23: Χαρακτηριστικό χρώμα του διαλύματος με το HI μετά τις 2 μέρες

Μετάπειτα ακολούθησε διήθηση του διαλύματος υδροϊωδίου σε κωνικό διηθητικό χαρτί και το ίζημα που προέκυψε στο χαρτί (Εικόνα 3.24α) αναδεύτηκε σε ποτήρι ζέσεως με περίπου 400mL διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) με υπερκάθαρο νερό. Το διάλυμα ανθρακικού νατρίου, δηλαδή σόδα με νερό παρασκευάστηκε με προσθήκη σόδας σε υπερκάθαρο νερό υπό συνεχή ανάδευση μέχρι το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθήθηκε υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε χωνί τύπου Büchner όπως φαίνεται στην Εικόνα 21β για την παραλαβή του ιζήματος αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) και η διαδικασία αυτή της πλύσης ακολουθήθηκε συνολικά 4 φορές.



α



β

Εικόνα 3.24 α) Πρώτη διήθηση μίγματος με συλλογή του RGO πάνω στο διηθητικό χαρτί
β) Διήθηση διαλύματος από πλύση του RGO με ανθρακικό νάτριο.

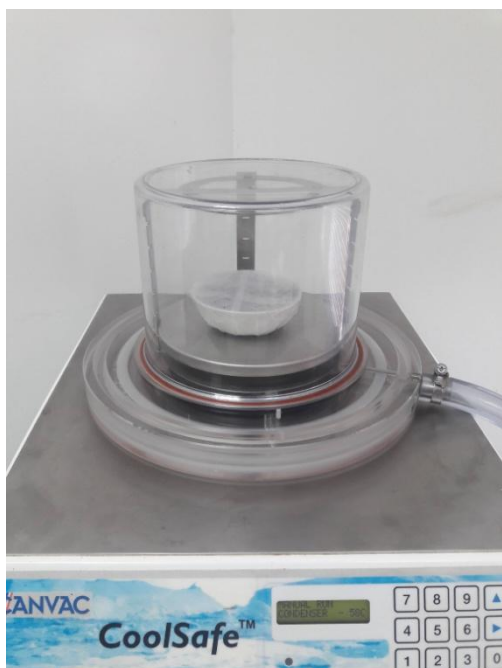
Μετά τις 4 πλύσεις με ανθρακικό νάτριο ακολούθησαν άλλες 10 πλύσεις με υπερκάθαρο νερό πάλι με διήθηση υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε χωνί τύπου

Büchner. Το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου πάνω στο διηθητικό χαρτί που έμενε από τις πλύσεις είχε ένα χαρακτηριστικό ασημί μεταλλικό χρώμα το οποίο από πλύση σε πλύση γινόταν όλο και πιο έντονο όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.25.



Εικόνα 3.25: Το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου που έμενε πάνω στο διηθητικό χαρτί από τις πλύσεις με το νερό

Στην τελευταία πλύση το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου αφαιρέθηκε προσεκτικά από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε στο γυάλινο pyrex στη ψύξη για μία ημέρα. Μετέπειτα το ίζημα τοποθετήθηκε σε γυάλινο pyrex στην ψύξη για να παγώσει πριν μεταφερθεί για ξήρανση στο freeze dryer. Η ξήρανση αυτή διήρκησε περίπου 2 ημέρες και το ξηραμένο πλέον αναγμένο οξείδιο του γραφενίου ήταν υπό μορφή γκρι-σταχτής σκόνης (Εικόνα 3.26). Η ποσότητα που προέκυψε από αυτή τη μέθοδο αναγωγής οξειδίου του γραφενίου ήταν 1,983g.



α



β

Εικόνα 3.26: **α**) Το RGO-HI κατά την ξήρανση στο freeze dryer **β**) το RGO μετά την ξήρανση.

4. Συμπεράσματα και Μελλοντική έρευνα

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

- Η διεργασία οξείδωσης του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης. Επομένως απαιτείται κατά την οξείδωση προσεκτικός έλεγχος των συνθηκών ούτως 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.
- Όπως ακριβώς συμβαίνει και στην οξείδωση του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου, το ίδιο ισχύει και για το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου όπου η αναγωγή εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες της αντίδρασης αναγωγής. Το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου εξαρτάται επίσης από το είδος και την φύση του αναγωγικού που επιλέγεται με αποτέλεσμα να διαφέρει στη δομή και στις ιδιότητες του.

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα κρίνονται πολύ ενδιαφέρον και απαιτείται περαιτέρω μελέτη όσων αφορά την παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου και του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. Συγκεκριμένα κρίνεται αναγκαίο να διερευνηθούν περαιτέρω τα εξής:

- Η διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη προς οξείδιο του γραφίτη. Ενώ έχουν γίνει πολλές έρευνες πάνω στην βελτιστοποίηση του βαθμού αυτής της οξείδωσης κρίνεται αναγκαίο να πραγματοποιηθούν περαιτέρω πειράματα.
- Βελτιστοποίηση των συνθηκών του αναγμένο οξείδιο του γραφενίου.
- Χρήση νέων διαφορετικών αναγωγικών αντιδραστηρίων για την αναγωγή του GO σε RGO.
- Λεπτομερής χαρακτηρισμός των υλικών με διάφορες φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές τεχνικές.
- Με τα δείγματα που παρασκευαστήκαν στο εργαστήριο προτείνεται να γίνει προσρόφηση διαφόρων ουσιών για να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα των RGO ως προσροφητικό υλικό.

5. Παραπομπές

- Ayub Khan, Jian Wang, Jun Li, Xiangxue Wang, Zhongshan Chen, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, Yuantao Chen, Xiangke Wang, The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review, *Environmental Science and Pollution Research* (2017) 24:7938–7958.
- 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.
- Ciesielski A. and Samori P., Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 381-398.
- Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *Acs Nano*, Vol. 4, No. 8, pp 4806-4814 (2010).
- Denis P.A., Iribarne F., "Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene", *Journal of Physical Chemistry C* 117 (37), 19048 (2013)
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S., The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 228–240.
- Dimiev A.M. and Tour J.M., Mechanism of Graphene Oxide Formation, *ACS Nano*, 8 (2014) 3060–3068.
- Eigler S. and Hirsch A., Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 7720 – 7738. <https://doi.org/10.1002/anie.201402780>
- Eric Pop, Vikas Varshney, Ajit K. Roy, Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, *MRS Bull.* 37 (2012) 1273.
- Ferrari A.C., et al., Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*, 7 (2015) 4598-4810.
- Chao Gao , Li Peng, Zhen Xu, Zheng Liu, Yangyang Wei, Haiyan Sun, Zheng Li, Xiaoli Zhao, An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide, *Nature Communication*, (2015).

- 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.
- Haolong Li and Christoph Bubeck, Photoreduction Processes of Graphene Oxide and Related Applications, *Macromolecular Research*, Vol. 21, No. 3, pp 290-297 (2013)
- 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.
- Hongqi Sun, Stacey Indrawirawan, Xiaoguang Duan, Shaobin Wang, Nanocarbons in different structural dimensions (0–3D) for phenol adsorption and metal-free catalytic oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179 (2015) 352–362
- 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.
- Hui-Ming Cheng , Wencai Ren, Songfeng Pei, Qinwei Wei, Kun Huang, Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation, *Nature Communication*, (2018)
- Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- Jannik C. Meyer, A.K.Geim, M.I. Katsnelson, K.S.Novoselov, T.J.Booth, S.Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* 446 (2007) 60-63
- Jian Gao, Fang Liu, Yiliu Liu, Ning Ma, Zhiqiang Wang, and Xi Zhang, Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid, *Chem.Mater.*(2010), 22, 2213–2218.
- <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm902635j>
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (1985) 162 – 163.

Lai Yee Lee, Billie Yan Zhang Hiew, Xin Jiat Lee, Suchithra Thangalazhy-Gopakumar, Suyin Gan, Siew Shee Lim, Guan-Ting Pan, Thomas Chung-Kuang Yang, Wee Siong Chiuc, Poi Sim Khiew, Review on synthesis of 3D grapheme-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants, *Process Safety and Environmental Protection* 116 (2018) 262–286.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.010>

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.

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.

Nicolas moral, Master's Thesis, Production and Characterization of Carbon-based Nanomaterials, Lulea University of Technology (2010)

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.

Parisa S. Khiabani, Mehran B. Kashi, Xiao Zhang, Raheleh Pardehkhorrani, Bijan P. Markhali, Alexander H. Soeriyadi, Adam P. Micolich, J. Justin Gooding, A grapheme-based sensor for real time monitoring of sun exposure, *Carbon* 138 (2018) 215-218.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.010>

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.

Songfeng Pei, Qinwei Wei, Kun Huang, Hui-Ming Cheng, Wencai Ren, Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation, *Nature Communication*, 9:145 (2018).

<https://www.nature.com/articles/s41467-017-02479-z>

Songfeng Pei, Jinping Zhao, Jinhong Du, Wencai Ren, Hui-Ming Cheng, Direct reduction of grapheme oxide films into highly conductive and flexible grapheme films by hydrohalic acids, Carbon 48 (2010) 4466-4474.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.006>

Stankovich S, P.R., Chen X, Wu N, Nguyen ST, Ruoff RS., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium4-styrenesulfonate). J Mater Chem, (2006). 16: p. 155–8.

Stankovich S, D.D., Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. , Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, (2007). 45: p. 1558.

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.

<http://www.nobelprize.org>

www.graphene.manchester.ac.uk