



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Χιμαιρικά Υλικά Αποτελούμενα από Νανοδομές Άνθρακα και
Πολυμερή**

**ΘΕΟΔΟΣΙΟΣ ΣΚΑΛΤΣΑΣ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΑΘΗΝΑ

Μάιος 2016

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Χιμαιρικά Υλικά Αποτελούμενα από Νανοδομές Άνθρακα και Πολυμερή

ΘΕΟΔΟΣΙΟΣ ΣΚΑΛΤΣΑΣ

A.M.: 001217

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΜΑΡΙΝΟΣ ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΝΙΚΟΣ ΤΑΓΜΑΤΑΡΧΗΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΜΑΡΙΝΟΣ ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΝΙΚΟΣ ΤΑΓΜΑΤΑΡΧΗΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΑΣΤΕΡΙΟΣ ΠΙΣΠΑΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΧΡΥΣΙΚΟΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΑΚΕΛΑΡΙΟΥ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΙΔΗ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 25/05/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την παρούσα εργασία, αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύμπλεξη αποφλοιωμένου γραφενίου και του συμπολυμερούς πολυ(ισοπρένιο-*b*-ακρυλικό οξύ) (PI-*b*-PAA). Ακολούθως, οι καρβοξυλομάδες του συμπολυμερούς PI-*b*-PAA αξιοποιήθηκαν για τη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων θειούχου καδμίου (CdS). Επιπλέον, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική δράση του χιμαιρικού υλικού.

Στο επόμενο στάδιο της διατριβής, επιτεύχθηκε η ταυτόχρονη αποφλοίωση του γραφίτη και η ομοιοπολική τροποποίησή του μέσω πολυμερισμού με τρία διαφορετικά πολυμερή. Συγκεκριμένα, η διαδικασία ανάπτυξης και εμβολιασμού των πολυμερικών αλυσίδων στα γραφίτικά πλέγματα είχε σαν αποτέλεσμα την αποφλοίωση του γραφίτη σε τροποποιημένο γραφένιο.

Στη συνέχεια, το ενδιαφέρον στράφηκε σε άλλες νανοδομές άνθρακα, όπως τα νανοδιαμάντια (NDs). Οι νανοδομές των NDs με το πολυμερές qP2VP όντας σταθερές σε νερό ενσωματώθηκαν ηλεκτροστατικά με αλβουμίνη δημιουργώντας ένα σταθερό σε υδατικά μέσα, χιμαιρικό υλικό, ιδανικό για εφαρμογές βιολογικού ενδιαφέροντος μελλοντικά.

Τέλος πραγματοποιήθηκε η υδροθερμική σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDs. Μετά τον εκτενή χαρακτηρισμό τους που απέδειξε την επιτυχή σύνθεσή τους και τη μελέτη των ιδιοτήτων τους οι CQDs συμπλέχθηκαν με νανοσωλήνες άνθρακα. Στο υβριδικό υλικό που δημιουργήθηκε παρατηρήθηκαν φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας ή/και φορτίου. Επιπλέον οι CQDs αλληλεπιδράσαν ηλεκτροστατικά με το συμπολυμερές πολυ[(σουλφαμικό - καρβοξυλικό)νάτριο - ισοπρένιο] -*b*- πολυ (αιθυλενοξείδιο) και στην συνέχεια στο υβριδικό υλικό που δημιουργήθηκε ενσωματώθηκε πρωτεΐνη. Το τελικό χιμαιρικό υλικό βρέθηκε βιοσυμβατό μετά από δοκιμές βιωσιμότητας σε καρκινικά κύτταρα, ενώ επίσης πιστοποιήθηκε μέσω συνεστιακού μικροσκοπίου η εισαγωγή του στο κυτταρόπλασμα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υβριδικά και χιμαιρικά υλικά

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: νανοδομές άνθρακα, πολυμερή, υβριδικά υλικά

ABSTRACT

In this thesis, the integration of the block copolymer poly(isoprene-*b*-acrylic acid) (PI-*b*-PAA) with exfoliated graphene was achieved. The carboxyl groups of the copolymer were exploited toward the immobilization of cadmium sulfide nanoparticles (CdS). Moreover, the photocatalytic activity of the prepared chimeric material was examined.

Following, the simultaneous exfoliation of graphite and its covalent functionalization via polymerization with three different polymers was achieved. Particularly, the polymerization and the grafting of the polymeric chains onto the graphitic lattice resulted to the exfoliation of graphite and to polymer functionalized graphene.

Subsequently, our interest focused to other carbon nanostructures, such as nanodiamonds (NDs). The hybrid materials composed from NDs and the polymer qP2VP were found stable in water and were electrostatically bound to the protein albumin, creating a stable in aqueous media, chimeric material, ideal for biological applications.

Finally, the hydrothermal synthesis of carbon quantum dots (CQDs) was achieved. After their comprehensive characterization, which proved their successful synthesis and the examination of their properties, they were attached to carbon nanotubes. Energy or/and charge transfer phenomena were found between the components. Furthermore, CQDs interacted electrostatically with the copolymer poly[sodium (sulfamate – carboxylate) – isoprene] –*b*– poly(ethyleneoxide), while a protein was integrated to the so-prepared hybrid material. The final chimeric material was found biocompatible after viability tests that were performed to colon cancer cells, while its introduction in the cells was also proved by confocal microscopy.

SUBJECT AREA: Synthesis and characterization of hybrid materials

KEYWORDS: carbon nanostructures, polymers, hybrid materials

**Αφιερωμένο στην οικογένεια μου
και σε όλα τα αγαπημένα πρόσωπα
που κάνουν υπομονή και με στηρίζουν**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ ανήκει στους επιβλέποντες ερευνητές Δρ. Νίκο Ταγματάρχη και Δρ. Αστέριο Πίσπα, πρωτίστως για την εξαιρετική συνεργασία, την εμπιστοσύνη και τη στήριξη που μου έδειξαν, την πολύτιμη καθοδήγησή τους και τις γνώσεις που μου μετέδωσαν όλο αυτό το διάστημα.

Επίσης ευχαριστώ τους επιβλέποντες μου, καθηγητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθήνας καθ. Ερμόλαο Ιατρού και π. Μαρίνο Πιτσικάλη, για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν γύρω από τα πολυμερή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Ν. Καρούση, Δρ. Σ. Οικονομόπουλο, Δρ. Γ. Παγώνα, Δρ. Γ. Ρώτα και Δρ. Δ. Χρονόπουλο για την απαραίτητη βοήθειά τους κατά την εκπόνηση της εργασίας μου. Επίσης ευχαριστώ, ιδιαιτέρως τον υποψήφιο διδάκτορα και συνεργάτη Α. Στεργίου καθώς και τους υποψηφίους διδάκτορες Α. Κάγκουρα, Μ. Κοκλιώτη, Δ. Περιβολιώτη και R. Canton–Vitoria που συμπληρώνουν την ερευνητική ομάδα του Δρ. Ν. Ταγματάρχη.

Ευχαριστώ τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του Δρ. Α. Πίσπα στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, Δρ. Μ. Καραγιάννη, Δρ. Α. Μεριστούδη και Δρ. Γ. Μούντριχα, Α. Σκανδάλη και Κ. Σωτηρόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Επίσης ένα θερμό ευχαριστώ στον διευθυντή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Ε. Καμίτσο, στους Δρ. Γ. Χρυσικό, Δρ. Β. Γκιώνη, Κ. Τσιαντό καθώς και σε όλα τα μέλη του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στην οικογένεια μου και στα πρόσωπα που με στήριξαν και μου συμπαραστάθηκαν όλη αυτήν την περίοδο.

Το μεγαλύτερο μέρος της διατριβής αυτής, χρηματοδοτήθηκε από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας και την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, μέσω της Ευρωπαϊκής χρηματοδότησης για περιφερειακή ανάπτυξη: ΕΣΠΑ 2007-2013,

δράση: «Ανάπτυξη ερευνητικών κέντρων – ΚΡΗΠΙΣ», πρόγραμμα 447963 «Νέα πολυλειτουργικά νανοδομημένα υλικά και διατάξεις - ΠΟΛΥΝΑΝΟ».

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	23
1.1 Γενικές πληροφορίες για τον άνθρακα	23
1.2 Νανოსωλήνες άνθρακα	24
1.3 Γραφένιο	26
1.4 Νανοδιαμάντια.....	34
1.5 Κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon Quantum dots – CQDs)	37
1.6 Υβριδικά υλικά από νανοδομές άνθρακα	39
1.6.1 Υβριδικά υλικά από γραφένιο και πολυμερή.....	39
1.6.2 Υβριδικά υλικά από νανοδιαμάντια και πολυμερή.....	41
1.6.3 Υβριδικά υλικά με βάση τους νανοςωλήνες άνθρακα.	42
1.6.4 Υβριδικά υλικά με κβαντικές τελείες άνθρακα	42
1.7 Εφαρμογές	43
1.8 Σκοπός της εργασίας	45
2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	49
2.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους – ορατού – εγγύς υπερύθρου (UV–Vis–NIR)	49
2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού	50
2.3 Χρόνο – αναλυτική Φασματοσκοπία Φθορισμού (Time – resolved Fluorescence Spectroscopy).....	52
2.4 Ηλεκτροχημικές τεχνικές ανάλυσης – Κυκλική και διαφορική παλμική βολταμετρία (Cyclovoltammetry, Differential Pulse Voltammetry – CV, DPV)	54
2.5 Φασματοσκοπία Raman.....	55
2.6 Φασματοσκοπία μέσου υπεριώθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance Infrared – ATR-IR)	56
2.7 Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering – DLS)	59

2.8	Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (ζ-δυναμικό).....	61
2.9	Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis – TGA).....	64
2.10	Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων – X (X – ray Photoelectron Spectroscopy – XPS)	65
2.11	Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy – AFM)	66
2.12	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)	67
2.13	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy – TEM).....	68
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	71
3.1	Υλικά και αντιδραστήρια.....	71
3.2	Αποφλοίωση γραφίτη και παραγωγή γραφενίου σε οργανικούς διαλύτες	72
3.3	Παρασκευή υβριδικών υλικών αποτελούμενων από γραφένιο και το συμπολυμερές πολυ(ισοπρένιο- <i>b</i> -ακρυλικό οξύ) (PI- <i>b</i> -PAA) [Gr/PIPA] ...	72
3.4	Σταθεροποίηση νανοσωματιδίων θείου καδμίου (CdS) στο υβριδικό υλικό Gr/PIPA [Gr/PIPA•CdS]	73
3.4.1	Σύνθεση του χιμαιρικού υλικού Gr/PIPA•CdS	73
3.4.2	Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών.....	73
3.5	Ταυτόχρονη αποφλοίωση γραφίτη και τροποποίηση γραφενίου με χρήση ριζικού πολυμερισμού σε ήπιες συνθήκες	74
3.6	Παρασκευή υβριδικών υλικών με βάση νανοδιαμάντια, πολυμερή και πρωτεΐνη.....	76
3.6.1	Παρασκευή αιωρημάτων νανοδιαμαντιών/πολυμερών (ND/pol)	76
3.6.2	Συμπλοκοποίηση αλβουμίνης με το υβριδικό υλικό ND/qP2VP	78
3.7	Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα και σύνδεση τους με νανοσωλήνες άνθρακα.....	78

3.8	Παρασκευή χιμαιρικών υλικών αποτελούμενων από κβαντικές τελείες άνθρακα, πολυ[(σουλφαμικό-καρβοξυλικό)νάτριο-ισοπρένιο]- <i>b</i> -πολυ(αιθυλενοξείδιο) και πρωτεΐνη [CQDs/Pol•BSA]	79
3.9	Οργανολογία και μέθοδοι χαρακτηρισμού	80
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	86
4.1	Παραγωγή γραφενίου με τη μέθοδο αποφλοίωσης του γραφίτη σε υγρή φάση.	86
4.2	Χιμαιρικά υλικά αποτελούμενα από γραφένιο, πολυμερές και νανοσωματίδια θείουχου καδμίου [Gr/PIPA•CdS].....	100
4.2.1	Παρασκευή και χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού Gr/PIPA•CdS με βάση το γραφένιο και το πολυμερές PI- <i>b</i> -PAA	100
4.2.2	Σταθεροποίηση νανοσωματιδίων θείουχου καδμίου (CdS) στο νανοςύστημα Gr/PIPA•CdS	103
4.2.3	Μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του χιμαιρικού υλικού Gr/PIPA•CdS	106
4.3	Αποφλοίωση γραφίτη και ταυτόχρονη τροποποίηση του παραγόμενου γραφενίου σε ένα στάδιο με χρήση ριζικού πολυμερισμού.	112
4.4	Χιμαιρικά υλικά με βάση νανοδιαμάντια, πολυμερή και πρωτεΐνες..	121
4.4.1	Μελέτη υβριδικών υλικών από νανοδιαμάντια και πολυμερή....	121
4.4.2	Δημιουργία χιμαιρικών αιωρημάτων από νανοδιαμάντια/qP2VP και αλβουμίνη βόειου ορού.....	129
4.5	Σύνθεση, χαρακτηρισμός κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDs) και ομοιοπολική πρόσδεση τους σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα (CQDs–MWCNTs)	132
4.6	Δημιουργία χιμαιρικών υλικών αποτελούμενων από κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs), πολυ[(σουλφαμικό-καρβοξυλικό)νάτριο-ισοπρένιο]- <i>b</i> -πολυ(αιθυλενοξείδιο) (CSS-IEO-3) και αλβουμίνη (CQDs/Pol•BSA).....	146
5:	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	156
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	162

ΣΥΝΤΗΜΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	165
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	168

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα	24
Σχήμα 1.2 Διαφορετικές δομές των SWCNTs που οδηγούν σε υλικά με διαφορετικές ιδιότητες	26
Σχήμα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση του γραφενίου.....	27
Σχήμα 1.4 Γραφένιο: το κύριο δομικό υλικό της παρασκευής όλων των γνωστών γραφιτικών δομών: φουλερένια (0-D), νανοσωλήνες άνθρακα (1-D), γραφίτης (3-D).	28
Σχήμα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών μοντέλων που προτείνονται όσον αφορά τη δομή του οξειδίου του γραφενίου.....	33
Σχήμα 1.6 Μη ομοιοπολική τροποποίηση γραφενίου.....	34
Σχήμα 1.7 Σχηματική αναπαράσταση ενός πρωτογενούς σωματιδίου ND.....	35
Σχήμα 1.8 Το μήκος κύματος της εκπομπής των CQDs εξαρτάται από το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας, σύμφωνα με το φαινόμενο κβαντικών μεγεθών.....	38
Σχήμα 1.9 Νανοδιαμάντια και μεταφορά φαρμάκων	45
Σχήμα 2.1 Ενεργειακές στάθμες και μεταπτώσεις μίας φθορίζουσας ένωσης ή φθορίζοντος υλικού.	51
Σχήμα 2.2 Αρχή λειτουργίας της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR).....	58
Σχήμα 2.3 Σχηματική παράσταση της στιβάδας Stern και της ιοντικής διπλοστιβάδας.....	62
Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM)	67
Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου που ακολουθήθηκε για την αποφλοίωση του γραφίτη μέσω υπερήχων από ομογενοποιητή υπερήχων ακίδας.....	87

Σχήμα 4.2 Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών της διάσπασης του νερού με αποτέλεσμα την αναγωγή της 4-νιτροανιλίνης σε βενζυλο-1,4-διαμίνη υπό ατμόσφαιρα N ₂ και της φωτοαποικοδόμησης της ροδαμίνης B.....	112
Σχήμα 4.3 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας αποφλοΐωσης και τροποποίησης.....	113
Σχήμα 4.4 Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του χιμαιρικού νανοϋλικού NDs/qP2VP–BSA.....	131
Σχήμα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης φθορίζοντων CQDs.	132
Σχήμα 4.6 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρασκευής του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs.	133

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 4.1 Από αριστερά προς δεξιά: καθαρός γραφίτης και αποφλοιωμένο γραφένιο όπως προέκυψε μετά από 5, 15, 30 και 60 λεπτά κατεργασίας υπερήχων από ακίδα (20 Watt), σε o-DCB.	88
Εικόνα 4.2 Καμπύλη τιτλοδότησης για τον υπολογισμό της μοριακής απορροφητικότητας του αποφλοιωμένου γραφενίου σε NMP.....	89
Εικόνα 4.3 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες HR-TEM και AFM.	91
Εικόνα 4.4 Φάσματα Raman του γραφίτη (μαύρο) και του αποφλοιωμένου γραφενίου.....	93
Εικόνα 4.5 Θερμογραφήματα γραφίτη (μαύρο) και αποφλοιωμένου γραφενίου	94
Εικόνα 4.6 Φάσματα φωτο-ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ.	97
Εικόνα 4.7 Φάσματα διαπερατότητας ATR-IR γραφίτη (μαύρο) και αποφλοιωμένου γραφενίου.	100
Εικόνα 4.8 Εικόνα AFM και ανάλυση τομής του υβριδικού υλικού Gr/PIPA. ...	101
Εικόνα 4.9 Θερμογραφήματα από γραφίτη (μαύρο), αποφλοιωμένο γραφένιο.	102
Εικόνα 4.10 Α), Γ) Εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης και Β), Δ) φάσματα ενεργειακής διασποράς ακτίνων – Χ (EDX) των υλικών Gr/PIPA•CdS Α), Β) και PI- <i>b</i> -PAA•CdS Γ), Δ).	104
Εικόνα 4.11 Φάσματα Α) απορρόφησης και Β) εκπομπής των υλικών Gr/PIPA•CdS (μαύρο) και PIPA•CdS (κόκκινο)	106
Εικόνα 4.12 Φάσματα απορρόφησης 4-Νιτροανιλίνης μετά από ακτινοβολία από ορατό φως χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη α) Gr/PIPA•CdS, β) PIPA•CdS και γ) σύγκριση της συγκέντρωσης 4-Νιτροανιλίνης ανά χρόνο ακτινοβολίας.....	108
Εικόνα 4.13 Φάσματα απορρόφησης ροδαμίνης Β μετά από ακτινοβολία ορατού φωτός παρουσία αέρα χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη α)	

Gr/PIPAA•CdS, β) PIPAA•CdS και γ) σύγκριση της συγκέντρωσης ροδαμίνης B ανά χρόνο ακτινοβολίας.	110
Εικόνα 4.14 Φωτογραφίες από τα αιωρήματα Gr-PS (αριστερά) Gr-PVBC (μέση) και Gr-PVBTMAC (δεξιά) αμέσως μετά την φυγοκέντρωση (πάνω φωτογραφίες) και μετά από ένα μήνα σε ηρεμία (κάτω φωτογραφίες).....	115
Εικόνα 4.15 Φάσματα Raman του γραφίτη (μαύρο), του υλικού αναφοράς απουσία του απαρχητή AIBN (κόκκινο), και των υβριδικών υλικών Gr-PVBTMAC (μπλε), Gr-PS (μωβ) και Gr-PVBC (πράσινο).	117
Εικόνα 4.16 Θερμογραφήματα του γραφίτη (μαύρο), του Gr-PS (μωβ) και του Gr-PVBC (πράσινο), που προέκυψαν μετά από τρία πειράματα TGA.....	119
Εικόνα 4.17 Φάσματα υπερύθρου του γραφίτη (μαύρο), Gr-PS (μωβ), Gr-PVBC (πράσινο), του Gr-PVBTMAC (μπλε) και του πειράματος αναφοράς (κόκκινο)..	120
Εικόνα 4.18 Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM του Α) Gr-PVBTMAC (στο ένθετο μετασχηματισμός Fourier, τα σημεία αντιστοιχούν στα επίπεδα [1 1 0 0], χαρακτηριστικά του μονού φύλλου γραφενίου), Β) Gr-PS και Γ) Gr-PVBC..	121
Εικόνα 4.19 Απεικόνιση διαλυμάτων/διασπορών NDs/PNIPAM μετά από Α) μία, Β) δύο και Γ) επτά μέρες σε μεθανόλη, THF και νερό (αριστερή, κεντρική και δεξιά εικόνα).....	122
Εικόνα 4.20 Αντιπροσωπευτικές εικόνες HR-TEM από NDs διεσπαρμένα σε Α) νερό και Β) μεθανόλη, Γ) NDs/qP2VP σε νερό και Δ) NDs/PNIPAM σε μεθανόλη.	127
Εικόνα 4.21 Θερμογραφήματα από α) NDs (μαύρο), NDs/qP2VP (μπλε) και qP2VP (κόκκινο), και β) NDs (μαύρο), NDs/PNIPAM (μπλε) και PNIPAM (κόκκινο).	128
Εικόνα 4.22 Αλλαγές του ζ-δυναμικού όπως μετρήθηκαν μετά από τιτλοδότηση του υδατικού αιωρήματος NDs/qP2VP με διάλυμα BSA.	130
Εικόνα 4.23 Α) Η υδροδυναμική ακτίνα και Α) η ένταση σκέδασης μετά από τιτλοδότηση του υβριδικού υλικού NDs/qP2VP με BSA	130

Εικόνα 4.24 Φάσματα ATR-FTIR των CQDs (μπλε), των πρόδρομων ενώσεων μαλειϊκό οξύ (κόκκινο) και βουτανο-1,4-διαμίνη (μαύρο) καθώς και των oxMWCNTs (πράσινο) και του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs.	134
Εικόνα 4.25 Kaiser tests των α) CQDs και β) CQDs–MWCNTs, ^1H NMR γ) και δ) ^{13}C NMR του CQDs–MWCNTs..	135
Εικόνα 4.26 Φωτογραφίες HR-TEM από Α) CQDs, Β) CQDs–MWCNTs, Γ) oxMWCNTs και Δ) φωτογραφία AFM του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs.	137
Εικόνα 4.27 Θερμογραφήματα από oxMWCNTs (μαύρο), CQDs (κόκκινο), CQDs–MWCNTs (μπλε).....	139
Εικόνα 4.28 Γραμμική προσαρμογή των τιμών A/b των τεσσάρων δειγμάτων CQDs ως προς την συγκέντρωσή τους	140
Εικόνα 4.29 Α) Φάσματα UV-Vis απορρόφησης, Β) Φάσματα εκπομπής φθορισμού, Γ) Φάσματα εκπομπής των αρχικών CQDs (κόκκινη γραμμή), του πειράματος αναφοράς (μπλε γραμμή) και του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs (μαύρη γραμμή), Δ) Καμπύλες του χρόνου αποδιέγερσης των CQDs (κόκκινη γραμμή) και CQDs–MWCNTs (μαύρη γραμμή).....	142
Εικόνα 4.30 Φάσματα εκπομπής των CQDs Α) σε διαφορετικές τιμές pH μετά από διέγερση μήκους κύματος 340 nm και σε τιμές Β) pH 1, Γ) pH 4, Δ) pH 7, Ε) pH 10 και Ζ) pH 12 μετά από διάφορα μήκη κύματος διέγερσης από 300-380 nm.	144
Εικόνα 4.31 Α) Γράφημα CV των CQDs, Β) Οξειδωτικές και αναγωγικές διεργασίες από DPV για τα CQDs (κόκκινη γραμμή) και CQDs–MWCNTs (μαύρη γραμμή).....	146
Εικόνα 4.32 Μελέτη υδροδυναμικού μεγέθους και επιφανειακού φορτίου όπως προέκυψαν από τις τεχνικές DLS και ζ-δυναμικό μετά από τιτλοδότηση υδατικού διαλύματος CQDs με CSS-IEO-3.	149
Εικόνα 4.33 Τιτλοδότηση των CQDs/Pol 1 και CQDs/Pol 3 με διάλυμα NaCl και καταγραφή της συμπεριφοράς του με δυναμική σκέδαση φωτός.	150
Εικόνα 4.34 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες του υβριδικού υλικού CQDs/Pol όπως συλλέχθηκαν από Α) AFM, Β) SEM και Γ), Δ) HR-TEM.	152

Εικόνα 4.35 Αποτελέσματα κυτταρικής βιωσιμότητας των υλικών CQDs/Pol και CQDs/Pol•BSA.	154
Εικόνα 4.36 Φωτογραφίες που απεικονίζουν το χιμαιρικό υλικό CQDs/Pol•BSA προσροφημένο σε κύτταρα.	155

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1 Συγκεντρωτικός πίνακας με τα χαρακτηριστικά των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν.	71
Πίνακας 3.2 Δείγματα νανοδιαμαντιών/πολυμερών.....	76
Πίνακας 3.3 Υβριδικά υλικά CQDs/Pol.	80
Πίνακας 4.1 Διαλυτότητες των αιωρημάτων αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από διαφορετική διάρκεια και ισχύ κατεργασίας υπερήχων.	90
Πίνακας 4.2 Επιφανειακά ατομικά ποσοστά (πειραματικό σφάλμα: 10%) για τα στοιχεία που βρέθηκαν στο γραφίτη και σε δείγματα αποφλοιωμένου γραφενίου, όπως υπολογίστηκαν από το XPS σαν συνάρτηση του χρόνου (T) και της ισχύος (P), όπως και του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την αποφλοίωση.	96
Πίνακας 4.3 XPS ανάλυση της C 1s κορυφής σαν συνάρτηση του χρόνου (T) και της ισχύος (P) της κατεργασίας με υπερήχους, όπως και του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την αποφλοίωση του γραφίτη.....	99
Πίνακας 4.4 Η υδροδυναμική ακτίνα όπως προκύπτει από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός σε νανοδιαμάντια NDs και σε νανοϋβριδικά υλικά που σχημάτισαν με διάφορα πολυμερή.	124
Πίνακας 4.5 Επίδραση της αλατότητας στο σύμπλοκο NDs/qP2VP.....	126
Πίνακας 4.6 Τιμές διαλυτότητας των NDs με ή χωρίς πολυμερές σε νερό ή μεθανόλη.....	128
Πίνακας 4.7 Τιμές εκπομπής και χρόνοι ζωής φωτοφωταύγειας και δυναμικά οξειδοαναγωγής όπως προέκυψαν από τις αντίστοιχες τεχνικές για τα CQDs και CQDs–MWCNTs.....	145
Πίνακας 4.8 Μετρήσεις DLS και ζ-δυναμικού των CQDs σε τιμές pH 4, 7, και 12.	148
Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικής σκέδασης φωτός και ζ-δυναμικού μετά από τιτλοδότηση υδατικού διαλύματος CQDs με CSS-IEO-3. .	149
Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα από μετρήσεις DLS και ζ-δυναμικού για το χιμαιρικό υλικό CQDs/Pol•BSA.....	153

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία ξεκινά με μια εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο, τα νανοδιαμάντια και τις κβαντικές τελείες άνθρακα, που αποτελούν τις νανοδομές άνθρακα που θα απασχόλησαν την παρούσα διατριβή. Γίνεται εκτενής ανάλυση στα υβριδικά υλικά νανοδομών άνθρακα και πολυμερών, καθώς και τις εφαρμογές τους. Στο τέλος του πρώτου κεφαλαίου περιγράφεται ο σκοπός της διατριβής.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι αρχές λειτουργίας των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν. Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά τα υλικά-ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι μεθοδολογίες που ακολουθήθηκαν προς τη δημιουργία των υβριδικών και χιμαιρικών υλικών αλλά και ο χαρακτηρισμός τους.

Στη συνέχεια γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, παραθέτοντας τα αντίστοιχα διαγράμματα, σχήματα, εικόνες και πίνακες για την σωστή ανάλυσή τους. Το τελευταίο κεφάλαιο αναφέρεται στα συμπεράσματα που εξήχθησαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, εκτός από τις μικροσκοπίες, τη φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων – Χ και τα πειράματα κυτταρικής βιωσιμότητας που διεξήχθησαν από συνεργάτες των Δρ. Ταγματάρχη και Δρ. Πίσπα.

Ως εκ τούτου, ευχαριστώ τους συνεργάτες των Δρ. Ταγματάρχη και Δρ. Πίσπα: X. Ke (University of Antwerp), Dr. C. Bittencourt (Plasma Surface Interaction Chemistry, University of Mons), Dr. S. Zhao, Prof. H. Shinohara (Chemistry Department, Nagoya University), M. Γουλιελμάκη, Δρ. Γ. Πίντζα, Δρ. Ε. Χρυσίνα, Δρ. Μ. Ζουμπανιώτη (Ινστιτούτο Βιολογίας, Φαρμακευτικής Χημείας και Βιοτεχνολογίας, Εθνικό ίδρυμα Ερευνών) και τον Δρ. Ε. Καρούτσο (Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών), για τη συμβολή τους στο χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της διατριβής αυτής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικές πληροφορίες για τον άνθρακα

Ο άνθρακας ανήκει στην 14^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο, του οποίου η ύπαρξη ήταν γνωστή από την αρχαιότητα. Ως στοιχείο, όμως, ανακαλύφθηκε τον δέκατο όγδοο αιώνα και το 1789 του δόθηκε το όνομα άνθρακας (carbon) από τον Lavoisier, προερχόμενο από τη λατινική λέξη carbo (γαιάνθρακας, κάρβουνο). Πρόκειται για το έκτο σε αφθονία στοιχείο στο σύμπαν.¹

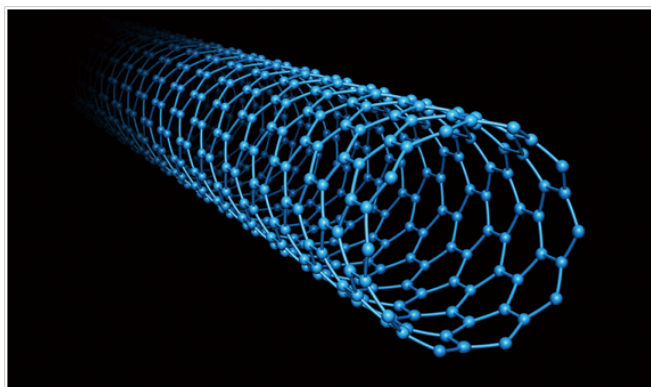
Ο άνθρακας (C) με ατομικό αριθμό 6, έχει 4 ελεύθερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα κάτι που του προσδίδει μεγάλη ποικιλία στις ενώσεις που μπορεί να δημιουργήσει σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Ανήκει στην τέταρτη ομάδα του περιοδικού πίνακα άρα είναι μη μεταλλικό στοιχείο. Τα 6 ηλεκτρόνιά του κατανέμονται ως εξής: $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. Τα 2 ηλεκτρόνια του τροχιακού $1s$ λέγονται πυρηνικά. Τα υπόλοιπα 4 της εξωτερικής στιβάδας κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ τροχιακά και ευθύνονται για τους ομοιοπολικούς δεσμούς που δημιουργεί ο άνθρακας. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ατόμων άνθρακα με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η «μίξη» των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις ενώσεων του άνθρακα².

Ο δεσμός C-C είναι πολύ ισχυρός με την ενέργεια ομολυτικής διάσπασής του να κυμαίνεται μεταξύ 70 και 90 kcal/mol. Επιπλέον ο άνθρακας έχει την τάση να σχηματίζει δεσμούς και με άλλα άτομα και να συνδέεται με αυτά με σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Σαν αποτέλεσμα αυτού είναι γνωστές

σχεδόν 10 εκατομμύρια ενώσεις με βάση τον άνθρακα³. Επίσης έχει το μεγαλύτερο σημείο τήξης (3550 °C) και εξαχνωσης (3650 °C) από όλα τα στοιχεία. Ο άνθρακας σχηματίζει οργανικές ενώσεις όπως οι υδρογονάνθρακες, ανόργανες (π.χ H_2CO_3) καθώς και οργανομεταλλικές ενώσεις. Σταθεροποιείται σε πολυατομικές δομές με διαφορετικές μοριακές διαμορφώσεις που λέγονται αλλότροπα. Ο υβριδισμός sp^3 και ο sp^2 του C είναι υπεύθυνος για τις αλλοτροπικές μορφές του που παρατηρούνται στην κρυσταλλική μορφή του.^{4,5} Είναι το μόνο στοιχείο που παρουσιάζει αλλότροπα, και αυτά χωρίζονται σε φυσικά όπως ο γραφίτης και το διαμάντι, και τεχνητά όπως οι νανοσωλήνες, τα νανοκέρατα και οι κβαντικές τελείες άνθρακα, το γραφένιο και τα φουλερένια⁶.

1.2 Νανοσωλήνες άνθρακα

Το 1991, λίγα χρόνια μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων, ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs) από τον Sumio Iijima.^{7,8} Αποτελούνται από ένα γραφιτικό επίπεδο sp^2 τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα και τα δυο άκρα τους είναι σφραγισμένα με δύο μισά φουλερένια. (Σχήμα 1.1)

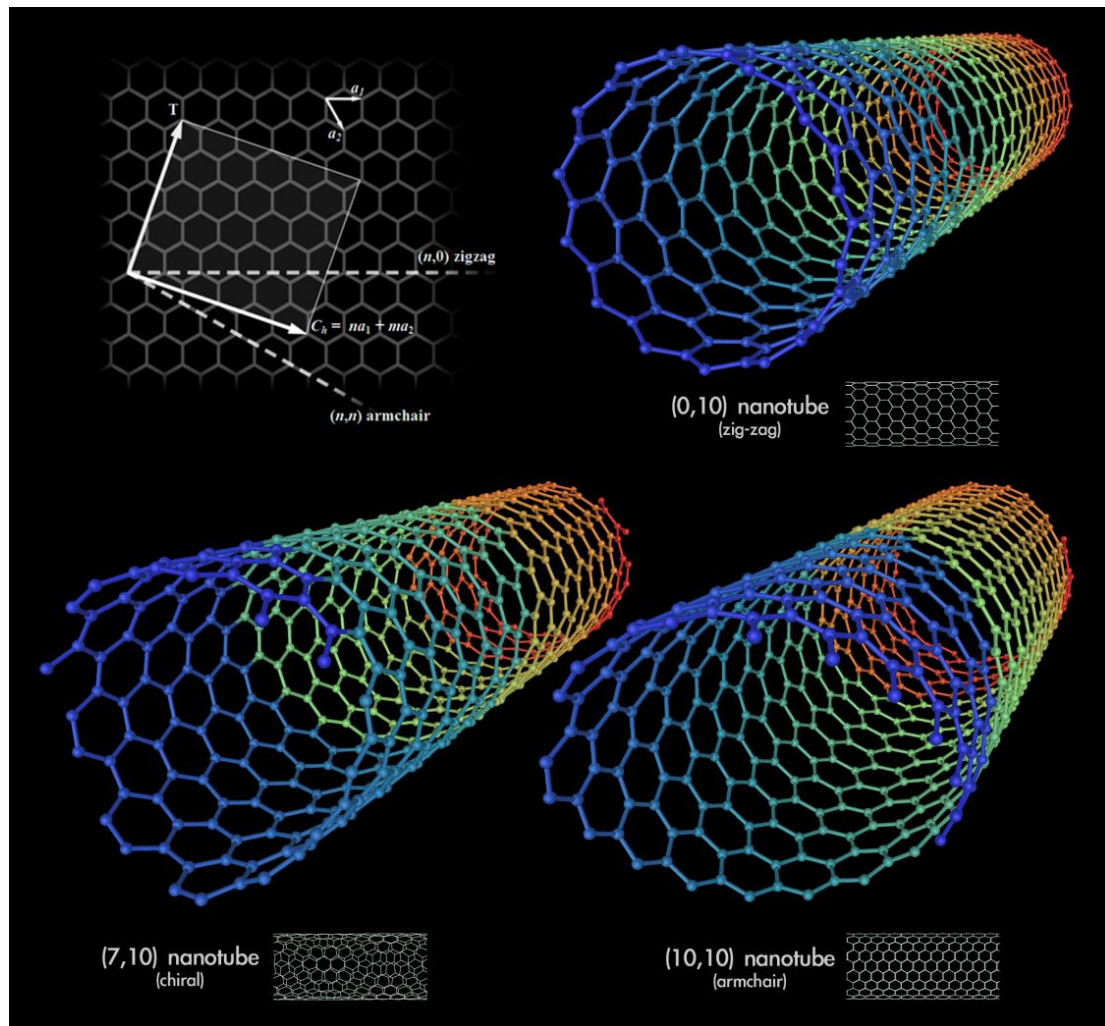


Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι λεπτοί κύλινδροι γραφίτη με μήκος που μπορεί να φθάσει τα 10 μm και διάμετρο 1-100 nm και αποτελούν ελκυστικά υλικά για πληθώρα εφαρμογών στα πεδία της νανοτεχνολογίας και

της νανοβιοτεχνολογίας.⁹ Μορφολογικά, οι CNTs χωρίζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes), σε νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Wall Carbon Nanotubes) και τέλος σε νανοσωλήνες πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος (Multi Wall Carbon Nanotubes). Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα είναι μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge), μέσω εξάχνωσης γραφίτη με χρήση δέσμης λέιζερ (laser ablation) και της χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition). Η τελευταία τεχνική δίνει την δυνατότητα μεγάλης παραγωγής με υψηλή καθαρότητα νανοσωλήνων σε αντίθεση με τις δύο πρώτες οι οποίες δίνουν CNTs με αρκετές προσμίξεις από άμορφο άνθρακα και μεταλλικά νανοσωματίδια καταλύτη, κάνοντας τον καθαρισμό των παραγόμενων υλικών απαραίτητο για την περαιτέρω χρήση και εφαρμογής τους.

Επιπλέον, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (SWCNTs) χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με βάση τις φυσικές τους ιδιότητες. Μπορεί λοιπόν να είναι ημιαγωγοί ή μεταλλικοί, ανάλογα με την χειρομορφία του γραφιτικού πλέγματος, με ιδιότητες που εξαρτώνται από την διάμετρο του νανοσωλήνα. Αναλυτικότερα, ο τρόπος με τον οποίο τα φύλλα γραφενίου «τυλίγονται», ερμηνεύεται με την βοήθεια του «ανύσματος χειρομορφίας» (“chiral vector”- $\vec{Ch}$), ο οποίος εξαρτάται από δύο δείκτες (n και m) και εκφράζεται με την εξίσωση: $\vec{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, όπου $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ είναι τα ανύσματα που ορίζουν το εξαγωνικό πλέγμα. Για διαφορετικά n και m , προκύπτουν διαφορετικά είδη CNTs (Σχήμα 1.2). Πιο συγκεκριμένα, για “ $m=0$ ” οι νανοσωλήνες που προκύπτουν έχουν δομή «zig-zag», ενώ για $m=n$ οι προκύπτουν χειρόμορφοι νανοσωλήνες. Ανάλογα με τον «παράγοντα χειρομορφίας», οι CNTs χαρακτηρίζονται είτε ως μεταλλικοί είτε ως ημιαγωγοί. Έτσι, όταν έχουν δομή «armchair» έχουν μεταλλική συμπεριφορά, ενώ στη «zig – zag» δομή έχουν συμπεριφορά ημιαγωγού. Ουσιαστικά, η αγωγιμότητα των χειρόμορφων CNTs, μπορεί να διαχωριστεί σε δυο γενικές κατηγορίες: α) όταν $n=m= \pm 3$, οι CNTs είναι μεταλλικοί, ενώ, β) για οποιοδήποτε άλλον συνδυασμό n και m , τα CNTs έχουν ημιαγώγιμο χαρακτήρα.



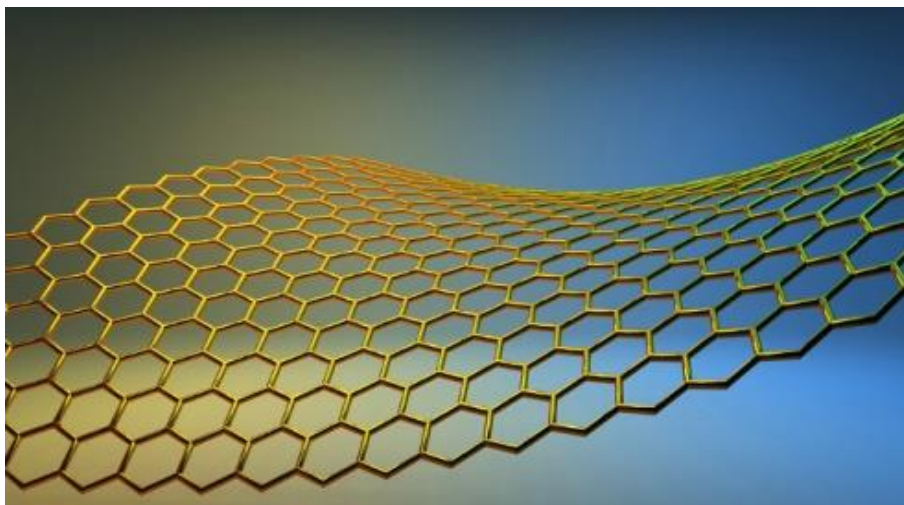
Σχήμα 1.2 Διαφορετικές δομές των SWCNTs που οδηγούν σε υλικά με διαφορετικές ιδιότητες.

Με βάση τα παραπάνω, οι αγωγιμοί CNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα πεδία της ηλεκτρονικής και της οπτοηλεκτρονικής λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους, η οποία είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού, ενώ οι ημιαγωγιμοί CNTs, μπορούν να ακόμη να έχουν την ίδια χρήση με το πυρίτιο στα ηλεκτρικά κυκλώματα, αντικαθιστώντας το τελευταίο σε περιπτώσεις που άλλα ημιαγωγιμα υλικά δεν επαρκούν.¹⁰

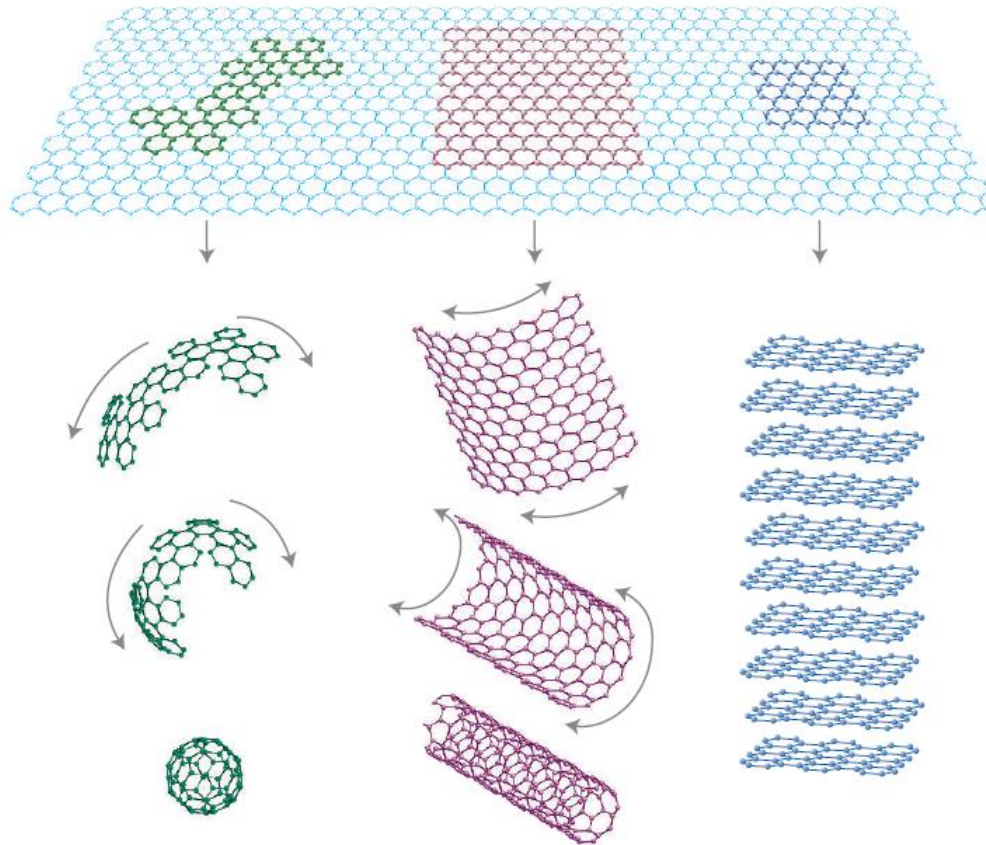
1.3 Γραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα λεπτό επίπεδο φύλλο sp^2 - συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα πάχους ενός ατόμου (σχήμα 1.3). Για περισσότερα από 60 χρόνια

και μέχρι την απομόνωση του το 2004 υπήρξαν μόνο θεωρητικές μελέτες, ενώ πολλοί επιστήμονες δεν πίστευαν στην ύπαρξη του. Από τότε, πολλές επιστημονικές ομάδες επικέντρωσαν την προσοχή τους στο νέο αυτό υλικό. Ενδεικτικό είναι το γεγονός ότι μετά την ανακάλυψη του δημοσιεύτηκαν περίπου 70.000 εργασίες σχετικές με το γραφένιο, μέχρι και τον Μάρτιο του 2016, με τις 40.000 από αυτές να είναι δημοσιευμένες τα τελευταία τρία χρόνια. Το όνομά του προέρχεται από το γραφίτη και την κατάληξη –ένιο (που παραπέμπει στο αλκένιο, δηλαδή διπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα). Ο γραφίτης αποτελείται από πολλά φύλλα γραφενίου που συσσωρεύονται από κοινού, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Το μήκος δεσμών άνθρακα-άνθρακα στο γραφένιο είναι περίπου 0.142 nm .¹¹ Το γραφένιο είναι το βασικό δομικό στοιχείο μερικών αλλότροπων του άνθρακα συμπεριλαμβανομένου του γραφίτη, των νανοσωλήνων άνθρακα και των φουλερενίων (σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση του γραφενίου.



Σχήμα 1.4 Γραφένιο: το κύριο δομικό υλικό της παρασκευής όλων των γνωστών γραφιτικών δομών: φουλερένια (0-D), νανοσωλήνες άνθρακα (1-D), γραφίτης (3-D).¹¹

Στη βιβλιογραφία, το γραφένιο αναφέρεται και ως μονοστρωματικός γραφίτης. Το εγγενές γραφένιο είναι ημιμεταλλικό ή ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Η κατανόηση της ηλεκτρονιακής δομής του γραφενίου είναι η αφετηρία για την εύρεση της δομής των ζωνών του γραφίτη.¹² Οι ιδιότητες του γραφενίου αξιοσημείωτες, για αυτό και συχνά αποκαλείται υλικό θαύμα, κάτι που αντικατοπτρίζεται από τα πολυάριθμα επιστημονικά πεδία στα οποία έχει ήδη ή πρόκειται να εφαρμοστεί.

Πιο συγκεκριμένα, το γραφένιο εμφανίζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες όπως μέτρο ελαστικότητας περίπου ίσο με 1 TPa και εφελκυστική δύναμη περίπου 130 GPa.¹³ Επίσης εμφανίζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα (περίπου 5000 Wm⁻¹ K⁻¹),¹⁴ χαμηλή οπτική απορρόφηση (2,3%),¹⁵ είναι μη διαπερατό από αέρια και διαθέτει υψηλή ειδική επιφάνεια (2630 m² g⁻¹).¹⁶ Αυτό όμως που κάνει το γραφένιο τόσο ξεχωριστό είναι το συνεχές sp² δίκτυο στο οποίο οφείλει και τις εξαιρετικές ηλεκτρονικές του ιδιότητες που το καθιστούν

μελλοντικά αντικαταστάτη πολλών υλικών που χρησιμοποιούνται έως σήμερα σε εφαρμογές μικροηλεκτρονικής.¹⁷⁻¹⁹ Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα ξεπερνά τα 6000 S m^{-2} , εμφανίζει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ενώ επίσης εμφανίζει και το κβαντικό φαινόμενο Hall.²⁰⁻²² Έτσι, αυτή η πολλά υποσχόμενη αλλοτροπική μορφή άνθρακα μπορεί μελλοντικά να χρησιμοποιηθεί σε πολυάριθμες εφαρμογές όπως βιο-αισθητήρες,²³ σε τεχνολογίες μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας,^{24, 25} ενώ έχει ήδη ενσωματωθεί σε σειρά διαφορετικών ηλεκτρονικών συσκευών όπως κυκλώματα, μπαταρίες και οθόνες κινητών τηλεφώνων.^{26, 27}

Η παραγωγή γραφενίου σε βιομηχανική κλίμακα είναι μέχρι και σήμερα μία μεγάλη πρόκληση που η επιστημονική κοινότητα καλείται να επιλύσει, βρίσκοντας την κατάλληλη ισορροπία μεταξύ ποιότητας και ποσότητας. Σε αυτή την κατεύθυνση έχει ήδη αναπτυχθεί ένας αριθμός μεθόδων, ενώ κάθε μία από αυτές παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Το 2004 ο Andre Geim, ένας φυσικός στο πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ, μαζί με τον Kostya S. Novoselov, έναν μεταδιδακτορικό ερευνητή τότε, βρήκαν τρόπο ώστε να απομονώσουν φύλλα γραφενίου.²⁸ Τότε ο Novoselov, ο Geim και οι συνεργάτες τους προετοίμασαν φύλλα γραφίτη πάχους μικρότερου από λίγα ατομικά στρώματα (συμπεριλαμβανομένου και ενός στρώματος γραφενίου), για να δημιουργήσουν διατάξεις από αυτά, και να μελετήσουν τις μηχανικές τους ιδιότητες. Τα φύλλα γραφενίου παρασκευάστηκαν με επαναλαμβανόμενη μηχανική αποφλοιώση μικρών κομματιών προσανατολισμένου πυρολυτικού γραφίτη. Ξεκινώντας από ψήγματα γραφίτη που δημιούργησαν με μηχανική διαίρεση, κόλλησαν αυτά τα μικρά στίγματα άνθρακα σε κολλητική ταινία, διπλώνοντας τα άκρα της ταινίας αντίθετα με τους μικρούς κρυστάλλους, και τράβηξαν την ταινία, διαιρώντας τα στίγματα σε δύο. Με την επανάληψη αυτού του διαχωρισμού αρκετές φορές, παρασκεύαζαν όλο και λεπτότερα μέρη. Τέλος χαρακτήρισαν το υλικό οπτικά μεταφέροντάς το σε ένα στρώμα SiO_2/Si . Πράγματι, έδειξαν ότι κάποια από τα κομμάτια είχαν πάχος ενός ατόμου που παρέμεναν εκπληκτικά σταθερά σε θερμοκρασίες δωματίου. Αυτή η προσέγγιση φάνηκε να είναι πολύ αξιόπιστη και τους επέτρεψε να προετοιμάσουν φύλλα μεγέθους μέχρι και $10 \mu\text{m}$ ²⁷. Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή παράγει μικρές ποσότητες από ανόμοια σε

σχήμα φύλλα γραφενίου. Το 2008 οι Geim και Novoselov κατέκτησαν το βραβείο EuroPhysics, ενώ δύο χρόνια αργότερα, το 2010, τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Φυσικής, για αυτή τους την ανακάλυψη.

Με σκοπό την μεγιστοποίηση της λειτουργικότητας του γραφενίου, αναζητήθηκαν νέες κατευθύνσεις για παραγωγή καλής ποιότητας και μεγάλων ποσοτήτων γραφενίου. Όμως έπρεπε να ξεπεραστούν δύο προβλήματα, η αποφλοίωση του γραφενίου από τον γραφίτη και η διαλυτοποίησή του. Έτσι αναπτύχθηκαν νέες φυσικές ή χημικές μέθοδοι αποφλοίωσης του γραφίτη σε υγρή φάση. Προς αυτήν την κατεύθυνση έπρεπε να βρεθούν κατάλληλα μόρια που να μπορούν να κάμψουν τις ισχυρές δυνάμεις Van der Waals, που συγκρατούν τα πολλαπλά φύλλα γραφενίου μαζί, συνθέτοντας έτσι το γραφίτη. Σε αυτή την προσπάθεια αρχικά χρησιμοποιήθηκαν επιφανειοδραστικές ενώσεις σε υδατικά μέσα όπως τα 4-δωδεκανόυλο-1-φαίνυλο-θειώδες νάτριο και χολικό νάτριο^{29, 30} με αποτέλεσμα την βελτιστοποίηση της ποιότητας και της ποσότητας του αποφλοιωμένου γραφενίου. Λόγω όμως της περιορισμένης επιλογής άλλων επιφανειοδραστικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν ιονικά υγρά^{31, 32} όπου η αποφλοίωση του γραφίτη στηρίζεται στον αμφιφιλικό τους χαρακτήρα. Σε παρόμοιο μοτίβο πολλές ερευνητικές ομάδες ανέμιξαν γραφίτη με οργανικούς διαλύτες³³⁻³⁵ και μετά από κατεργασία του μείγματος σε υπερήχους και ακολούθως φυγοκέντρηση συνέλεξαν το υπερκείμενο αιώρημα. Μερικοί από τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Ν-μεθυλο-πυρολιδόνη (NMP), διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), βενζυλαμίνη και όρθο-διχλωροβενζόλιο (o-DCB) δίνοντας σταθερά για μεγάλα χρονικά διαστήματα αιωρήματα γραφενίου. Επιπλέον η βελτιστοποίηση της αποφλοίωσης του γραφίτη σε διαλύτες έχει επιτευχθεί με χρήση πολυμερών όπως πολυ(βινυλοπυρολιδόνη), πολυ(ακρυλικό οξύ) και καρβομεθοξυκυτταρίνη,^{36, 37} πορφυρινών³⁸ και πυρενίου³⁹ όπου η αποφλοίωση βασίζεται στις π-π αλληλεπιδράσεις.

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδος για την αποφλοίωση του γραφίτη, με τη χρήση ισχυρών οξέων όπως το χλωροσουλφονικό οξύ,⁴⁰ κάμπτοντας τις δυνάμεις van der Waals που συγκρατούν μαζί τα γραφίτικά φύλλα. Οι νανοδομές άνθρακα (CNTs, C₆₀, γραφένιο) θεωρούνται ασθενείς

βάσεις κατά Brönsted, ενώ η πρωτονίωση τους προκύπτει από επεξεργασία με ισχυρά οξέα κατά Brönsted. Είναι επίσης γνωστό ότι SWCNTs και C₆₀ έχουν τροποποιηθεί στα αντίστοιχα πρωτονιωμένα παράγωγα τους με αντιστρεπτό τρόπο μετά από επεξεργασία με υπεροξεία.^{41, 42} Τα υπεροξεία είναι πιο ισχυρά από θειικό οξύ (100%), ενώ δρουν σαν δότες πρωτονίων παρά σαν οξειδωτικοί παράγοντες. Με άλλα λόγια, πρωτονιώνουν το γραφίτικό πλέγμα sp² χωρίς να οξειδώνουν τα άτομα άνθρακα. Με αυτό τον τρόπο τα πρωτονιωμένα άτομα άνθρακα απωθούνται ηλεκτροστατικά, γεγονός που οδηγεί στην απόσυσσώματωση των CNTs και κατά επέκταση στην αποφλοίωση του γραφίτη, αφού οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις που δημιουργούνται, υπερσχύουν των δυνάμεων Van der Waals που συγκρατούν μαζί τα φύλλα του γραφίτη.

Επιπλέον, η αποφλοίωση του γραφίτη έχει επιτευχθεί με ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις χρησιμοποιώντας φύλλα ή ράβδους γραφίτη ακόμα και μολύβι⁴³ σαν πηγή των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου. Σαν ηλεκτρολύτες έχουν δοκιμαστεί πολυμερή, οξεία και ιονικά υγρά.⁴⁴

Τέλος, μία σημαντική μέθοδος για μεγάλες ποσότητες αποφλοιωμένου γραφενίου αναπτύχθηκε πρόσφατα από την ερευνητική ομάδα του J. Coleman. Σύμφωνα με αυτήν, η αποφλοίωση του γραφίτη μπορεί να επιτευχθεί από αναμίξεις (μίξερ) λόγω των τεράστιων διατμητικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Το γραφένιο που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες είναι εξαιρετικής ποιότητας ελλείπει πλεγματικών ελαττωμάτων. Στα αρνητικά της μεθόδου είναι η ανομοιογένεια σε μέγεθος αλλά και του αριθμού φύλλων του γραφενίου που παράγεται.^{45, 46}

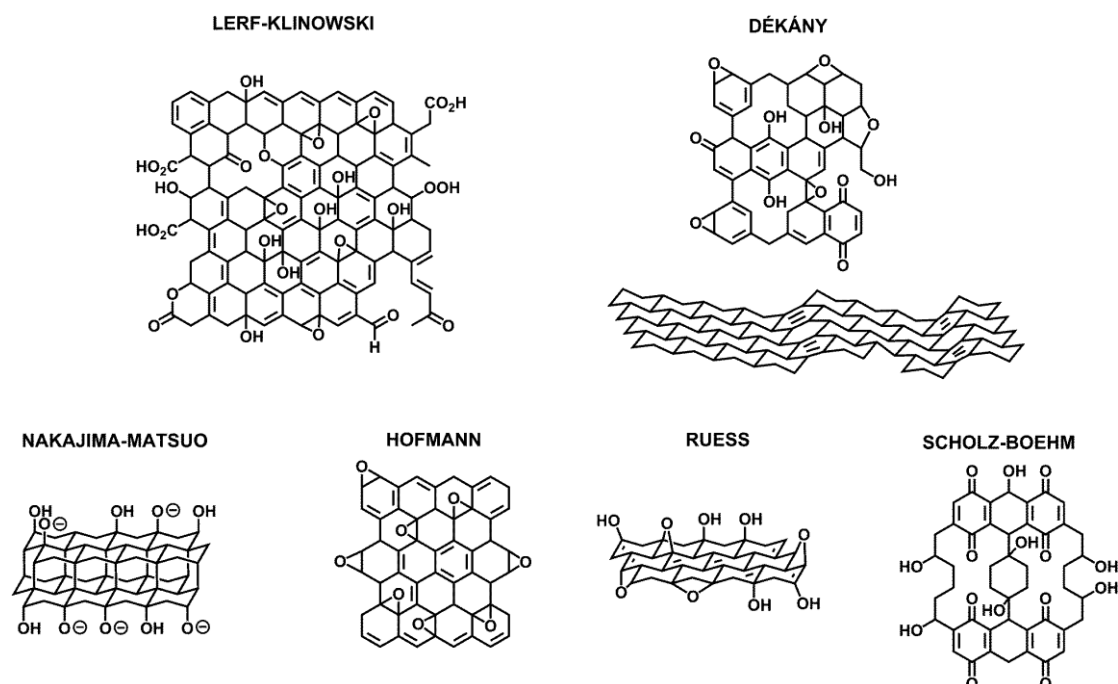
Η μηχανική αποφλοίωση απέδωσε μικρά δείγματα γραφενίου που ήταν χρήσιμα μόνο για ερευνητικούς σκοπούς.²⁸ Η παραγωγή υψηλής ποιότητας και μεγάλου μεγέθους γραφενίου παραμένει ένα από τα κυριότερα ζητήματα στη νανοτεχνολογία και στην επιστήμη υλικών. Ανεξάρτητες ερευνητικές ομάδες έκαναν μια σημαντική ανακάλυψη δημιουργώντας δείγματα γραφενίου αποτελούμενα από ένα μέχρι και λίγα φύλλα με διαστάσεις τετραγωνικών εκατοστών κατασκευασμένα με χημική εναπόθεση ατμού, έχοντας τη δυνατότητα να μεταφερθούν σε άλλα υποστρώματα.^{19, 47} Η μέθοδος CVD, που εμφανίστηκε πρώτη χρονικά για την παραγωγή γραφενίου, βασίζεται στη

συμπύκνωση ατόμων άνθρακα σε υποστρώματα νικελίου. Το πάχος και η κρυσταλλικότητα του άνθρακα ρυθμίζεται από τον ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που συμπυκνώνεται.⁴⁸⁻⁵⁰ Στα αρνητικά της μεθόδου είναι το γεγονός ότι είναι δύσκολο να χειραγωγήσει κανείς το μέγεθος και το σχήμα του παραγόμενου γραφενίου.

Το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO), μία συγγενής νανοδομή με το γραφένιο, πρόκειται για ένα υλικό που παράγεται από την οξειδωση του γραφίτη με ισχυρά οξέα. Σε αντίθεση με τον γραφίτη, ο οποίος δεν έχει ατέλειες στο γραφιτικό δίκτυο, τα παραγόμενα φύλλα του GO περιέχουν άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό, τα οποία είναι τροποποιημένα με υδροξυλικές και εποξειδικές ομάδες. Επίσης, τα άτομα άνθρακα στην περιφέρεια του φύλλου είναι τροποποιημένα με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες. Ως εκ τούτου, το οξείδιο του γραφενίου (GO) είναι υδρόφιλο και εύκολα διασπείρεται στο νερό.⁵¹⁻⁵⁶

Το οξείδιο του γραφενίου παράγεται με την οξειδωτική επεξεργασία του γραφίτη με μια εκ των τριών κύριων μεθόδων που ανέπτυξαν πρώτοι οι Brodie και Staudenmeier.^{57, 58} Σχεδόν έναν αιώνα μετά τον Brodie, παρουσιάστηκε μία εναλλακτική μέθοδος από τους Hummers και Offeman, κατά την οποία ο γραφίτης αντιδρά με μίγμα από υπερμαγγανικό κάλλιο ($KMnO_4$) και πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4).⁵⁹ Το 2006 η ερευνητική ομάδα του Ruoff εφάρμοσε την μέθοδο Hummers και πέτυχε την αποφλοιώση του γραφίτη σε οξείδιο γραφενίου μονού φύλλου.⁶⁰ Στο τελικό προϊόν όμως έχουν εισαχθεί διάφορες οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες, διακόπτοντας έτσι το συνεχές π-συζευγμένο δίκτυο sp^2 και επηρεάζοντας τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου. Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζονται διαφορετικά δομικά μοντέλα για το GO όπως έχουν προταθεί κατά καιρούς.⁶¹ Γι' αυτό το λόγο, σε πολλές περιπτώσεις, μετά τη σύνθεση του GO, ακολουθεί η αναγωγή του (reduced graphene oxide – rGO), που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση των ατελειών στο πλέγμα (όχι όμως ολοκληρωτικά).^{56, 62} Για την αναγωγή του γραφενίου, έχουν αναπτυχθεί τέσσερις διαφορετικές μέθοδοι: χημική αναγωγή, θερμική ανόπτηση, φωτοκατάλυση και αναγωγή με ηλεκτροχημικές διαδικασίες.⁶³ Παρ' όλα αυτά, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του παραγόμενου από αναγωγή γραφενίου δεν συγκρίνονται με αυτές του παρθένου γραφενίου,

καθώς ένα ποσοστό των χαρακτηριστικών ομάδων παραμένουν στο πλέγμα και μετά την αναγωγή του.



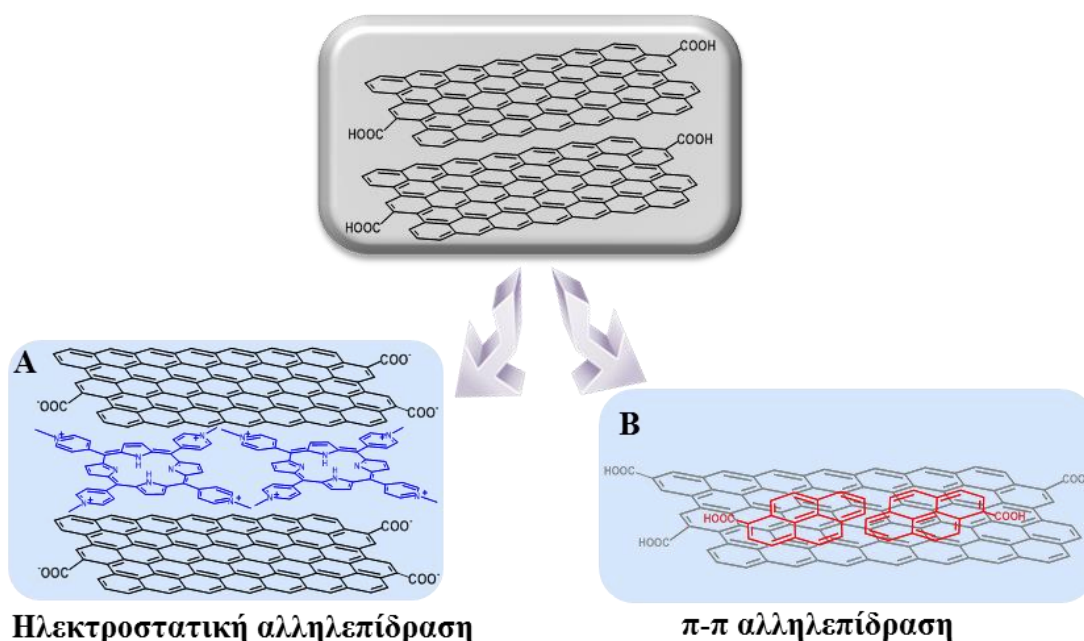
Σχήμα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών μοντέλων που προτείνονται όσον αφορά τη δομή του οξειδίου του γραφενίου.⁶¹

Το GO είναι ένα φυλλόμορφο υλικό όπως ο γραφίτης, αλλά είναι πολύ πιο ανοιχτό στο χρώμα από τον γραφίτη, λόγω της απώλειας της ηλεκτρονιακής συζυγίας από την οξείδωση. Σήμερα, η παραγωγή του GO γίνεται ως επί των πλείστων από φυσικά ψήγματα γραφίτη. Εν τούτοις, η πλήρης οξείδωση των ψηγμάτων γραφίτη απαιτεί μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η αύξηση της αποτελεσματικής επιφάνειας του γραφίτη είναι ο απώτερος στόχος, που επιτυγχάνεται με την αύξηση της απόδοσης της οξείδωσης.⁶⁴

Οι χαρακτηριστικές ομάδες, που υπάρχουν σε ένα πλέγμα οξειδίου του γραφενίου επιτρέπουν την χημική τροποποίησή του και μπορούν να το κάνουν ιδανικό για πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Οι νέες ιδιότητες που αποκτά με την εισαγωγή νέων ομάδων μπορούν να προσδώσουν στο υλικό την επιθυμητή διαλυτότητα για ευκολότερη επεξεργασία του.

Εν τούτοις οι ομοιοπολικές τροποποιήσεις δημιουργούν ατέλειες sp^3 στο πλέγμα κάνοντας το γραφένιο μονωτή, με αποτέλεσμα να μειονεκτεί για χρήση σε εφαρμογές μικροηλεκτρονικής. Μια διαφορετική προσέγγιση για την

τροποποίηση του γραφενίου, χωρίς να διακόπτεται το συνεχές ηλεκτρονιακό δίκτυο, είναι αυτή με μη ομοιοπολικούς δεσμούς. Για παράδειγμα, επίπεδα αρωματικά οργανικά μόρια, μέσω π-π ή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (σχήμα 1.6), συμπλέκονται στο πλέγμα γραφενίου και ταυτόχρονα συμβάλουν στην αποφλοΐωση του γραφίτη.^{29, 30, 65-68} Προς αυτήν την κατεύθυνση, έχουν χρησιμοποιηθεί πυρένιο, πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες και περιλένια.⁶⁹⁻⁷⁶

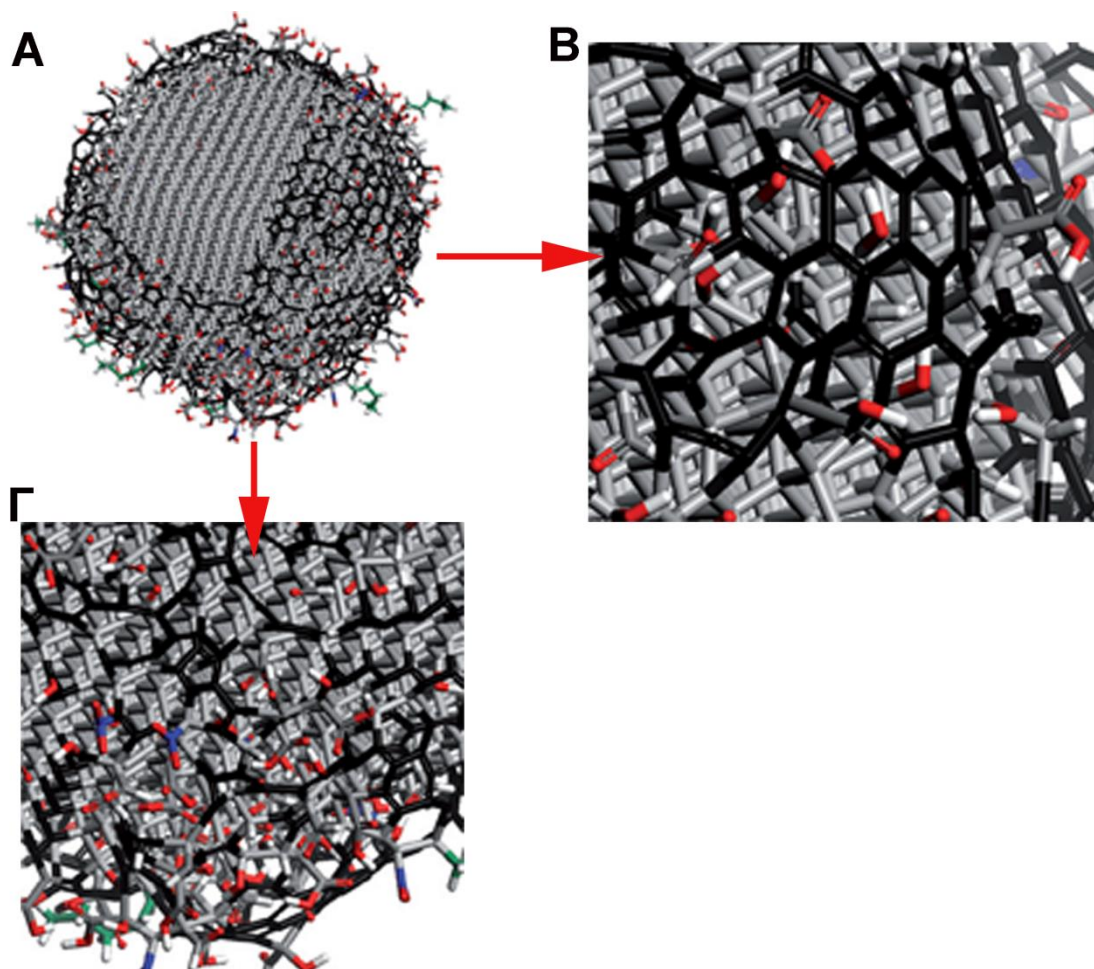


Σχήμα 1.6 Μη ομοιοπολική τροποποίηση γραφενίου μέσω: **A.** ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και **B.** π-π αλληλεπιδράσεων με επίπεδα αρωματικά μόρια (π.χ. πυρένιο).

1.4 Νανοδιαμάντια

Οι αλλοτροπικές νανοδομές άνθρακα που παρουσιάστηκαν μέχρι εδώ εμφανίζουν κυρίως ή πλήρως δίκτυο sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Τα νανοδιαμάντια (NDs) είναι η μοναδική νανοδομή άνθρακα που αποτελείται κυρίως από sp^3 υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Τα NDs ανακαλύφθηκαν τυχαία το 1963 από τον V. V. Danilenko και τους συνεργάτες του καθώς μελετούσαν τη σύνθεση του διαμαντιού.⁷⁷ Παράγονται κυρίως με την τεχνική της ελεγχόμενης έκρηξης. Λόγω αυτού του γεγονότος, η επιφάνεια τους συνήθως αποτελείται από διάφορες προσμίξεις με τη μορφή χαρακτηριστικών ομάδων

άνθρακα καθώς και μη – εκτεταμένου δικτύου sp^2 ατόμων άνθρακα (σχήμα 1.7). Οι περισσότερες από τις χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχονται απομακρύνονται κατά τη διαδικασία καθαρισμού τους. Τα NDs έχουν διάμετρο περίπου 5 nm, αλλά λόγω του τρόπου σύνθεσής τους και της ύπαρξης δικτύου sp^2 στην επιφάνειά τους είναι έντονη η τάση συσσωμάτωσής τους, σχηματίζοντας δομές που φτάνουν τα 200 nm.



Σχήμα 1.7 Σχηματική αναπαράσταση Α) ενός πρωτογενούς σωματιδίου ND και Β), Γ) μεγέθυνση σε επιμέρους περιοχές. Με γκρι χρώμα απεικονίζονται οι sp^3 υβριδισμένοι άνθρακες, με μαύρο οι sp^2 , με λευκό τα άτομα υδρογόνου, με κόκκινο τα άτομα οξυγόνου ⁷⁸

Επίσης τα NDs παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες όπως είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, που προσφέρεται για περαιτέρω τροποποίηση⁷⁹ και μελλοντική χρήση σε εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής, φωτονικής και στη

κατάλυση.⁸⁰ Παράλληλα είναι σχετικά αδρανή χημικά, γεγονός που τα κάνει τη λιγότερο τοξική νανοδομή άνθρακα, γι' αυτό και η έρευνα γύρω από τα NDs κατά πλειοψηφία προσανατολίζεται σε βιολογικού και ιατρικού περιεχομένου εφαρμογές.⁸¹⁻⁸⁸

Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παραγωγής NDs. Σε αυτές περιλαμβάνονται η προαναφερθείσα μέθοδος της ελεγχόμενης έκρηξης, η εξάχνωση με χρήση δέσμης λέιζερ (laser ablation),⁸⁹ η υψηλής ενέργειας άλεση σε σφαιρόμυλο μικροκρυσταλλικών διαμαντιών με συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (high-energy ball milling of high-pressure high-temperature),⁹⁰ η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) με χρήση πλάσματος,⁹¹ η σύνθεση σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από υπερκρίσιμα υγρά,⁹² η χλωρίωση καρβιδίων,⁹³ η ακτινοβολήση γραφίτη με ιόντα,⁹⁴ η ηλεκτρονιακή ακτινοβολήση «νανοκρεμμυδιών» άνθρακα (Nanooonions),⁹⁵ και τέλος η χρήση υπερήχων⁹⁶. Παρόλα αυτά μόνο οι τρεις πρώτες μέθοδοι χρησιμοποιούνται εμπορικά για τη δημιουργία NDs.

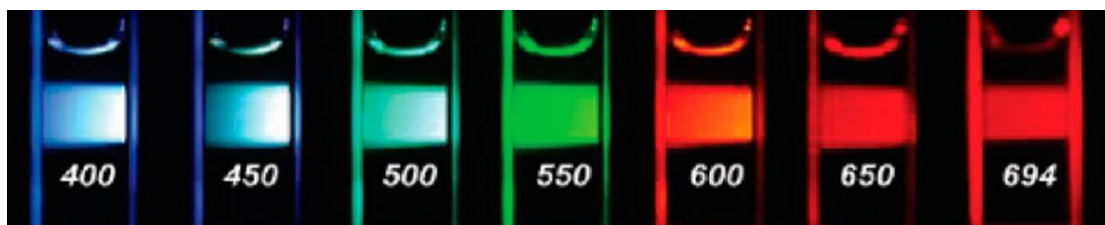
Όπως ήδη προαναφέρθηκε, μεταξύ των επιφανειών των NDs αναπτύσσονται δυνάμεις van der Waals λόγω της φύσης της επιφάνειάς τους, που οδηγούν σε έντονη συσσωμάτωση. Αυτό αποτελεί μειονέκτημα για την πλήρη αξιοποίηση των ιδιοτήτων τους. Στο πλαίσιο αυτό, η ανάπτυξη μεθόδων για την διαλυτοποίηση των NDs σε οργανικούς διαλύτες ή σε νερό είναι μείζονος σημασίας. Σε αυτή την κατεύθυνση, η αποσυσσωμάτωση των NDs έχει επιτευχθεί με την τεχνική άλεσης με σφαιρόμυλο (ball milling), ή με τη βοήθεια υπερήχων και παρουσία σφαιριδίων (microbead – assisted ultrasonic disintegration),⁹⁷ ή με άλεση με τη βοήθεια αλάτων ή σακχάρων.⁹⁸ Παρόλα αυτά υπάρχουν μειονεκτήματα, όπως μόλυνση από τα υλικά που συνοδεύουν την άλεση ή γραφίτοποίηση της επιφάνειας των NDs.⁹⁹ Εναλλακτικά, έχει εφαρμοστεί η υπερφυγοκέντρωση με στόχο την απομόνωση των πρωτογενών σωματιδίων των NDs, διαχωρίζοντας τα σωματίδια σε κλάσματα ανάλογα με το βάρος και το μέγεθός τους. Η μέθοδος αυτή είναι πιο ασφαλής όσον αφορά την μόλυνση, αλλά το μειονέκτημα της είναι η περιορισμένη ποσότητα του υλικού μετά την φυγοκέντρωση.¹⁰⁰⁻¹⁰³

1.5 Κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon Quantum dots – CQDs)

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για τις νανοδομές άνθρακα οι οποίες αναλύθηκαν πιο πάνω. Το ενδιαφέρον αυτό ξεκίνησε με την ανακάλυψη των φουλερενίων, έπειτα με τους νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο και τελευταία επικεντρώνεται στις κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs). Η προοπτική αυτών των υλικών μελλοντικά φαίνεται σημαντική λόγω των ιδιαίτερων δομικών, μορφολογικών και ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών που διαθέτουν, με στόχο τη χρήση τους σε πεδία εφαρμογών όπως η νανοηλεκτρονική, η μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας, οι αισθητήρες και η κατάλυση.¹⁰⁴ Ωστόσο, το νεότερο μέλος της οικογένειας των νανοδομών άνθρακα θα πρέπει να διερευνηθεί εις βάθος, προκειμένου αρχικά να κατανοηθεί πλήρως ο μηχανισμός της φωτοφωταύγειάς του, αλλά και να γίνει χρήση αυτού σε εφαρμογές.^{105, 106}

Οι CQDs αρχικά αναγνωρίστηκαν σαν φθορίζουσες προσμίξεις σε αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα που προέκυψαν από την τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης. Τώρα πια παρασκευάζονται είτε συνδυάζοντας ένα ή περισσότερα μικρότερα μόρια (τεχνικές bottom up), ή το αντίστροφο, δηλαδή αποσύνθεση μεγαλύτερων υλικών από τις CQDs (τεχνικές top-down). Οι πιο σημαντικές top-down μέθοδοι περιλαμβάνουν την ηλεκτρική εκκένωση,¹⁰⁷ την εξάχνωση με laser,¹⁰⁸⁻¹¹⁰ και την ηλεκτροχημική οξείδωση¹¹¹⁻¹¹⁴ γραφίτη. Από την άλλη, οι πιο εκτενώς χρησιμοποιούμενες bottom-up τεχνικές αναφέρουν τη σύνθεση CQDs με υδροθερμική/διαλυτοθερμική προσέγγιση,¹¹⁵⁻¹¹⁷ ή με ακτινοβολήση με μικροκύματα^{118, 119} μικρών οργανικών μορίων. Οι τελευταίες τεχνικές είναι και οι πιο δημοφιλείς για τη σύνθεση CQDs λόγω της εύκολης, φθηνής και φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας που παράγει μεγάλες ποσότητες CQDs. Επίσης, μία τεράστια ποικιλία από πλούσια σε άνθρακα υλικά και μίγματα μπορούν να αξιοποιηθούν κατά την διαδικασία της ανθράκωσης και της ανάπτυξης των CQDs με την παρουσία επίσης ενώσεων που περιέχουν ετεροάτομα για τη δημιουργία CQDs με χημικές προσμίξεις με προσαρμόσιμες φωτοφυσικές ιδιότητες.¹²⁰⁻¹²⁶ Ανεξάρτητα από τη συνθετική μέθοδο που χρησιμοποιείται κάθε φορά, το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1-10 nm, ενώ αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η περιφέρεια της επιφάνειάς τους είναι κορεσμένη με χαρακτηριστικές ομάδες όπως υδροξύλια,

καρβοξυλομάδες και αμίνες, που είναι ιδανικές για την τροποποίησή τους και την παρασκευή νέων υβριδικών υλικών.



Σχήμα 1.8 Το μήκος κύματος της εκπομπής των CQDs εξαρτάται από το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας, σύμφωνα με το φαινόμενο κβαντικών μεγεθών.¹¹⁰

Γενικά, οι CQDs έχουν προσαρμόσιμη απορρόφηση φωτός, ενώ η φωτοφωταύγειά τους εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από το μήκος κύματος της πηγής διέγερσης (Σχήμα 1.8) (δηλ. 300-600 nm), καθιστώντας τα ιδανικά για εφαρμογές απεικόνισης¹²⁷ και οπτοηλεκτρικών συσκευών.¹²⁸ Επιπλέον, η υψηλή διαλυτότητά τους, η εξαιρετική φωτοσταθερότητα, το μικρό μέγεθος, η βιοσυμβατότητα και η χημική αδράνειά τους είναι κάποια από τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι CQDs και μπορούν να αξιοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών.¹²⁹⁻¹³¹ Αν και ο μηχανισμός φωτοφωταύγειας των CQDs δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί πλήρως, διάφορες θεωρίες έχουν αναπτυχθεί που διαφέρουν λόγω του διαφορετικού πρωτοκόλλου σύνθεσης που ακολουθείται κάθε φορά (δηλ. διαφορετική σύσταση) και του μεγάλου εύρους μεγεθών που κυμαίνονται (ανομοιογένεια του υλικού). Παρόλα αυτά είναι κοινώς αποδεκτό ότι η εκπομπή των CQDs προέρχεται από τα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους (quantum size effect) και/ή εξαιτίας των χαρακτηριστικών ομάδων που εντοπίζονται την περιφέρεια των CQDs.¹³²

Ωστόσο, πρόσφατα αποδείχθηκε ότι οι CQDs μπορούν να δράσουν είτε σαν δότες ηλεκτρονίων, είτε σαν δέκτες, ανάλογα με τα υλικά ή μόρια που αλληλεπιδρούν και κατ'επέκταση των ενεργειακών επιπέδων αυτών. Επίσης περιγράφηκε ότι χημικές μετατροπές των CQDs οδήγησαν σε σημαντικές διαφορές στη οπτική συμπεριφορά τους (μήκος κύματος και χρόνος αποδιέγερσης).¹³³ Έτσι όπως αναμενόταν φαινόμενα μεταφοράς φορτίου

παρατηρήθηκαν σε νανοδομές που βασίζονται σε CQDs και άλλα συστατικά. Στο ίδιο μοτίβο, αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρήθηκαν σε μη ομοιοπολικά σύμπλοκα των CQDs με γραφένιο, με άλλα οργανικά μόρια και με νανოსωλήνες άνθρακα.¹³⁴⁻¹³⁶ Παρόλα αυτά, η ομοιοπολική πρόσδεση των CQDs σε έναν δυνατό δέκτη όπως οι υπόλοιπες νανοδομές άνθρακα (φουλερένιο, γραφένιο, νανοςωλήνες άνθρακα) αναμένεται να παρουσιάζει διαφορές με τη μη ομοιοπολική καθώς ο χημικός δεσμός προσδίδει σταθερότητα στο σύμπλοκο και πιθανότατα πιο αποδοτική ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση.

1.6 Υβριδικά υλικά από νανοδομές άνθρακα

1.6.1 Υβριδικά υλικά από γραφένιο και πολυμερή

Τα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη δημιουργία υβριδικών υλικών με βάση το γραφένιο. Η ομοιοπολική τροποποίηση γραφενίου με πολυμερή μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, σύμφωνα με τους οποίους μία πολυμερική αλυσίδα μπορεί να αντιδράσει με το γραφιτικό πλέγμα (grafting to), είτε να αναπτυχθεί πάνω στο γραφένιο αφού πρώτα αυτό έχει τροποποιηθεί ομοιοπολικά με τα αντίστοιχα μονομερή (grafting from). Μια ποικιλία από διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού έχουν εφαρμοστεί, όπως ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (atom transfer radical polymerization – ATRP)^{137, 138}, ελεύθερος ριζικός,⁵² αντίστροφης προσθήκης – διάσπασης μέσω μεταφοράς αλυσίδων (reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT),¹³⁹ Ziegler-Natta,¹⁴⁰ πολυμερισμός με άνοιγμα δακτυλίου,¹⁴¹ και ηλεκτρο-πολυμερισμός με στόχο τον εμβολιασμό πολυμερών σε οξειδίο γραφενίου και κάποιες φορές ανηγμένο οξειδίο γραφενίου (rGO). Εναλλακτικά, ομοιοπολική τροποποίηση γραφενίου έχει επίσης επιτευχθεί με μεθόδους «grafting to».^{142, 143} Σαν αποτέλεσμα, η διαλυτοποίηση του γραφενίου σε διαλύτες όπου πριν την τροποποίηση ήταν αδιάλυτο, όπως το νερό, έχει επιτευχθεί. Αυτά τα καινοτόμα, υβριδικά υλικά εμφανίζουν ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις έχει αναφερθεί η εφαρμογή τους σαν βιοαισθητήρες.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ Όλες οι μελέτες αυτές είναι ενδιαφέρουσες και πολλές από αυτές αξιοσημείωτες. Όμως, οι

ομοιοπολικές προσθήκες στην επιφάνεια του γραφενίου, οδηγούν σε διακοπή του συνεχούς δικτύου sp^2 και αναπόφευκτα σε υποβάθμιση των ηλεκτρονιακών του ιδιοτήτων. Επίσης η απομόνωση εκ νέου του γραφενίου από τις πολυμερικές αλυσίδες είναι αδύνατη.

Για αυτούς τους λόγους, η πρόσδεση πολυμερών με χημικό δεσμό στο γραφένιο δεν είναι πάντα επιθυμητή, έτσι η ακαδημαϊκή κοινότητα έστρεψε το ενδιαφέρον της σε άλλα είδη δεσμών όπως οι δεσμοί υδρογόνου, υδροφοβικές, van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Όντως, νανοσύνθετα υλικά σε στερεά φάση με βάση το γραφένιο και πολυμερή αναπτύχθηκαν από διάφορες ερευνητικές ομάδες, δείχνοντας έτσι ότι πολλά από αυτά τα υλικά μπορεί μελλοντικά να είναι χρήσιμα σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰

Η πλειοψηφία των νανοσύνθετων υλικών γραφενίου/πολυμερούς έχουν παρασκευαστεί με GO ή rGO,^{60, 151} καθώς η σύνθεσή τους είναι φθηνότερη και αποδοτικότερη από αυτήν του γραφενίου. Επίσης το GO όντας διαλυτό στο νερό συνήθως αναμιγνύεται με υδατοδιαλυτά πολυμερή όπως η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA)¹⁵²⁻¹⁵⁴ και το πολυαιθυλενοξείδιο (PEO)^{155, 156}, έτσι ώστε να παρασκευαστούν υβριδικά υλικά με βάση το GO. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα στη χρήση GO ή rGO για αυτό το σκοπό. Για παράδειγμα, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες και του GO και του rGO είναι υποδεέστερες από αυτές του τέλειου γραφενίου, ενώ επίσης το rGO έχει την τάση να επαναστιβάζεται μετά την αναγωγή, προκαλώντας προβλήματα στην ομοιογένεια του υλικού. Επιπρόσθετα, το GO είναι αδιάλυτο σε πολλούς οργανικούς διαλύτες. Ένας τρόπος να ξεπεραστούν όλα αυτά τα μειονεκτήματα είναι η χρήση καθαρού γραφενίου για τη δημιουργία υβριδικών υλικών γραφενίου/πολυμερών.^{60, 157-159}

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις για τη σύνθεση νανοσυνθέτων υλικών γραφενίου/πολυμερών, αναφορικά, η ανάμιξη διαλυμάτων, η ανάμιξη τηγμάτων, και ο εν τη γενέσει πολυμερισμός.¹⁶⁰ Η πιο εκτενώς διαδεδομένη είναι αυτή της ανάμιξης διαλυμάτων, όπου ένα αιώρημα γραφενίου αναμιγνύεται με διάλυμα πολυμερούς στον ίδιο διαλύτη ή σε δύο αναμίξιμους διαλύτες.^{152, 157, 158, 161-166} Το γραφένιο προσροφά τις πολυμερικές αλυσίδες στην επιφάνεια του μέσω ηλεκτροστατικών, υδροφοβικών, π-π

αλληλεπιδράσεων ή δεσμών υδρογόνου. Το σύστημα είναι εξαιρετικά ομογενές είτε σε υγρή είτε σε στερεά φάση μετά την εξάτμιση του διαλύτη σε μορφή υμενίων ή τρισδιάστατων δομών.

Αρκετές είναι οι περιπτώσεις που η δημιουργία υβριδικών υλικών γραφενίου και πολυμερών αποσκοπεί στη δημιουργία λειτουργικών υλικών με προσθήκη επιπλέον υλικών ή μορίων όπως τα νανοσωματίδια ή φωτοδραστικές οργανικές ενώσεις, αξιοποιώντας έτσι τις χαρακτηριστικές ομάδες που φέρουν κάποια πολυμερή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η παρασκευή ενός προηγμένου υλικού, ευαίσθητο σε αλλαγές pH, που βασίζεται σε GO, πολυμερή, κβαντικές τελείες θειούχου καδμίου/ψευδαργύρου (CdS/ZnS) που εκπέμπουν στο μπλε και σεληνιούχου καδμίου/θειούχου ψευδαργύρου (CdSe/ZnS) που εκπέμπουν στο πορτοκαλί.¹⁶⁷ Για να επιτευχθεί αυτό πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) (P2VP) και πολυ(ακρυλικό οξύ) (PAA) τροποποιήθηκαν στο ένα άκρο με πυρένιο, ενώ στο άλλο με ομάδες θειόλης, με σκοπό την σταθεροποίηση των κβαντικών τελειών. Τα πολυμερή στο συγκεκριμένο νανοςύνολο έχουν διπλό ρόλο, αφού έχουν την τάση να αλλάζουν διαμόρφωση με την αλλαγή στο pH και ταυτόχρονα είναι οι σύνδεσμοι των κβαντικών τελειών και του γραφενίου. Παρόμοια, χρησιμοποιώντας την «grafting from» τεχνική P2VP αλυσίδες αναπτύχθηκαν *in situ* σε πλέγμα rGO και αντίστοιχα έγινε ακινητοποίηση νανοσωματιδίων CdS.¹⁶⁸

1.6.2 Υβριδικά υλικά από νανοδιαμάντια και πολυμερή

Η επεξεργασία των NDs με πολυμερή είναι μία διαδεδομένη στρατηγική για την αποσυσσωμάτωσή τους και τη διαλυτοποίησή τους σε διαλύτες δημιουργώντας σταθερά αιωρήματα. Ουσιαστικά, η πλειοψηφία αυτών των μελετών παρουσιάζει ομοιοπολικά τροποποιημένα NDs με πολυμερή βασιζόμενες στις τεχνικές γνωστές ως «grafting to»¹⁶⁹ και «grafting from»^{170, 171}, ενώ υπάρχουν και κάποιες που αναφέρονται σε μη ομοιοπολικά σύμπλοκα.¹⁷² Συνοπτικά, η ομοιοπολική τροποποίηση οδηγεί σε υλικά, όπου οι χαρακτηριστικές ομάδες που έχουν είναι ισχυρά σταθεροποιημένες στον σκελετό των NDs. Αντίθετα, η μη ομοιοπολική τροποποίηση επιτρέπει την ακεραιότητα της δομής των NDs, όμως οι χαρακτηριστικές ομάδες είναι

λιγότερο ισχυρά συνδεδεμένες σε αντίθεση με την ομοιοπολική προσέγγιση. Παραδείγματα πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν για μη ομοιοπολική τροποποίηση των NDs είναι το πολυακρυλονιτρίλιο και πολυαμίδιο που ενισχύθηκαν με μεγάλες ποσότητες NDs με αποτέλεσμα την παρασκευή υμενίων που προστατεύουν από την ακτινοβολία UV.¹⁷³ Επίσης υμένια πολυακρυλονιτρίλιου δείχνουν ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες μετά την εισαγωγή NDs.¹⁷⁴

1.6.3 Υβριδικά υλικά με βάση τους νανοσωλήνες άνθρακα.

Οι CNTs θεωρούνται ιδανικά υλικά για την ενίσχυση ινών λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους. Διάφορα σύνθετα υλικά με βάση τους CNTs και πολυμερή έχουν κατά καιρούς αναφερθεί με κυριότερες εφαρμογές αυτών στην αεροδιαστημική, όπου χρειάζονται ελαφριά αλλά και ισχυρά ταυτόχρονα υλικά. Σε αυτή τη κατεύθυνση μερικές κατηγορίες πολυμερών που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υβριδικών υλικών με CNTs είναι εποξειδικά, ακρυλικά, συζευγμένα πολυμερή και άλλα όπως το πολυστυρένιο, πολυπροπυλένιο, πολυακρυλονιτρίλιο, καθώς και πολυ-ηλεκτρολύτες.¹⁷⁵

Εκτός από πολυμερή, μία μεγάλη γκάμα νανοσωματιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί για να «διακοσμήσουν» την επιφάνεια των νανοσωλήνων. Αυτό μπορεί να γίνει κυρίως με δύο τρόπους: με την εναπόθεση ή ανάπτυξη αυτών απευθείας στην γραφική επιφάνεια των CNTs, είτε με την προσθήκη οργανικού μορίου – συνδέσμου στην επιφάνεια των CNTs και έπειτα την σταθεροποίηση νανοσωματιδίων. Και με τους δύο τρόπους έχουν παρασκευαστεί υβριδικά υλικά νανοσωλήνων άνθρακα με μεταλλικά νανοσωματίδια όπως χρυσός, άργυρος, λευκόχρυσος, παλλάδιο, κ.α που στοχεύουν περισσότερο σε καταλυτικές εφαρμογές, καθώς και ημιαγώγιμα νανοσωματίδια όπως χαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, κ.α.) και οξείδια μετάλλων (Fe_3O_4 , TiO_2) τα οποία λόγω φαινομένων μεταφοράς ηλεκτρονίων, στοχεύουν σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας.¹⁷⁶

1.6.4 Υβριδικά υλικά με κβαντικές τελείες άνθρακα

Οι CQDs λόγω των οπτικών ιδιοτήτων τους και πιο συγκεκριμένα του φθορισμού που εμφανίζουν, δείχνουν ιδανικές για υβριδικά υλικά που εμφανίζουν φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας ή/και φορτίων. Όντως, έχει αναφερθεί η χρήση των CQDs σε νανοσυστήματα όπου δρουν είτε σαν δότης είτε σαν δέκτης ηλεκτρονίων, ανάλογα με το υλικό ή μόριο που θα αλληλεπιδράσουν. Για παράδειγμα, μονάδα περυλενοδιιμιδίου έχει ενσωματωθεί σε CQDs, ενώ παρατηρήθηκε μεταφορά φορτίου από τις CQDs στα μόρια του περυλενίου.¹⁷⁷ Επιπλέον, έχουν παρασκευαστεί υπερμοριακά συστήματα αποτελούμενα από CQDs και SWCNTs, όπου παρατηρήθηκε μεταφορά ηλεκτρονίων από τις CQDs στους νανοσωλήνες.¹³⁶ Επιπλέον, υβριδικά υλικά με βάση τις CQDs και νανοσωματίδια Au φαίνεται να εμφανίζουν φωτοκαταλυτική δράση, ενώ παρόμοια συστήματα χρησιμοποιήθηκαν σαν βιοαισθητήρες.^{178, 179}

Όμως, εκτός των συστημάτων δότη – δέκτη που προαναφέρθηκαν, οι CQDs έχουν συμπλεχθεί με διάφορα πολυμερή. Για παράδειγμα η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) φαίνεται να συνεισφέρει στην ενίσχυση της εκπομπής των CQDs αφού αδρανοποιεί τις επιφανειακές, ενεργειακές παγίδες, ενώ παράλληλα συνθέτει ένα ιδανικό υλικό για εφαρμογές βιοαπεικόνισης και μεταφοράς φαρμάκων λόγω της ιδιότητάς της να μην ανιχνεύεται από τον ανθρώπινο οργανισμό. Στο ίδιο πλαίσιο, επίσης έχει χρησιμοποιηθεί η πολυαιθυλενιμίνη.^{180, 181}

1.7 Εφαρμογές

Οι εφαρμογές που έχουν αναφερθεί για υβριδικά πολυμερών με νανοδομές άνθρακα (γραφένιο, νανοδιαμάντια, κβαντικές τελείες άνθρακα) είναι πολυάριθμες, για αυτό πιο κάτω γίνεται μία προσπάθεια επισκόπησής τους ανά υλικό.

Τα υβριδικά υλικά γραφενίου/πολυμερών που περιγράφονται πιο πάνω μελλοντικά μπορούν να εφαρμοστούν σε έναν αριθμό διαφορετικών πεδίων όπως υπερπυκνωτές, οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (organic light

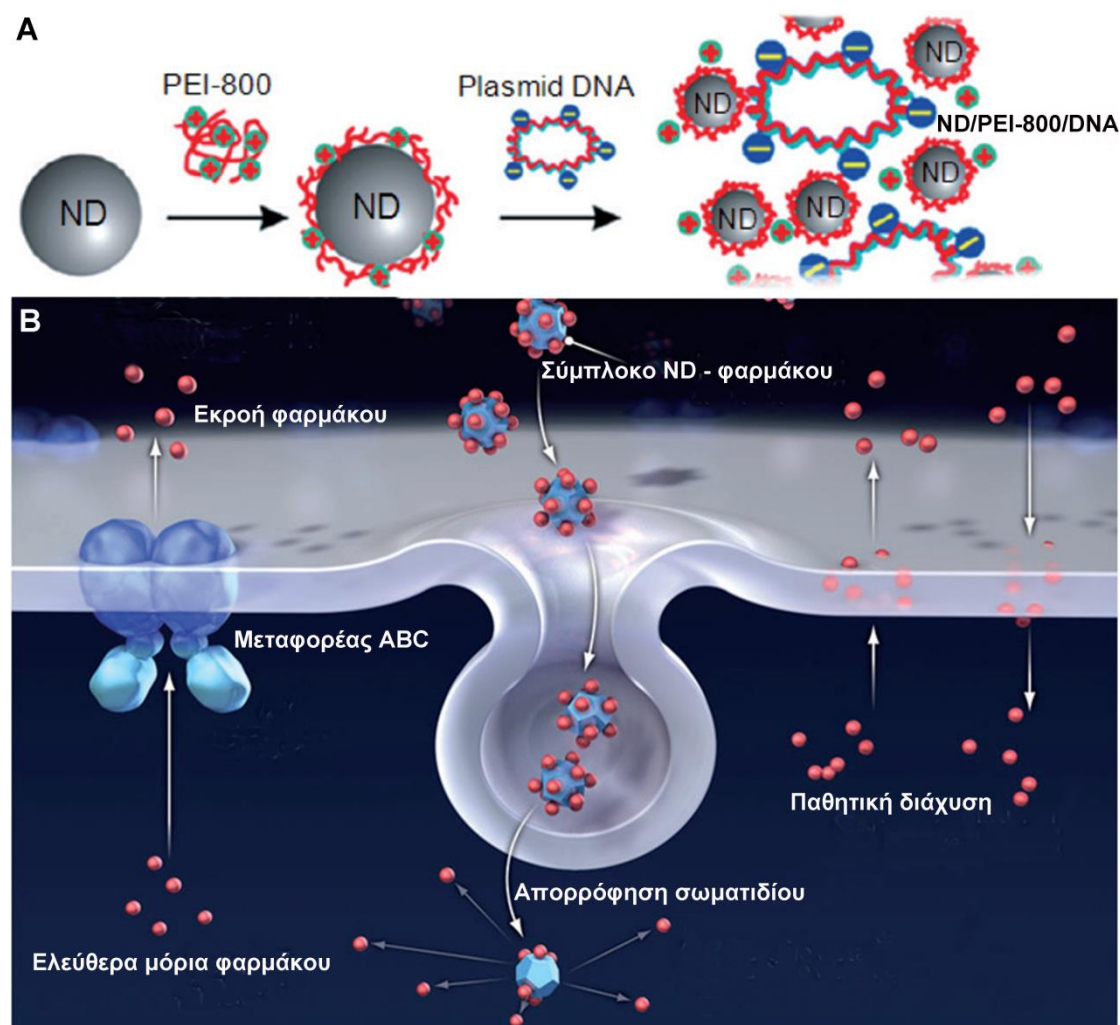
emitting diodes – oLED), φωτοβολταϊκά, βιοαισθητήρες και εφαρμογές καθαρισμού νερού.¹⁸²⁻¹⁹⁷

Ο καθαρισμός του νερού από επιβλαβή απόβλητα είναι ακόμα και σήμερα ένα ζήτημα μέγιστης σημασίας που απαιτεί προηγμένες οξειδωτικές κατεργασίες για την αποικοδόμηση σύνθετων, οργανικών δομών, ανθεκτικών στις συμβατικές οξειδωτικές μεθόδους.¹⁹⁸⁻²⁰⁰ Τέτοιες διεργασίες στηρίζονται στην εν τη γενέσει παραγωγή ισχυρά δραστικών ριζών με τη χρήση της ηλιακής ενέργειας, παρουσία ημιαγωγών ή συστημάτων δότη – δέκτη ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού είναι μία υποσχόμενη, καθαρή, φιλική προς το περιβάλλον και οικονομική προσέγγιση για παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση ηλιακής ενέργειας.^{201, 202} Και σε αυτή την περίπτωση συστήματα δότη – δέκτη ηλεκτρονίων είναι απαραίτητα για τη στοιχειομετρική διάσπαση του νερού σε H_2 και O_2 . Σε αυτήν την κατεύθυνση, πολυμερή που έχουν ενσωματωθεί σε γραφένιο είτε ομοιοπολικά είτε μη ομοιοπολικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σταθεροποίηση ημιαγωγίμων νανοσωματιδίων (π.χ χαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης – transition metal chalcogenides, TMCs) και τη δημιουργία ενός συστήματος που λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα TMCs στο γραφένιο.

Λαμβάνοντας υπ' όψη την υψηλή αντοχή και την έμφυτη βιοσυμβατότητα των νανοδιαμαντιών, λειτουργικά βιομόρια όπως πρωτεΐνες και ένζυμα μπορούν να ενσωματωθούν προς το σχηματισμό λειτουργικών νανοδομών. Στο πλαίσιο αυτό, ένζυμα μετά από συμπύκνωση τους με πολυμερικές μονάδες αλληλεπιδράσαν με NDs σε ένα αποτελεσματικό νανοσύστημα στο οποίο τα βιομόρια διατηρούν τη δομή τους και τη λειτουργικότητά τους.²⁰³ Επίσης, βιοαισθητήρες βασισμένοι σε NDs με πρωτεΐνες ή/και αντισώματα, είτε με ομοιοπολικό²⁰⁴⁻²⁰⁶ είτε με μη ομοιοπολικό δεσμό²⁰⁷⁻²¹² έχουν ήδη αναπτυχθεί (σχήμα 1.9).

Τέλος, οι κβαντικές τελείες άνθρακα αν και πρόσφατα τράβηξαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχουν δείξει ήδη κάποια σημάδια για τις εφαρμογές που θα βρουν χρήση μελλοντικά είτε μετά από τροποποίησή τους είτε με την παρουσία τους σε υβριδικά υλικά με πολυμερή. Ανάμεσα σε αυτές οι πιο σημαντικές είναι στα πεδία της φωτοκατάλυσης, της οπτοηλεκτρονικής,

σε εφαρμογές μεταφοράς ενέργειας ή/και φορτίου, και βιοαπεικόνισης λόγω της ιδιότητάς τους να φθορίζουν και της βιοσυμβατότητάς τους.²¹³



Σχήμα 1.9 Νανοδιαμάντια και μεταφορά φαρμάκων: **A)** DNA ηλεκτροστατικά συνδεδεμένο με NDs,²¹⁴ **B)** Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού αλληλεπίδρασης συμπλόκων NDs και του φαρμάκου Doxorubicin με ένα κύτταρο.²¹⁵

1.8 Σκοπός της εργασίας

Πρωταρχικός σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η αξιοποίηση των ιδιοτήτων νανοδομών άνθρακα (γραφένιο, νανοδιαμάντια, νανοσωλήνες άνθρακα και κβαντικές τελείες άνθρακα) σε υβριδικά ή χημικά συστήματα με τη συμβολή διαφόρων πολυμερών με στόχο την ανάπτυξη της λειτουργικότητάς τους σε ένα εύρος εφαρμογών με χαρακτηριστικά

παραδείγματα την φωτοκατάλυση, την μεταφορά φαρμάκων και την βιοαπεικόνιση. Ο όρος «χιμαιρικά υλικά» φυσικά παραπέμπει στο μυθικό τέρας Χίμαιρα που είχε σώμα κατσίκας, κεφάλι λιονταριού και η ουρά του ήταν φίδι. Αντίστοιχα, εμπνευσμένοι από τη Χίμαιρα, χιμαιρικά υλικά είναι τα υλικά που αποτελούνται από περισσότερες από δύο διαφορετικές ομάδες – κατηγορίες υλικών και συνθέτουν έτσι ένα λειτουργικό υλικό. Εν προκειμένω, τα χιμαιρικά υλικά αποτελούνται από νανοδομές άνθρακα (γραφένιο, νανοδιαμάντια, κβαντικές τελείες άνθρακα), πολυμερή και ένα τρίτο συστατικό όπως νανοσωματίδια ή πρωτεΐνες.

Όπως αναμενόταν, η επίτευξη των στόχων και του γενικότερου σκοπού μίας διατριβής προϋποθέτει την αντιμετώπιση των εμποδίων που θα παρουσιαστούν κατά τη διάρκεια της και πολλές φορές την αλλαγή κατευθύνσεων όταν συναντώνται αδιέξοδα. Έτσι λοιπόν, παρακάτω παρατίθεται συνοπτικά η πορεία της σκέψης μας και της εκτέλεσης της παρούσας εργασίας, ώστε ο αναγνώστης να κατανοήσει το πως επιτεύχθηκαν οι επιμέρους στόχοι και ο σκοπός της.

Πιο συγκεκριμένα, η βελτιστοποίηση της μεθόδου παραγωγής γραφενίου με τη χρήση ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα και ο εκτενής χαρακτηρισμός του αποφλοιωμένου γραφενίου ήταν ζωτικής σημασίας για την πλήρη κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων του. Έχοντας πετύχει αυτό, η ενσωμάτωση πολυμερών μέσω δυνάμεων Van der Waals αποτέλεσε το επόμενο βήμα, με απώτερο στόχο την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων CdS και την εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού. Μετά τον πλήρη χαρακτηρισμό του χιμαιρικού υλικού Gr/PIPA•CdS και την επιβεβαίωση μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια CdS στο αποφλοιωμένο γραφένιο, ακολούθησε η δοκιμή του σαν φωτοκαταλύτης σε αντιδράσεις αποικοδόμησης οργανικών ρυπαντών του νερού όπως η Ροδαμίνη Β, αλλά και η παραγωγή υδρογόνου, όντας αρκετά πιο αποδοτικό από το δείγμα αναφοράς (δηλ. απουσία γραφενίου).

Παράλληλα, η έρευνα πάνω στην ανακάλυψη μίας απλής μεθόδου για την αποφλοίωση του γραφίτη και την τροποποίηση του γραφενίου με πολυμερή απέδωσε καρπούς. Χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά λουτρό υπερήχων και ήπιες συνθήκες επιτεύχθηκε η δημιουργία τροποποιημένων με πολυμερή

φύλλων γραφενίου, ξεκινώντας από γραφίτη και πολυμερίζοντας τα αντίστοιχα μονομερή. Η μέθοδος βασίζεται στον ριζικό πολυμερισμό. Πιο συγκεκριμένα οι συνεχώς αναπτυσσόμενες πολυμερικές αλυσίδες υπερισχύουν των δυνάμεων Van der Waals που συγκρατούν μαζί τα φύλλα γραφίτη, ενώ ταυτόχρονα τα ενεργά άκρα τους αντιδρούν με το γραφιτικό πλέγμα με αποτέλεσμα τον εμβολιασμό των αλυσίδων του πολυμερούς στην επιφάνεια του αποφλοιωμένου γραφενίου. Τα υβριδικά υλικά που παράγονται είναι ιδανικά λόγω της διαλυτότητας σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, αλλά και σε νερό, για χρήση τους ως φάση ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα. Επίσης, αυτή η καινοτόμος μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της ευκολίας της.

Ακολούθως, η επιστημονική περιέργεια για άλλες νανοδομές άνθρακα έστρεψε το ενδιαφέρον στα νανοδιαμάντια. Αφού χαρακτηρίστηκαν, συμπλέχθηκαν με σειρά πολυμερών εξετάζοντας τη σταθερότητα και τη διαλυτότητά τους σε διάφορους διαλύτες. Σαν αποτέλεσμα, βρέθηκε ότι δύο νανοδομές, συγκεκριμένα οι NDs/PNIPAM και NDs/qP2VP είναι σταθερές σε μεθανόλη και νερό αντίστοιχα. Επιπλέον, τα θετικά φορτία του NDs/qP2VP αξιοποιήθηκαν με την ενσωμάτωση μίας αρνητικά φορτισμένης πρωτεΐνης και τον σχηματισμού του χημεικού υλικού NDs/qP2VP•BSA. Η νανοδομή μελλοντικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν νανομεταφορέας φαρμάκων.

Συνεχίζοντας την διερεύνηση των νανοδομών άνθρακα, σειρά είχε το νεότερο μέλος της οικογένειας τους, οι κβαντικές τελείες άνθρακα. Η υδροθερμική σύνθεση τους περιλάμβανε την χρήση δύο πρόδρομων ενώσεων άνθρακα και κατάλληλες συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία και πίεση). Ο χαρακτηρισμός τους αποκάλυψε ότι οι δομές που δημιουργήθηκαν αποτελούνται από πλήρως ανθρακικό πυρήνα, περίβλημα πολυαμιδικής φύσης, ενώ η επιφάνειά τους καλύπτεται με αμινομάδες και το μέγεθός τους κυμαίνεται από 2-15 nm. Οι κβαντικές τελείες άνθρακα έχουν την ιδιότητα να φθορίζουν, ενώ μάλιστα ο φθορισμός τους είναι εξαρτώμενος από το μήκος κύματος της πηγής ακτινοβολίας, γεγονός που οφείλεται στα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους. Αυτό μας ώθησε στο επόμενο βήμα που ήταν η ομοιοπολική σύμπλεξή τους με νανοσωλήνες άνθρακα. Το υβριδικό υλικό συντέθηκε επιτυχώς ενώ επιβεβαιώθηκαν φαινόμενα μεταφοράς φορτίου από τις κβαντικές τελείες

άνθρακα στους νανοσωλήνες άνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι τη συγγραφή της διατριβής δεν έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία η ομοιοπολική σύνδεση αυτών.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η ηλεκτροστατική ενσωμάτωση ενός αρνητικά φορτισμένου πολυμερούς στις θετικά φορτισμένες λόγω αμινομάδων κβαντικές τελείες. Στόχος σε αυτό το εγχείρημα ήταν η μελλοντική εφαρμογή σε συστήματα βιοαπεικόνισης ή/και μεταφοράς φαρμάκου. Στο πλαίσιο αυτό η πρωτεΐνη αλβουμίνη προσκολλήθηκε στο υβριδικό υλικό. Πειράματα κυτταρικής βιωσιμότητας αποκάλυψαν τη βιοσυμβατότητα του χιμαιρικού υλικού CQDs/Pol•BSA ενώ φωτογραφίες που ελήφθησαν από συνεστιακό μικροσκόπιο με πηγή διέγερσης κοντά στο μήκος κύματος που απορροφούν οι κβαντικές τελείες άνθρακα, αποκάλυψαν την εισαγωγή/εγκόλπωση του στο κυτταρόπλασμα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι το χιμαιρικό νανοϋλικό είναι ιδανικό για εφαρμογές βιοαπεικόνισης στο ευρύ πεδίο θεραπείας και διάγνωσης ασθενειών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

2.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους – ορατού – εγγύς υπέρυθρου (UV–Vis–NIR) ²¹⁶

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης αποτελεί μία από τις χρησιμότερες αναλυτικές μεθόδους της χημείας. Πληθώρα οργανικών και ανόργανων ενώσεων απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και με τη χρήση κατάλληλου οργάνου και τεχνικής, γίνεται η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του εκάστοτε μορίου σε ένα χημικό δείγμα.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπεριώδες–ορατό–εγγύς υπέρυθρο (UV–Vis–NIR) βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Οι μετρήσεις απορρόφησης βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον ποσοτικό προσδιορισμό μιας μεγάλης ποικιλίας ανόργανων και οργανικών ουσιών. Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας T , ή της απορρόφησης A διαλυμάτων, που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b μετρημένης σε cm. Συνήθως η συγκέντρωση c ενός αναλύτη που απορροφά συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση για μια περιοχή συγκεντρώσεων, σύμφωνα με την εξίσωση (νόμος Lambert – Beer):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (2.1.1)$$

όπου ϵ είναι ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας, b το μήκος της οπτικής διαδρομής στην κυψελίδα και P_0 , P οι εντάσεις της προσπίπτουσας και εξερχόμενης δέσμης, αντίστοιχα.

Για να επιτευχθεί η μέτρηση το δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί σε ένα δοχείο με τοιχώματα διαπερατά στο φως γνωστό ως κυψελίδα. Στις δύο διεπιφάνειες αέρας/τοίχωμα, αλλά και στις δύο διεπιφάνειες τοίχωμα / διάλυμα συμβαίνουν ανακλάσεις, όμως η προκαλούμενη εξασθένιση της δέσμης είναι ασήμαντη.

Εξασθένιση μίας δέσμης μπορεί να συμβεί και κατά την διαδρομή της από την πηγή μέχρι τον ανιχνευτή του οργάνου. Για αντιστάθμιση αυτών των φαινομένων συγκρίνεται η ισχύς της δέσμης, που διαπερνά το διάλυμα του αναλύτη με την ισχύ της δέσμης, που διαπερνά την κυψελίδα όταν αυτή περιέχει μόνο το διαλύτη. Οι πειραματικές τιμές της διαπερατότητας και της απορρόφησης, που προσεγγίζουν τις πραγματικές υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

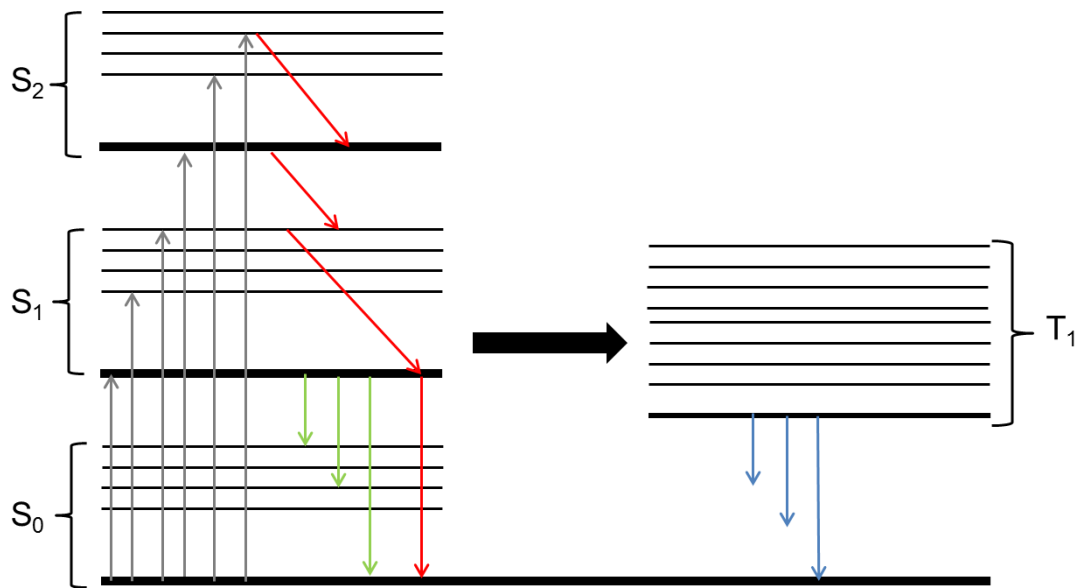
$$T = P_{\text{διάλυμα}} / P_{\text{διαλύτης}} = P / P_0 \quad (2.1.2)$$

$$A = \log(P_{\text{διαλύτης}} / P_{\text{διάλυμα}}) \sim \log(P_0 / P) \quad (2.1.3)$$

όπου P_0 και P , η ισχύς της ακτινοβολίας μετά τη διέλευσή της από την κυψελίδα που περιέχει τον διαλύτη και τον αναλύτη, αντίστοιχα.

2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού ^{216,217}

Όπως είναι γνωστό, η ενέργεια που προσλαμβάνεται κατά τη διέγερση ενός μορίου με απορρόφηση ενός φωτονίου δεν διατηρείται στο διεγερμένο μόριο αλλά αποβάλλεται με διάφορους τρόπους συνήθως υπό μορφή θερμότητας, αλλά και με εκπομπή δευτερεύουσας ακτινοβολίας, η οποία χαρακτηρίζεται με τον γενικό όρο φωταύγεια. Ειδικότερα, η φωταύγεια χαρακτηρίζεται ως φθορισμός εάν η εκπομπή γίνεται σε χρόνο $10^{-9} - 10^{-6}$ sec μετά την διέγερση και ως φωσφορισμός όταν η εκπομπή γίνεται σε χρόνο $10^{-4} - 10^1$ sec (σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1 Ενεργειακές στάθμες και μεταπτώσεις μίας φθορίζουσας ένωσης ή φθορίζοντος υλικού. S_0 , S_1 , S_2 : Θεμελιώδης, πρώτη και δεύτερη διεγερμένη ηλεκτρονική απλή κατάσταση. T_1 : Πρώτη τριπλή διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. → διέγερση που οφείλεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας, → μετάπτωση λόγω δονητικής επαναφοράς και εσωτερικής μετατροπής που συνεπάγεται έκλυση θερμότητας, → εκπομπή φθορισμού, → εκπομπή φωσφορισμού και → διασυστηματική διασταύρωση.

Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από ένα μόριο συνεπάγεται μετάβαση ηλεκτρονίων (ηλεκτρονική διέγερση) από μη δεσμικά (η) ή δεσμικά (π) τροχιακά σε αντιδεσμικά (π^*) τροχιακά, οπότε το μόριο μεταβαίνει από τη θεμελιώδη S_0 απλή κατάσταση, σε διεγερμένη κατάσταση (S_1 , S_2) που συνίσταται από πλήθος δονητικών σταθμών. Κατά την αποδιέγερση του μορίου όλες οι δονητικές στάθμες των διεγερμένων απλών καταστάσεων καταλήγουν στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της ηλεκτρονικής καταστάσεως τους, μέσω μιας διεργασίας που λέγεται δονητική ή θερμική επαναφορά. Παράλληλα, εξαιτίας της μερικής επικάλυψης των ανωτέρων διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων, παρατηρείται επίσης η μετάπτωση από την χαμηλότερη δονητική στάθμη ανώτερης ηλεκτρονικής κατάστασης στην υψηλότερη δονητική στάθμη χαμηλότερης ηλεκτρονικής κατάστασης (διεργασία εσωτερικής μετατροπής) η οποία έχει την ίδια ενέργεια. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η κατάληξη όλων των απλών διεγερμένων καταστάσεων στην χαμηλότερη στάθμη δόνησης της διεγερμένης

κατάσταση S_1 με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Η εκπομπή φωτονίων η οποία συνοδεύει την αποδιέγερση $S_1 \rightarrow S_0$ ονομάζεται φθορισμός και παρατηρείται σε μόρια με περιορισμένους βαθμούς ελευθερίας, όπως είναι τα αρωματικά μόρια ή μόρια με πολλαπλούς συζυγιακούς διπλούς δεσμούς. Σε γενικές γραμμές, οι διαφορές μεταξύ των δονητικών επιπέδων στη βασική και στις διεγερμένες καταστάσεις είναι παρόμοιες, επομένως το φάσμα φθορισμού συχνά ομοιάζει με την πρώτη ταινία απορρόφησης.

Σημαντικό όμως είναι το φαινόμενο της απόσβεσης φθορισμού η οποία λαμβάνει χώρα όταν κατά την αποδιέγερση $S_1 \rightarrow S_0$ υπάρχει κάποιο δεύτερο μόριο το οποίο απορροφά την εκπεμπόμενη αυτή ακτινοβολία προκαλώντας εξασθένιση ή και πλήρη εξαφάνιση του φθορισμού.

2.3 Χρόνο – αναλυτική Φασματοσκοπία Φθορισμού (Time – resolved Fluorescence Spectroscopy)^{216,217}

Η χρονο – αναλυτική φασματοσκοπία φθορισμού ουσιαστικά αποτελεί επέκταση της κλασικής φασματοσκοπίας φθορισμού, και βασίζεται στο γεγονός ότι μπορούν να συγκεντρωθούν περισσότερες πληροφορίες από το φαινόμενο του φθορισμού ενός μορίου, όταν διερευνάται η χρονική εξάρτηση της φύσης/έντασης του φθορισμού. Κατά την διέγερση μιας φθορίζουσας ένωσης, τα διεγερμένα μόρια παραμένουν στην S_1 για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, το οποίο κυμαίνεται από μερικά δέκατα των picoseconds έως μερικές εκατοντάδες nanoseconds, πριν εκπέμψουν φωτόνια ή υποστούν άλλες διαδικασίες αποδιέγερσης. Έτσι, μετά την διέγερση ενός πληθυσμού μορίων με έναν σύντομο παλμό φωτός, η ένταση φθορισμού αυξάνεται εκθετικά με χαρακτηριστικό χρόνο αντικατοπτρίζοντας τη μέση διάρκεια ζωής των μορίων στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Μιας και ο χρόνος αυτός ζωής είναι εξαρτώμενος από το μοριακό περιβάλλον και το ενεργειακό επίπεδο του διεγερμένου μορίου, οι μετρήσεις του χρόνου ζωής φθορισμού ουσιαστικά δίνουν πληροφορίες για την κατάσταση του μορίου.

Σε ένα τυπικό πείραμα, παλμικό λέιζερ διεγείρει το μελετούμενο υλικό και στην συνέχεια καταγράφεται ο φθορισμός σε σχέση με τον χρόνο. Όταν το δείγμα διεγείρεται με αυτόν τον τρόπο, η εκπομπή εξαναγκάζεται να ανταποκριθεί

στην ίδια μεταβαλλόμενη συχνότητα. Λόγω του προκαθορισμένου χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης, η εκπομπή είναι χρονικά καθυστερημένη σε σχέση με τον χρόνο διέγερσης. Η καθυστέρηση αυτή μετράται ως διαφορά φάσης (φ) και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής φθορισμού (τ) :

$$\tan(\varphi) = \omega \times \tau \Rightarrow \tau = \tan(\varphi) \times \omega^{-1} \quad (2.3.1)$$

Το φαινόμενο απόσβεσης φθορισμού, μπορεί να μελετηθεί με μετρήσεις χρονο-ανάλυσης, διότι γίνεται δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ στατικής και δυναμικής απόσβεσης. Αναλυτικότερα, ο σχηματισμός συμπλόκων στην βασική κατάσταση δεν επηρεάζει τον χρόνο ζωής του φθορισμού των ελεύθερων μορίων διότι μόνο τα μη αποσβενώμενα μόρια παρατηρούνται σε ένα τέτοιο πείραμα φθορισμομετρίας. Αντίθετα, το φαινόμενο της δυναμικής απόσβεσης είναι χρονο – εξαρτώμενη διαδικασία και αναφέρεται σε όλο τον πληθυσμό των μορίων που βρίσκονται στην διεγερμένη κατάσταση, μειώνοντας τον χρόνο αποδιέγερσης των συγκεκριμένων μορίων. Επίσης με τέτοιου είδους πειράματα, γίνεται ευκολότερη η μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας από ένα υλικό δότη σε ένα υλικό δέκτη. Για παράδειγμα, η παρατήρηση της απόσβεσης φθορισμού σε ένα υβριδικό υλικό που περιέχει μόρια δότες και μόρια δέκτες, εντοπίζεται από πειράματα κλασικής φασματοσκοπίας φθορισμού, αλλά δεν μπορεί να δώσει περισσότερες πληροφορίες. Αυτό έγκειται στο γεγονός πως η απόσβεση φθορισμού από ένα υλικό δέκτη μπορεί να οφείλεται στην απόσβεση ενός ποσοστού των διεγερμένων μορίων του δότη, ενός ποσοστού των συνολικών μορίων του δότη, ή ακόμα και συνδυασμός των παραπάνω. Όμως με την χρονικά εξαρτώμενη μελέτη του φθορισμού, οι παραπάνω καταστάσεις απόσβεσης φθορισμού έχουν διαφορετικό χρόνο ζωής και μπορούν να προσδιοριστούν.

2.4 Ηλεκτροχημικές τεχνικές ανάλυσης – Κυκλική και διαφορική παλμική βολταμετρία (Cyclic voltammetry, Differential Pulse Voltammetry – CV, DPV)²¹⁸

Η ηλεκτροχημεία, είναι ο κλάδος της επιστήμης που επιτρέπει την αμφίδρομη μετατροπή της χημικής ενέργειας και της ηλεκτρικής ενέργειας. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται μέσω ροής ιοντικού ρεύματος, σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, μεταξύ δυο ηλεκτροδίων (άνοδος-κάθοδος) συνδεδεμένων μεταξύ τους με ένα εξωτερικό κύκλωμα που παρέχει είτε ηλεκτρικό φορτίο, είτε διαφορά δυναμικού. Όπως οι συσσωρευτές και τα κελιά καύσιμου μετατρέπουν την ενέργεια από τις χημικές αντιδράσεις σε ηλεκτρική ενέργεια, αντίστροφα στην ηλεκτροχημεία χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια για να λάβει χώρα μια χημική αντίδραση.

Η ηλεκτροχημεία μελετά την μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος. Στην κάθοδο, ηλεκτρόνια, από το ηλεκτρόδιο, αντιδρούν στην διεπιφάνεια με ιόντα ή μόρια και παράγουν ανηγμένα μόρια ή ιόντα. Στην άνοδο, μόρια ή ιόντα από το διάλυμα, αντιδρούν στην διεπιφάνεια προς παραγωγή οξειδωμένων μορίων και ηλεκτρονίων. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο και μετρώνται ως ηλεκτρικό ρεύμα. Στο διάλυμα το ρεύμα κινείται μέσω των ιόντων του ηλεκτρολύτη, και τα θετικά ιόντα κατευθύνονται στην κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα προς την άνοδο.

Η πιο κοινή ηλεκτροχημική τεχνική είναι αυτή της κυκλικής βολταμετρίας και ουσιαστικά ασχολείται με τις μεταβολές τάσης-έντασης ρεύματος μεταξύ ενός ηλεκτροδίου εργασίας και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς.²¹⁶ Τα συμβατικά ηλεκτροχημικά κελιά αποτελούνται από τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο το οποίο χρησιμοποιείται για να κλείσει το κύκλωμα (counter electrode). Τα ηλεκτρόδια αναφοράς πρέπει, κυρίως, να διατηρούν ένα σταθερό δυναμικό ώστε οποιαδήποτε αλλαγή δυναμικού στο ηλεκτροχημικό κελί να μπορεί να αποδοθεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας και συνεπώς στο προς ανάλυση δείγμα.

Επίσης σημαντική είναι η τεχνική της διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (Differential pulse voltammetry - DPV) κατά την οποία εξουδετερώνεται η

επίδραση του φαινομένου υπερφόρτωσης του ηλεκτροδίου με ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μόνο οι διαδικασίες που οφείλονται στην οξειδοαναγωγή του υπό μελέτη υλικού, και παράλληλα να ενισχύεται το σήμα που καταγράφεται στο βολταμογράφημα.

2.5 Φασματοσκοπία Raman²¹⁶

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιείται για την μελέτη των δονητικών και περιστροφικών κινήσεων των μορίων. Τα φάσματα Raman λαμβάνονται με ακτινοβολήση του δείγματος με μια ισχυρή πηγή λείζερ ορατής ή εγγύς υπερύθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Οι μετατοπίσεις Raman είναι αντίστοιχες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του σκεδάζοντος είδους, ανεξάρτητες της συχνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και χαρακτηριστικές του είδους που σκεδάζει. Επιπλέον, η αλλαγή της πολωσιμότητας του δονούμενου ταλαντωτή είναι ο βασικός κανόνας επιλογής που καθορίζει στη σκέδαση Raman.

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι τριών ειδών: σκέδαση Stokes, σκέδαση anti-Stokes και σκέδαση Rayleigh. Η τελευταία είναι ελαστική σκέδαση, ως εκ τούτου δεν έχουμε ενεργειακές απώλειες. Η σκέδαση Rayleigh είναι σημαντικά πιο ισχυρή από τα άλλα δύο είδη και το μήκος κύματός της είναι ίδιο με αυτό της πηγής. Έτσι η παρατήρηση των φασμάτων βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση (Stokes και anti-Stokes σκέδαση). Όμως οι κορυφές που προκύπτουν από σκέδαση anti-Stokes είναι μικρότερης έντασης από αυτές της σκέδασης Stokes, γι' αυτό από ένα φάσμα χρησιμοποιείται συνήθως το τμήμα με τις κορυφές Stokes (γνωστή και ως Raman σκέδαση).

Σε ένα τυπικό πείραμα Raman, τα φωτόνια διεγείρουν το νέφος ηλεκτρονίων του δεσμών των μορίων από την βασική ενεργειακή κατάσταση οδηγώντας την σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η αποδιέγερσή της στην δονητικά διεγερμένη κατάσταση, δίνει τις γνωστές Stokes – Raman σκεδάσεις από τις οποίες αντλούνται οι πληροφορίες για το είδος των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων στο μόριο που μελετάται. Όταν η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας ν_0 πλησιάζει τη συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής

μετάπτωσης ενός μορίου τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο Raman προσυντονισμού (Pre-Resonance Raman). Όταν η ν_0 συμπίπτει ή βρίσκεται μέσα σε μια ζώνη ηλεκτρονιακής απορρόφησης του μορίου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο Raman συντονισμού (Resonance Raman). Κατά το φαινόμενο Raman προσυντονισμού και Raman συντονισμού ενισχύεται ο χρόνος ζωής της διέγερσης με συνέπεια η ένταση κάποιων γραμμών Raman να αυξάνεται κατά τάξεις μεγέθους. Υπάρχει λοιπόν σχέση ανάμεσα στη σκέδαση Raman και τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Τα σύγχρονα φασματόμετρα Raman αποτελούνται από τρία τμήματα: μια πηγή λέιζερ, ένα σύστημα για την ακτινοβολήση του δείγματος και ένα κατάλληλο φασματόμετρο. Ωστόσο, οι προδιαγραφές των τμημάτων αυτών είναι πολύ απαιτητικές, λόγω της μικρής έντασης της σκέδασης Raman.

2.6 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance Infrared – ATR-IR)²¹⁶

Η φασματοσκοπία υπερύθρου αναφέρεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας υπερύθρου, δίνοντας το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης. Η περιοχή του υπερύθρου χωρίζεται σε τρία τμήματα, στο εγγύς, στο μέσο και στο μακρινό υπέρυθρο, ονομασίες που προέρχονται από την απόστασή τους από την περιοχή του ορατού. Στην παρούσα εργασία, η περιοχή του φάσματος που ενδιαφέρει είναι του μέσου υπερύθρου ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), στην οποία μελετούνται οι θεμελιώδεις δονήσεις των περισσότερων μορίων.

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Ουσιαστικά, η φασματοσκοπία υπερύθρου ανιχνεύει τις συγκεκριμένες συχνότητες, στις οποίες τα μόρια μπορούν να περιστραφούν ή να δονηθούν και αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα (κβαντισμένα) επίπεδα ενέργειας. Οι συχνότητες αυτές συσχετίζονται με το είδος του δεσμού μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο. Όσον αφορά πιο πολύπλοκα μόρια, ο συνδυασμός των δονήσεών τους οδηγεί σε χαρακτηριστικές συχνότητες απορρόφησης, συσχετίζοντας έτσι εμπειρικά τις απορροφήσεις αυτές με χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες. Έτσι, ένα

φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην ταυτοποίηση και στον χαρακτηρισμό χημικών ενώσεων.²¹⁹

Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις έγιναν με την τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης. Ανήκει στις τεχνικές ανακλαστικότητας και πρόκειται για μία μέθοδο επαφής στην οποία χρησιμοποιείται ένας κρύσταλλος (στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης – Internal Reflection Element – IRE) με πρισματικό σχήμα, διαφανής στο υπέρυθρο και με μεγάλο δείκτη διάθλασης n_1 πάνω στον οποίο και με καλή επαφή με αυτόν τοποθετείται το δείγμα. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι κρύσταλλοι ATR είναι το διαμάντι (C), το γερμάνιο (Ge), ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe). Η υπέρυθρη δέσμη εισάγεται στον κρύσταλλο υπό γωνία, ώστε το φως να ανακλάται ολικά στη διεπιφάνεια μεταξύ του κρυστάλλου και του δείγματος λόγω της διαφοράς στο δείκτη διάθλασης. Εσωτερική ανάκλαση λαμβάνει χώρα όταν η γωνία πρόσπτωσης θ είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία θ_c . Αν οι δείκτες διάθλασης του κρυστάλλου και του δείγματος είναι n_1 και n_2 αντίστοιχα, τότε η κρίσιμη γωνία ορίζεται ως εξής:

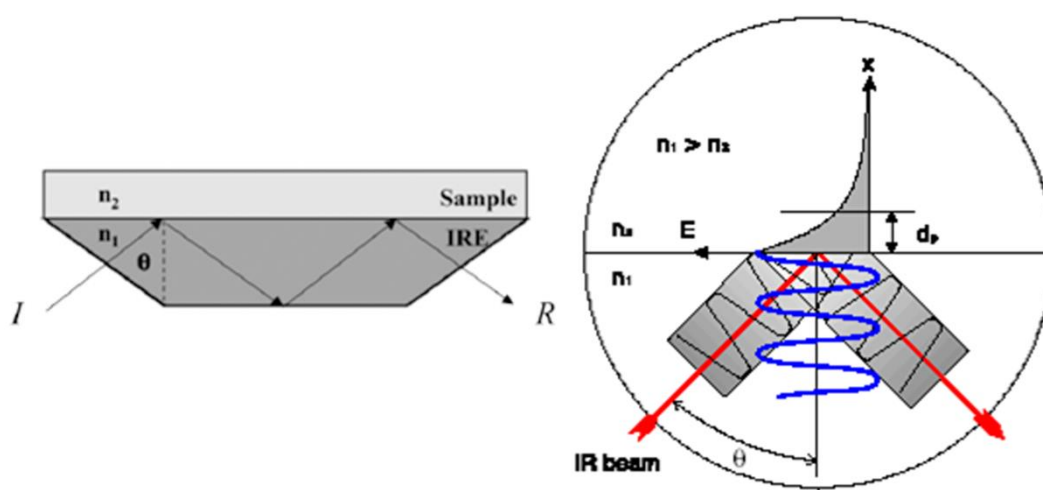
$$\theta_c = \arcsin (n_2/n_1) \quad (2.6.1)$$

Το βάθος διείσδυσης d_p της ακτινοβολίας στο δείγμα είναι πολύ σημαντική παράμετρος στη φασματοσκοπία ATR και ορίζεται ως το μήκος εκείνο στο οποίο το πλάτος της έντασης της δέσμης στο αραιό μέσο έχει ελαττωθεί στο $1/e$ του αρχικού πλάτους (Σχήμα 2.2). Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας λ , το δείκτη διάθλασης n_1 του IRE, το δείκτη διάθλασης n_2 του δείγματος, τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης θ και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2.6.2)$$

Από την παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος κύματος, τόσο μεγαλύτερο είναι και το βάθος διείσδυσης. Το ίδιο ισχύει και για τη μεταβολή της γωνίας πρόσπτωσης όπου όσο αυτή προσεγγίζει την κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης (δηλαδή όσο μικρότερη είναι η γωνία πρόσπτωσης τόσο μεγαλύτερο είναι το βάθος διείσδυσης). Σε κάθε περίπτωση το βάθος διείσδυσης δεν ξεπερνάει την τιμή μερικών μικρομέτρων, δηλαδή είναι αρκετά μικρότερο από τα συνήθη φυσικά πάχη των υλικών.

Με την τεχνική ATR συλλέγουμε φάσμα από την επιφάνεια ενός υλικού με μεγάλο φυσικό πάχος, υπό την προϋπόθεση ότι αυτό βρίσκεται σε καλή επαφή με το κρύσταλλο. Η επαφή είναι καλή στη περίπτωση υγρού δείγματος ή υμενίου που έχει εναποτεθεί με εξάτμιση του διαλύτη στον κρύσταλλο, αλλιώς εξασφαλίζεται με πίεση χρησιμοποιώντας πρέσα.



Σχήμα 2.2 Αρχή λειτουργίας της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR). Στο δείγμα (δείκτης διάθλασης n_2) παρατηρείται η εκθετική μείωση της έντασης της διαρρέουσας δέσμης κατά τον άξονα z όπως και το βάθος διείσδυσης.

Στην περίπτωση των νανοδομών άνθρακα και ειδικά του γραφενίου, των νανοδιαμαντιών και των CNTs που κυρίως χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι ιδιαίτερα δύσκολη εξαιτίας του γεγονότος ότι τα υλικά αυτά έχουν ελάχιστες δονητικές απορροφήσεις. Το μεγαλύτερο πρόβλημα αυτών των υλικών στη φασματοσκοπία υπέρυθρου

προέρχεται από την ιδιαίτερη δομή που έχει το ανθρακικό τους πλέγμα. Η συζυγία που αναπτύσσεται κατά μήκος των νανοδομών άνθρακα οδηγεί σε δονητικές απορροφήσεις, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα μία ισχυρή και συνεχή απορρόφηση σε όλη την περιοχή του φάσματος. Ακόμα, αξίζει να σημειωθεί ότι η απορρόφηση αυτή εμποδίζει σημαντικά την ανάλυση του φάσματος, καθώς καθιστά πολύ δύσκολη την παρατήρηση μικρών και πλατιών κορυφών, οι οποίες οφείλονται σε κάποιες χαρακτηριστικές χημικές ομάδες.

2.7 Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering – DLS)²²⁰

Η συνεχής μεταβολή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαιτίας της κίνησης Brown των αλυσίδων (ή των νανοσωματιδίων γενικότερα) σε ένα διάλυμα πολυμερούς (ή σε μία σωματιδιακή διασπορά) είναι η κύρια αρχή λειτουργίας της δυναμικής σκέδασης φωτός. Έτσι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι αποτέλεσμα των καταστρεπτικών ή ενισχυτικών αλληλεπιδράσεων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από κάθε σωματίδιο – σκεδαστή μέσα στο διάλυμα ξεχωριστά. Εξαιτίας όμως της κίνησης Brown, σκεδαστές κινούνται μέσα στο διάλυμα και οι αλληλεπιδράσεις των σκεδαζόμενων ακτίνων είναι διαφορετικές με αποτέλεσμα η συνολική ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας να μεταβάλλεται με τον χρόνο. Η μεταβολή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με το χρόνο περιγράφεται από μία χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Γενικά μία συνάρτηση αυτοσυσχέτισης μεταξύ δύο σφαιρικών σωμάτων που δεν αλληλεπιδρούν έχει τη μορφή:

$$G_{(2)}(t) = \langle I_{(0)} \cdot I_{(t)} \rangle = A + B \cdot e^{-\Gamma t} = A + B \cdot e^{-Dq^2 t} \quad (2.7.1)$$

Όπου A και B είναι πειραματικές σταθερές, Γ είναι η σταθερά απόσβεσης της συνάρτησης, D είναι ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης και q είναι το διάνυσμα σκέδασης, το οποίο ορίζεται ως:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (2.7.2)$$

όπου n_0 ο δείκτης διάθλασης του δείγματος, λ το μήκος κύματος του λέιζερ που ακτινοβολεί το δείγμα και θ η γωνία που τοποθετείται ο ανιχνευτής σε σχέση με την κυψελίδα που περιέχει το δείγμα.

Ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης, D περιγράφει την δυσκολία κίνησης ενός σώματος μέσα σε ένα διάλυμα, και είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του πολυμερούς (ή νανοσωματιδίου) και συγκεκριμένα της υδροδυναμικής ακτίνας.

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (2.7.3)$$

όπου k η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, η το ιξώδες του διαλύματος και R_h η υδροδυναμική ακτίνα του πολυμερούς. Συμπερασματικά μετρώντας και εκφράζοντας τις μεταβολές της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα διάλυμα πολυμερούς ως συνάρτηση του χρόνου, είναι δυνατός ο υπολογισμός της υδροδυναμικής ακτίνας R_h των πολυμερών στο διάλυμα.

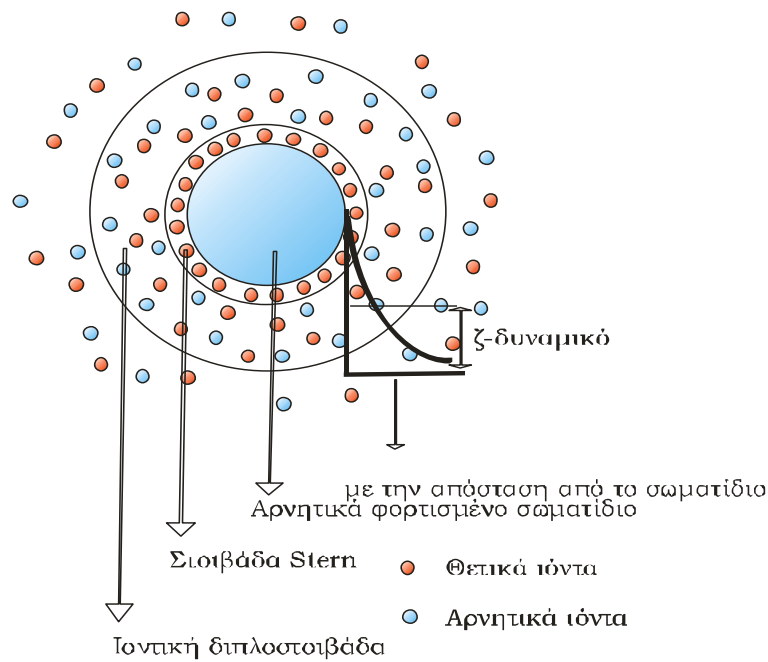
Ο υπολογισμός της υδροδυναμικής ακτίνας από τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προκύπτει έπειτα από ανάλυση με κάποιο μαθηματικό αλγόριθμο. Δύο τέτοιοι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά για την παραπάνω ανάλυση είναι η μέθοδος των αθροισμάτων (cumulants) και οι τεχνικές κανονικοποίησης μέσω του αλγόριθμου CONTIN. Σύμφωνα με τη μέθοδο των αθροισμάτων η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης περιγράφεται με ένα πολυώνυμο, συνήθως 2ης ή 3ης τάξης, και από τους συντελεστές του πολυωνύμου προκύπτουν ο συντελεστής διάχυσης (1ος cumulant) και η πολυδιασπορά του συστήματος (2ος cumulant). Ενώ με ανάλυση μέσω του αλγόριθμου CONTIN, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης έχει σαν αποτέλεσμα μία πληθώρα πιθανών λύσεων που στην συνέχεια απορρίπτονται οι πιο περίπλοκες λύσεις ως λιγότερο πιθανές να υπάρξουν σε πραγματικά συστήματα. Βέβαια η προκύπτουσα λύση δεν είναι μοναδική και

για αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη όλες οι λύσεις που προτείνει το πρόγραμμα. Η ανάλυση μέσω του αλγόριθμου CONTIN οδηγεί στον προσδιορισμό της συνάρτησης κατανομής μεγεθών των σωματιδίων στο διάλυμα.

2.8 Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (ζ-δυναμικό)²²¹

Το ζ-δυναμικό είναι ένα μέτρο της σταθερότητας ενός κολλοειδούς διαλύματος. Όταν διασπαρθούν κολλοειδή σωματίδια σε ένα υγρό τότε αυτά έχουν συνήθως τη τάση να συσσωματωθούν και να καταβυθιστούν. Μακροσκοπικά αυτό προβλέπεται από τη τάση που έχουν τα μικρά σώματα να συσσωρεύονται σε ένα μεγάλο για να μειώσουν την επιφάνειά τους, ενώ μικροσκοπικά εξηγείται από τις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μη πολικών σωμάτων, όπως δυνάμεις London ή δυνάμεις Van Der Waals. Παρόλα αυτά είναι γνωστό ότι μπορούν να υπάρξουν σταθερά (δηλαδή να μη καταβυθίζονται) διαλύματα κολλοειδών. Η σταθερότητα αυτή μπορεί να οφείλεται είτε σε ηλεκτροστατικές απώσεις, είτε σε στερεο-απωστικές αλληλεπιδράσεις, με τις πρώτες να είναι πιο συνηθισμένες σε πολικούς διαλύτες. Είναι λοιπόν ενδιαφέρον να συσχετισθεί η πυκνότητα φορτίου ενός κολλοειδούς σωματιδίου με τη σταθερότητά του στο διάλυμα.

Γενικά όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο βρεθεί μέσα σε έναν πολικό διαλύτη τότε, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων συγκεντρώνει γύρω του ιόντα (όμοιου ή διαφορετικού φορτίου) με αποτέλεσμα την δημιουργία δύο καλά καθορισμένων στιβάδων (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 Σχηματική παράσταση της στιβάδας Stern και της ιοντικής διπλοστιβάδας.

Η πρώτη στιβάδα ονομάζεται στιβάδα Stern και αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από ιόντα που έχουν αντίθετο φορτίο από αυτό του σωματιδίου. Η στιβάδα αυτή είναι ισχυρά προσκολλημένη πάνω στο σωματίδιο και κινείται μαζί με αυτό. Η δεύτερη στιβάδα, ιοντική διπλοστιβάδα, βρίσκεται γύρω από τη στιβάδα Stern και αποτελείται από ιόντα αντίθετου φορτίου, που η συγκέντρωσή τους μειώνεται καθώς μεγαλώνει η απόσταση από το σωματίδιο, και από ιόντα ίδιου φορτίου, των οποίων η συγκέντρωση αυξάνει καθώς απομακρυνόμαστε από το σωματίδιο. Η ιοντική διπλοστιβάδα, πάχους κ^{-1} , εκτείνεται μέχρι η αναλογία των δύο αντίθετα φορτισμένων ιόντων να γίνει ίση με αυτή του διαλύματος και δεν είναι τόσο ισχυρά προσκολλημένη στο σωματίδιο. Μάλιστα αν το σωματίδιο βρεθεί μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και αρχίσει να κινείται, τότε μόνο ένα μέρος αυτής της διπλοστιβάδας θα κινηθεί μαζί με το σωματίδιο ως μία ενιαία οντότητα ακτίνας a . Το δυναμικό που αναπτύσσεται στα όρια αυτής της ενιαίας οντότητας ονομάζεται ζ-δυναμικό (και έχει άμεση σχέση με την πυκνότητα φορτίου στην επιφάνεια του κολλοειδούς).

Προκειμένου να μελετηθεί η πυκνότητα φορτίου ενός σώματος και να συσχετισθεί με την σταθερότητα του σωματιδίου αυτού στο διάλυμα γίνονται

πειράματα προσδιορισμού του ζ-δυναμικού. Συγκεκριμένα στο κolloειδές διάλυμα εφαρμόζεται μία ηλεκτρική τάση και με την βοήθεια σκέδασης φωτός υπολογίζεται η ταχύτητα με την οποία τα κolloειδή σωματίδια προσεγγίζουν τα ηλεκτρόδια. Η ταχύτητα αυτή είναι ίση με

$$V_s = \mu_e E \quad (2.8.1)$$

όπου V_s είναι η ταχύτητα του κolloειδούς, μ_e η ηλεκτροφορητική κινητικότητα και E η εφαρμοζόμενη τάση. Έτσι λοιπόν μπορεί πειραματικά να υπολογιστεί η ηλεκτροφορητική κινητικότητα. Στη συνέχεια μπορεί να γίνει σύνδεση του παραπάνω μεγέθους με το ζ-δυναμικό κάνοντας χρήση κάποιου θεωρητικού μοντέλου. Δυστυχώς δεν έχει αναπτυχθεί κάποια τεχνική για απ' ευθείας μέτρηση της απόλυτης τιμής του ζ-δυναμικού, ούτε υπάρχουν κάποια πρότυπα δείγματα για να εξάγεται το ζ-δυναμικό μέσω κάποιας βαθμονόμησης. Έτσι λοιπόν η ακρίβεια της τελικά υπολογιζόμενης τιμής του ζ-δυναμικού εξαρτάται όχι μόνο από τις πειραματικές απροσδιοριστίες της μέτρησης (σφάλμα περίπου 2-5%), αλλά και από το μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά (το σφάλμα εδώ μπορεί να φτάσει το 20% ή και περισσότερο).

Σήμερα χρησιμοποιούνται δύο μοντέλα, σχεδόν αποκλειστικά, για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού. Και τα δύο μοντέλα εξαρτώνται από το γινόμενο $k \cdot a$ (όπου k^{-1} το πάχος της ιοντικής διπλοστιβάδας και a η ακτίνα της μονάδας που κινείται υπό την επίδραση του φορτίου). Αν $ka \ll 1$ ακολουθείται το μοντέλο Hückel, ενώ εάν $ka \gg 1$ (όπου είναι και η συνηθέστερη περίπτωση στα κolloειδή) ακολουθείται το μοντέλο Smoluchowski σύμφωνα με το οποίο

$$\mu_e = e\zeta/\eta \quad (2.8.2)$$

όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου και η το ιξώδες του διαλύματος. Γενικά οι δύο αυτές θεωρίες είναι ακραίες περιπτώσεις και χρησιμοποιούνται κατά προσέγγιση. Το κατά πόσο η προσέγγιση αυτή είναι σωστή ή όχι επηρεάζει και την ακρίβεια του τελικού αποτελέσματος, όσον αφορά την απόλυτη τιμή του ζ-δυναμικού.

2.9 Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis – TGA)²¹⁶

Σε μια θερμοσταθμική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά) με το χρόνο. Η καταγραφή αυτή μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη θερμική σταθερότητα του υλικού που μελετάται. Επίσης, είναι εφικτό να υπολογιστεί η κατά βάρος αναλογία των επιμέρους συστατικών υβριδικών υλικών λόγω της διαφοράς της θερμικής αποικοδόμησης τους.

Τα θερμογραφήματα τα οποία προκύπτουν από τα πειράματα TGA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή τόσο ποιοτικών όσο και ποσοτικών πληροφοριών για ένα σύστημα. Οι ποιοτικές πληροφορίες μπορούν να προέλθουν από τη μελέτη, με άλλες συμπληρωματικές τεχνικές, των πτητικών ουσιών που παράγονται κατά την αποικοδόμηση του υλικού. Επίσης, είναι μερικές φορές εφικτός ο εμπειρικός προσδιορισμός κάποιων ουσιών μέσω του προσδιορισμού της θερμοκρασίας που αυτές αποικοδομούνται. Εν τούτοις, η πληροφορία αυτή δεν είναι πάντα επαρκής καθώς η γεωμετρία του υλικού και οι συνθήκες του πειράματος μπορούν να επηρεάσουν πολύ την τιμή της θερμοκρασίας αυτής. Μία από τις σημαντικότερες χρήσεις της τεχνικής TGA είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός της σύστασης των υβριδικών υλικών. Όπως είναι γνωστό οι περισσότερες οργανικές ενώσεις αποικοδομούνται κάτω από αδρανείς συνθήκες σε θερμοκρασίες που φθάνουν έως 500–550 °C. Αντίθετα, είναι επίσης γνωστό ότι τα μέταλλα, τα ορυκτά και άλλα ανόργανα υλικά είναι σταθερά και πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες. Έτσι λοιπόν, η τεχνική TGA χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη οργανικών – ανόργανων υβριδικών υλικών, στα οποία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός τόσο του οργανικού όσο και του ανόργανου μέρους.

Στην περίπτωση των υβριδικών νανοϋλικών άνθρακα, η τεχνική αυτή έχει βρει μεγάλη εφαρμογή, επιτρέποντας τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανικών ομάδων που βρίσκονται προσδεδεδεμένες στο ανθρακικό πλέγμα. Η νανοδομή άνθρακα αποτελεί το θερμικά σταθερότερο υλικό του υβριδικού συστήματος και αρχίζει να αποικοδομείται μετά τους 550–600 °C (λόγω της ύπαρξης των sp^3 υβριδισμένων ανθράκων στο πλέγμα κατά την χημική τους τροποποίηση).

Σε αντίθεση, τα μη τροποποιημένα νανοϋλικά άνθρακα παραμένουν σταθερά σε θερμοκρασίες τουλάχιστον ως 900 °C, κάτω από αδρανείς συνθήκες.

Τα σύγχρονα εμπορικά όργανα για θερμοσταθμικές αναλύσεις αποτελούνται από: (α) έναν ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό, (β) ένα φούρνο, (γ) ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (κατά περίπτωση) ατμόσφαιρα και (δ) έναν μικροεπεξεργαστή για έλεγχο του οργάνου και τη συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων. Επιπλέον προσφέρεται ως επιλογή ένα σύστημα αλλαγής του αερίου καθαρισμού και ενδείκνυται για εφαρμογές στις οποίες η ατμόσφαιρα που περιβάλλει το δείγμα, πρέπει να αλλάζει κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

2.10 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων – X (X – ray Photoelectron Spectroscopy – XPS)²²²

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες – X (XPS) βασίζεται στον βομβαρδισμό της επιφάνειας ενός στερεού εντός υπερυψηλού κενού (UHV) με μαλακές ακτίνες – X. Η απορρόφηση των ακτίνων – X από ένα άτομο στο στερεό έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή ενός ηλεκτρονίου (φωτοϊονισμός). Ένα κλάσμα αυτών των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται κοντά στην επιφάνεια του στερεού διαφεύγουν από αυτό (φωτοεκπομπή). Κατά την τεχνική XPS, χρησιμοποιείται συνήθως μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας ν και μετριέται από κατάλληλο ενεργειακό ανιχνευτή ο αριθμός των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας (ΕΚ), η οποία εξαρτάται από την ενέργεια σύνδεσης (ΕΒ) των ηλεκτρονίων στο άτομο του στερεού πριν την φωτοεκπομπή. Στην τεχνική XPS ως ακτινοβολία διέγερσης χρησιμοποιούνται μαλακές ακτίνες – X με ενέργειες μεταξύ 200 - 1500 eV και βάθος διείσδυσης είναι μέχρι ~12 nm. Η πηγή των ακτίνων – X που χρησιμοποιήθηκε είναι διπλής ανόδου (Al και Mg) και παράγει ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία. Η ακτινοβολία που παράγεται, προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό ανάλυση δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από αυτό με χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες μέσα στο στερεό. Τα εκπεμπόμενα φωτοηλεκτρόνια που δεν έχουν υποστεί απώλεια ενέργειας λόγω μη ελαστικών σκεδάσεων

φτάνουν στον αναλύτη ηλεκτρονίων (electron energy analyzer), όπου συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια εστιάζονται σε έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων (electron detector), ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια. Κατόπιν, το σήμα ενισχύεται, πολλαπλασιάζεται, μετατρέπεται σε ψηφιακό και καταγράφεται στην οθόνη υπολογιστή με τη μορφή φάσματος διακριτών φωτοκορυφών. Με την τεχνική XPS απεικονίζονται στην οθόνη ενός υπολογιστή φάσματα, στα οποία οι κορυφές δίνουν τον αριθμό των φωτοηλεκτρονίων ως συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας. Έτσι μπορούμε να κάνουμε μια πρώτη εκτίμηση των στοιχείων από τα οποία αποτελείται η επιφάνειά μας αμέσως μετά την εισαγωγή του δείγματος στο σύστημα υπερυψηλού κενού.

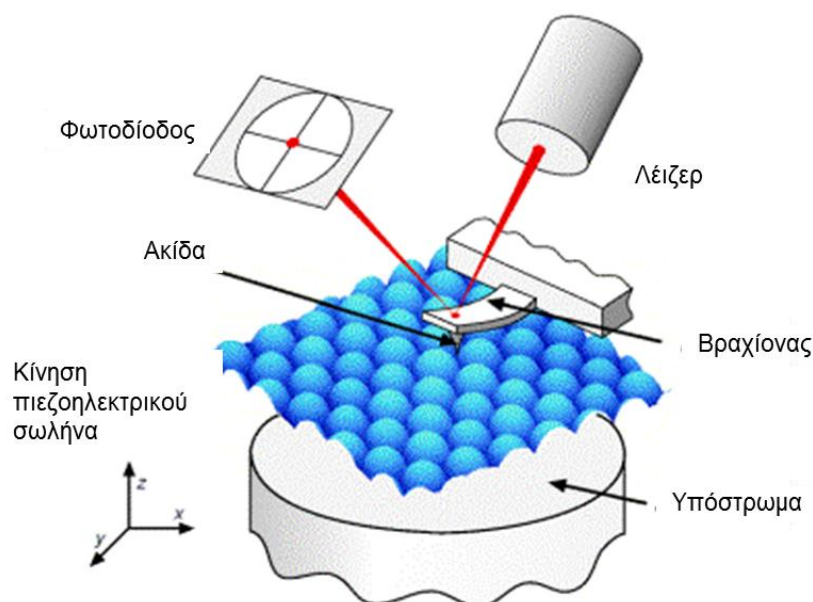
Στην παρούσα εργασία η τεχνική XPS έδωσε σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά την στοιχειακή ανάλυση των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου καθώς και στον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχονται σε αυτό.

2.11 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy – AFM)²¹⁶

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων επιτρέπει τη διάκριση μεμονωμένων ατόμων τόσο σε αγώγιμες, όσο και σε μονωτικές επιφάνειες. Ένας εύκαμπτος βραχίονας με μια ακίδα στη μία άκρη, πραγματοποιεί παλινδρομική σάρωση στην επιφάνεια του δείγματος. Η δύναμη που δρα μεταξύ βραχίονα και επιφάνειας του δείγματος, προκαλεί πολύ μικρές εκτροπές του βραχίονα. Η κίνηση της ακίδας πραγματοποιείται με πιεζοηλεκτρικό σωλήνα. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης η δύναμη στην ακίδα κρατείται σταθερή με μία «επάνω – κάτω» κίνηση της ακίδας, που παρέχει τις τοπογραφικές πληροφορίες. Πλεονέκτημα του μικροσκοπίου είναι το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μη αγώγιμα δείγματα.

Για την ανίχνευση της κάμψης του βραχίονα της ακίδας, μια δέσμη λέιζερ ανακλάται σε ένα σημείο του βραχίονα σε μια κατατμημένη φωτοδίοδο, η οποία ανιχνεύει την κίνηση του βραχίονα (σχήμα 2.4). Το σήμα εξόδου της

φωτοδιόδου ελέγχει τη δύναμη που εφαρμόζεται στην ακίδα, έτσι ώστε αυτή να διατηρείται σταθερή.



Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM)

2.12 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)

Η λήψη μιας μικρογραφίας με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, γίνεται με την επιφανειακή εξέταση του στερεού δείγματος και την παλινδρομική σάρωση με μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας που κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες eV ως 50 keV. Η δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται σε μέγεθος κουκίδας από 5-200 nm με την βοήθεια μαγνητικού συστήματος εστίασης. Μια δέσμη ηλεκτρονίων αρχικά σαρώνει την επιφάνεια σε ευθεία γραμμή. Ύστερα επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και τέλος μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η σάρωση επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων και επαναλαμβάνεται αρκετές φορές έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας, αποθηκεύεται στον υπολογιστή και τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Τα σήματα που λαμβάνονται από τη σάρωση της επιφάνειας, παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ατόμων ή των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων του δείγματος. Τα σήματα αυτά είναι συνήθως από οπισθοσκεδαζόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια ή μπορεί επίσης να είναι εκπομπή ακτίνων X και ηλεκτρόνια Auger.

Η μικροσκοπία SEM χρησιμοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της διατριβής για την απεικόνιση των υβριδικών νανοδομών κβαντικών τελειών και πολυμερούς.

2.13 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy – TEM)²²³

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (ή διερχόμενη δέσμη) είναι μια πολύ σημαντική τεχνική, που εφαρμόζεται για την παρατήρηση υλικών σε επίπεδο ατόμων. Συγκεκριμένα, είναι μία τεχνική μικροσκοπίας στην οποία αντί για φως, όπως συμβαίνει στα οπτικά μικροσκόπια, χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων προκειμένου να δημιουργήσει μεγεθυμένα είδωλα των αντικειμένων που εξετάζονται. Η δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει σε δείγμα, το οποίο είναι πολύ λεπτό, πάχους της τάξης του 1 μm, διέρχεται από αυτό και στη συνέχεια δημιουργεί δευτερογενή ηλεκτρόνια εκ περιθλάσεως και συμβολής. Αυτά εστιάζονται σε φθορίζουσα οθόνη και μετά σε φωτογραφικό φιλμ ή εκτυπωτή. Η εξαιρετική διακριτική ικανότητα του TEM οφείλεται κυρίως σε περιθλώμενες ακτίνες ηλεκτρονίων σε ευρεία γωνία. Η συγκεκριμένη τεχνική μικροσκοπίας πλεονεκτεί έναντι όλων των υπολοίπων εξαιτίας του γεγονότος ότι μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα πολύ μεγάλης διακριτικής ικανότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, με κατάλληλες διατάξεις, και συνθήκες η διακριτική ικανότητα της τεχνικής μπορεί να φτάσει μέχρι επίπεδο ατόμου. Η μέγιστη διακριτική ικανότητα του TEM είναι περίπου 1,5 Å.

Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι υλικά με διαφορετική ηλεκτρονική πυκνότητα ή με διαφορετικό πάχος θα σκεδάζουν τη δέσμη ηλεκτρονίων σε διαφορετικό ποσοστό και αυτό θα οδηγεί στη δημιουργία ενός ειδώλου με

φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα έχει ένα υλικό ή όσο πιο παχύ είναι τόσο πιο σκοτεινό θα είναι το είδωλό του στην επιφάνεια καταγραφής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια οδηγούν σε πολύ σκοτεινές περιοχές, ενώ οι ενώσεις με υδρογόνο και άνθρακα είναι υλικά τα οποία σκεδάζουν ελάχιστα. Ακόμη, όσο πιο παχύ είναι ένα υλικό, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό, τόσο πιο σκοτεινό θα είναι το είδωλο του υλικού στην εικόνα που καταγράφεται.

Γενικά η τεχνική TEM έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για τη μελέτη πολλών συστημάτων εξαιτίας της μοναδικής διακριτικής ικανότητας που μπορεί να πετύχει. Ιδιαίτερα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας η προσφορά της τεχνικής αυτής είναι σημαντικότερη καθώς δίνει τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται σε νανοκλίμακα. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο παραπάνω χαρακτηρισμός τα υλικά τα οποία πρόκειται να μελετηθούν, συνήθως εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες οι οποίες σκεδάζουν ελάχιστα τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση γίνεται χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα των υλικών που μελετώνται και οδηγεί στην ομοιογενή διασπορά των νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στο μικροσκόπιο και καταγράφεται, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω, η μορφολογία των νανοσωματιδίων.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι με κατάλληλες διατάξεις, στις οποίες καταγράφονται τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και όχι η δέσμη ηλεκτρονίων που διέρχεται, είναι δυνατή η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων. Αναλυτικότερα, το διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον κάθε στοιχείου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποιοτική ανάλυση των στοιχείων που υπάρχουν σε κάθε δείγμα. Μία τέτοια τεχνική ανάλυσης, που συνήθως συνοδεύει τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διαπερατότητας είναι η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων – X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX).

Η EDX τεχνική είναι ουσιαστικά μια φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στη διερεύνηση του δείγματος μέσω ηλεκτρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, αναλύοντας τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το υλικό, όταν σε αυτό προσπίπτουν φορτισμένα σωματίδια. Οι χαρακτηριστικές της δυνατότητες βασίζονται στην αρχή της μοναδικής ατομικής δομής των στοιχείων που

απαρτίζουν το προς μελέτη υλικό – δείγμα, επιτρέποντας στις ακτίνες Χ που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο, να ανιχνεύονται. Για την εκπομπή των ακτίνων Χ, υψηλής ενέργειας δέσμη φορτισμένων σωματιδίων, συνήθως ηλεκτρονίων ή πρωτονίων, συγκεντρώνεται στο υπόστρωμα που μελετάται. Στη συνέχεια, ένα άτομο του δείγματος, το οποίο βρίσκεται στη βασική του ενεργειακή κατάσταση, διεγείρεται και εσωτερικά ηλεκτρόνια του πηγαίνουν σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, δημιουργώντας ταυτόχρονα ηλεκτρονιακές οπές. Τότε, ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο, καλύπτει το κενό και η διαφορά της ενέργειας μεταξύ τους, αποδεσμεύεται με τη μορφή ακτίνας Χ. Η ενέργεια των ακτίνων Χ που εκλύεται μετράται με φασματόμετρο διασποράς ενέργειας. Δεδομένου ότι η ενέργεια αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο, η στοιχειακή ανάλυση του προς μελέτη υλικού είναι εφικτή.

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διαπερατότητας, αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό του αποφλοιωμένου γραφενίου, των νανοσωματιδίων θειούχου καδμίου, των νανοδιαμαντιών, των κβαντικών τελειών άνθρακα, νανოსωλήνων άνθρακα και των υβριδικών αυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Υλικά και αντιδραστήρια

Ο γραφίτης (Graphite flakes, 75+ mesh, >75%, batch n^ο : 13802EH, Aldrich), τα νανοδιαμάντια (<10 nm TEM, 95% trace metals basis, batch n^ο: 636444-1G, Aldrich), οι πολυφλοιοκοί νανοσωλήνες άνθρακα (95% MWCNTs, διάμετρος 8-15 nm, μήκος ~500 nm, Nanostructured & Amorphous Materials Inc), οι διαλύτες, τα μονομερή και όλα τα αντιδραστήρια (Aldrich) που αναφέρονται πιο κάτω, χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό και επεξεργασία. Στα πειράματα όπου χρησιμοποιούνται πρωτεΐνες, χρησιμοποιήθηκαν αλβουμίνη βόειου ορού και λυσοζύμη από λεύκωμα αυγών όρνιθας που αποκτήθηκαν από την εταιρία χημικών Aldrich. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν έχουν συντεθεί με γνωστές μεθόδους παρασκευής και τα χαρακτηριστικά τους και ο τρόπος σύνθεσης τους φαίνεται αναλυτικά στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Συγκεντρωτικός πίνακας με τα χαρακτηριστικά των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν.

Συντομογραφία πολυμερούς ²²⁴⁻²³²	M _w ^α	M _w /M _n ^β	Σύσταση ^γ	Μέθοδος πολυμερισμού
PI- <i>b</i> -PAA	42500	1,16	10 wt% PI	Ανιοντικός
qP2VP	102000 ^δ	1,05 ^ε	-	Ανιοντικός
PNIPAM	3800	1,12	-	RAFT
PEO	43300	1,06	-	Ανιοντικός
PnBA- <i>b</i> -PNIPAM	10700	1,19	38wt% PnBA	RAFT
P2VP	30000	1,2	-	Ανιοντικός
PS- <i>b</i> -PEO	31900	1,02	48wt% PS	Ανιοντικός
PS- <i>b</i> -P2VP	115000	1,02	44wt% PS	Ανιοντικός
PMAA	15000 ^δ	1,10 ^ε	-	Ανιοντικός

^α Το μοριακό βάρος μετρήθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

^β Ο δείκτης πολυδιασποράς μετρήθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

^γ Η σύσταση προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (¹H-NMR, 300 MHz) σε CDCl₃.

^δ Υπολογίστηκαν μετά από τις χημικές τροποποιήσεις (τεταρταγοποίηση στην περίπτωση του qP2VP και υδρόλυση στο PMAA).

^ε Ο δείκτης πολυδιασποράς για τα πρόδρομα P2VP και PtBMA υπολογίστηκε πριν από τις χημικές τροποποιήσεις (τεταρταγοποίηση και υδρόλυση αντίστοιχα).

3.2 Αποφλοιώση γραφίτη και παραγωγή γραφενίου σε οργανικούς διαλύτες

50 mg γραφίτη προστέθηκαν σε 100 mL του εκάστοτε διαλύτη. Χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες όρθο-διχλωροβενζόλιο (*o*-DCB) και *N*-μέθυλο-πυρολιδόνη (NMP). Σε κάθε διαλύτη τα δείγματα έμειναν σε ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα για τέσσερα διαφορετικά χρονικά διαστήματα (5, 15, 30, 60 min), ρυθμίζοντας τη συσκευή υπερήχων είτε στα 20, είτε στα 40 Watt. Το προϊόν μετά τους υπερήχους φυγοκεντρήθηκε στις 2500 rpm για 15 min, και συλλέχθηκε το υπερκείμενο αιώρημα. Σε όποιες μεθόδους χαρακτηρισμού απαιτήθηκε, τα αιωρήματα διηθήθηκαν μέσω νάιλον μεμβράνης (διάμετρος πόρων: 0,22 μm), συλλέχθηκε η διηθημένη μάζα και ξηράθηκε σε φούρνο υπό κενό (70 °C) για 16 ώρες.

3.3 Παρασκευή υβριδικών υλικών αποτελούμενων από γραφένιο και το συμπολυμερές πολυ(ισοπρένιο-*b*-ακρυλικό οξύ) (PI-*b*-PAA) [Gr/PIPAA]

1 mL διαλύματος του αμφίφιλου συμπολυμερούς PI-*b*-PAA συγκέντρωσης 2 mg mL⁻¹ σε NMP, προστέθηκε σε αιώρημα γραφενίου συγκέντρωσης 24,4 μg mL⁻¹ σε 2 mL NMP, και έμειναν υπό ασθενή ανάδευση για 16 ώρες.

3.4 Σταθεροποίηση νανοσωματιδίων θειούχου καδμίου (CdS) στο υβριδικό υλικό Gr/PIPAA [Gr/PIPAA•CdS]

3.4.1 Σύνθεση του χημειοκινητικού υλικού Gr/PIPAA•CdS

2 mL υδατικού διαλύματος υπερχλωρικού καδμίου (CdCl_2O_4) συγκέντρωσης $5,6 \text{ mg mL}^{-1}$ προστέθηκαν σε 3 mL αιωρήματος Gr/PIPAA σε NMP και έμειναν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες. Στη συνέχεια, 2 mL υδατικού διαλύματος θειούχου νατρίου (Na_2S) συγκέντρωσης $6,4 \text{ mg mL}^{-1}$ προστέθηκαν στο μίγμα και αναδεύθηκαν για μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου.

Παρόμοια, για τη σύγκριση και ανάλυση των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκε δείγμα αναφοράς απουσία γραφενίου, ως εξής: 2 mL υδατικού διαλύματος CdCl_2O_4 συγκέντρωσης $5,6 \text{ mg mL}^{-1}$ προστέθηκαν σε 1 mL διαλύματος PI-*b*-PAA συγκέντρωσης 2 mg mL^{-1} σε NMP και έμειναν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες. Ακολούθως, 2 mL υδατικού διαλύματος θειούχου νατρίου (Na_2S) συγκέντρωσης $6,4 \text{ mg mL}^{-1}$ προστέθηκαν στο μίγμα και αναδεύθηκαν για μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου.

3.4.2 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιήθηκε σε δοχείο από Pyrex όγκου 8 mL σφραγισμένο με λαστιχένιο πώμα σε θερμοκρασία δωματίου υπό συνεχή ροή αζώτου. Το δοχείο από Pyrex τοποθετήθηκε μέσα σε δοχείο που περιείχε νιτρώδες νάτριο συγκέντρωσης 1M που ανανεωνόταν τακτικά και είχε τον ρόλο του φίλτρου UV, κάνοντας έτσι σίγουρο ότι η ακτινοβολία που έφτανε στο δείγμα, ανήκε στην περιοχή του ορατού καθώς και ότι η θερμοκρασία του θα ήταν σχετικά σταθερή. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xenon ισχύος 500 W, που τοποθετήθηκε 20 cm μακριά από το δείγμα. Το δείγμα Gr/PIPAA•CdS χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως φωτοκαταλύτης, εισάγοντας 1,5 mL αιωρήματος συγκέντρωσης $5,57 \text{ mg mL}^{-1}$ σε 2 mL υδατικού διαλύματος 4-νιτροανιλίνης (4-NA) συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} και 2 mg φορμικού αμμωνίου (HCOONH_3) που είχε το ρόλο του θυσιαζόμενου αντιδραστήριου (sacrificial agent). Πριν την ακτινοβολήση, το μίγμα απαερώθηκε για 30 min υπό ροή αζώτου, έτσι ώστε να απομακρυνθεί τυχόν

διαλυμένο οξυγόνο. Κατά την ακτινοβολήση και ανά τακτά χρονικά διαστήματα, περίπου 3 mL του δείγματος φυγοκεντρούνταν (στις 4200 rpm για 5 min) και το υπερκείμενο αναλυόταν με φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis. Η συγκέντρωση της 4-NA υπολογιζόταν από τις αλλαγές που καταγράφονταν στην ταινία απορρόφησης στα 380 nm.

Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της Ροδαμίνης Β (RhB) πραγματοποιήθηκε στην ίδια διάταξη που περιγράφεται παραπάνω. 13 mg του φωτοκαταλύτη Gr/PIPAA•CdS ($3,85 \mu\text{mol mg}^{-1}$) προστέθηκαν σε 2,5 mL υδατικού διαλύματος RhB συγκέντρωσης 10^{-5} M και το μίγμα έμεινε 18 ώρες υπό ανάδευση έτσι ώστε να ισορροπήσει η προσρόφηση – εκρόφηση της χρωστικής RhB στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Σε αντίθεση με το πείραμα της παραγωγής H_2 που περιγράφεται πιο πάνω, το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε υπό συνεχή ροή ατμοσφαιρικού αέρα. Παρομοίως με τη πειραματική διαδικασία της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 , ανά τακτά χρονικά διαστήματα 3 mL του μίγματος φυγοκεντρούνταν (4200 rpm για 5 min) και το υπερκείμενο αναλυόταν με φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis. Η συγκέντρωση της RhB προσδιοριζόταν από τις αλλαγές που παρατηρήθηκαν στην ταινία απορρόφησης της στα 555 nm.

3.5 Ταυτόχρονη αποφλοιώση γραφίτη και τροποποίηση γραφενίου με χρήση ριζικού πολυμερισμού σε ήπιες συνθήκες

Σύνθεση του υβριδικού υλικού Graphene-PS: 150 mg γραφίτη, 50 mg αζοδισισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) και 25 gr στυρενίου προστέθηκαν σε 50 mL τολουολίου σε σφαιρική φιάλη. Η φιάλη σφραγίστηκε με λαστιχένιο πώμα και απαερώθηκε για 30 min με N_2 . Ακολούθως το μίγμα έμεινε σε λουτρό υπερήχων στους 60°C για 3 h. Στη συνέχεια, έμεινε για 2 μέρες σε ελαιόλουτρο στους 70°C . Έπειτα το μίγμα διηθήθηκε με πορώδες φίλτρο από PTFE (μέγεθος πόρων: $0,22 \mu\text{m}$) και ξεπλύθηκε αρκετές φορές με τολουόλιο. Το υλικό μετά τη διήθηση επαναδιαλύθηκε σε τετραϋδροφουράνιο (THF), και φυγοκεντρήθηκε στις 2500 rpm για 15 min.

Σύνθεση του υβριδικού υλικού Graphene-PVBC: 60 mg γραφίτη, 20 mg AIBN και 10 gr βινυλο-βενζυλοχρωρίδιο (VBC) προστέθηκαν σε 20 mL τολουολίου

σε σφαιρική φιάλη. Αντίστοιχα η φιάλη σφραγίστηκε με λαστιχένιο πώμα και απαερώθηκε για 30 min με N_2 . Στη συνέχεια, έμεινε για 3 h σε λουτρό υπερήχων σε θερμοκρασία 60 °C και ακολούθως για 2 μέρες στους 70 °C. Η διαδικασία καθαρισμού ήταν πανομοιότυπη με την αντίστοιχη για το Graphene-PS. Το υλικό που έμεινε στο φίλτρο μετά την διήθηση επαναδιαλύθηκε σε THF και φυγοκεντρήθηκε στις 2500 rpm για 15 min.

Σύνθεση του υβριδικού υλικού Graphene-PVBTMAC: 30 mg γραφίτη, 50 AIBN και 1 gr βινυλο-βενζυλο-τριμεθυλο αμμωνιακό χλωρίδιο (VBTMAC) προστέθηκαν σε 10 mL NMP σε σφαιρική φιάλη. Αντίστοιχα με τα προαναφερθέντα το μίγμα απαερώθηκε με N_2 για 30 min, στη συνέχεια έμεινε για 30 min στους 60 °C σε λουτρό υπερήχων και έπειτα στους 70 °C για 2 μέρες. Η διαδικασία καθαρισμού παρέμεινε ίδια με την αντίστοιχη που εφαρμόστηκε για τα δύο προαναφερθέντα υλικά. Η μάζα που έμεινε στο φίλτρο μετά τη διήθηση επαναδιαλύθηκε σε αποσταγμένο νερό και φυγοκεντρήθηκε στις 2500 rpm για 15 min.

Για την εκτίμηση των τιμών της διαλυτότητας του κάθε υλικού, ένα δείγμα από κάθε αιώρημα (Graphene-PS, Graphene-PVBC, Graphene-PVBTMAC) συμπυκνώθηκε κάτω από ροή N_2 και φυγοκεντρήθηκε στις 2.500 rpm για 15 min. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε το υπερκείμενο και 2 mL από αυτό διηθήθηκαν με πορώδες φίλτρο από PTFE (μέγεθος πόρων: 0,22 μm) και η μάζα που έμεινε στο φίλτρο ξεπλύθηκε αρκετές φορές με THF. Ακολούθως το υλικό έμεινε για 16 h σε φούρνο κενού στους 100 °C, ώστε να εξασφαλιστεί ότι απομακρύνθηκε και η παραμικρή ποσότητα διαλύτη για την διασφάλιση της ακρίβειας των υπολογισμών. Μετά την ξήρανση, η μάζα και κατ' επέκταση η συγκέντρωση των αιωρημάτων κάθε υλικού υπολογίστηκαν μετά από ζυγίσεις. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές ώστε να υπολογιστεί ο μέσος όρος των τιμών.

3.6 Παρασκευή χιμαιρικών υλικών με βάση νανοδιαμάντια, πολυμερή και πρωτεΐνη

3.6.1 Παρασκευή αιωρημάτων νανοδιαμαντιών/πολυμερών (ND/pol)

Η παρασκευή των αιωρημάτων νανοδιαμαντιών (ND) πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 5 mg νανοδιαμαντιών σε 5 mL του εκάστοτε εξεταζόμενου διαλύτη [νερό, μεθανόλη (MeOH), χλωροφόρμιο (CHCl₃) και THF] και χρήση λουτρού υπερήχων για 5-30 sec. Για την παρασκευή των αιωρημάτων ND/pol, αρχικά 25 mg πολυμερούς προστέθηκαν σε 5 mL διαλύτη και έμεινε σε ηρεμία για 16 h. Στη συνέχεια, 5 mg ND προστέθηκαν και το μίγμα έμεινε σε λουτρό υπερήχων για 5-30 sec. Όλα τα διαφορετικά δείγματα που δημιουργήθηκαν αναφέρονται αναλυτικά στον πίνακα 3.2. Τα δείγματα έμειναν σε ηρεμία για 16 h ώστε να φτάσουν σε ισορροπία. Για τα πειράματα της αλλαγής αλατότητας το αιώρημα ND/qP2VP αραιώθηκε έτσι ώστε η συγκέντρωση του πολυμερούς να φτάσει 0,1 mg mL⁻¹. Σε κάθε δείγμα έγιναν 3 προσθήκες 100, 500 και 1000 μL από διάλυμα NaCl (1M).

Πίνακας 3.2 Δείγματα νανοδιαμαντιών/πολυμερών

Συντομογραφία δείγματος	Πολυμερές	Διαλύτης
NDs	-	H ₂ O
NDs/qP2VP	Τεταρτοταγής Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)	H ₂ O
NDs	-	MeOH
NDs/PNIPAM	Πολυ(N-ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)	MeOH
NDs	-	THF
NDs/PNIPAM	Πολυ(N-ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)	THF

Συνέχεια του πίνακα στην επόμενη σελίδα.

Συντομογραφία δείγματος	Πολυμερές	Διαλύτης
NDs/qP2VP	Τεταρτοταγής Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)	CHCl ₃
NDs/PNIPAM	Πολυ(N-ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)	CHCl ₃
NDs/PS-qP2VP	Πολυστυρένιο -b- Τεταρτοταγής Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)	CHCl ₃
NDs/PNIPAM	Πολυ(N-ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)	H ₂ O
NDs/PEO	Πολυαιθυλενοξείδιο	H ₂ O
NDs/PEO	Πολυαιθυλενοξείδιο	MeOH
NDs/PS-qP2VP	Πολυστυρένιο -b- Τεταρτοταγής Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)	THF
NDs/ PnBA-b-PNIPAM	Πολυ(η-ακρυλικός βουτυλεστέρας) -b- Πολυ(N-ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)	THF
NDs/PMAA	Πολυμεθακρυλικό οξύ	THF
NDs/qP2VP	Τεταρτοταγής Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)	THF
NDs/PEO	Πολυαιθυλενοξείδιο	THF
NDs/PS-PEO	Πολυστυρένιο -b- Πολυαιθυλενοξείδιο	THF
NDs	-	CHCl ₃
NDs/PEO	Πολυαιθυλενοξείδιο	CHCl ₃
NDs/ PnBA-b-PNIPAM	Πολυ(η-ακρυλικός βουτυλεστέρας) -b- Πολυ(N-ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)	CHCl ₃
NDs/PS-PEO	Πολυστυρένιο -b- Πολυαιθυλενοξείδιο	CHCl ₃

3.6.2 Συμπλοκοποίηση αλβουμίνης με το υβριδικό υλικό ND/qP2VP

Αρχικά 20 mg ND προστέθηκαν σε 20 mL υδατικού διαλύματος qP2VP συγκέντρωσης 5 mg mL⁻¹ και έμειναν σε λουτρό υπερήχων για 30 sec. Στη συνέχεια, το δείγμα φυγοκεντρήθηκε στις 2500 rpm για 10 min, όπου το κατώτερο 1/3 του όγκου του υπερκείμενου χρησιμοποιήθηκε για τις προσθήκες της αλβουμίνης. Τέσσερις διαφορετικές ποσότητες αλβουμίνης βόειου ορού (BSA) από μητρικό διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg mL⁻¹, προστέθηκαν σε ND/qP2VP δείγματα έτσι ώστε η συγκέντρωση της BSA να ρυθμιστεί στα 0,17, 0,42, 0,83 και 1,67 mg mL⁻¹ αντίστοιχα.

3.7 Σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα και σύνδεση τους με νανοσωλήνες άνθρακα

Σύνθεση των κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDs): 1,16 gr μαλεικού οξέος (1 mmol) και 1,6 gr 1,4-βουτανοδιαμίνης (2 mmol) διαλύθηκαν σε 3 mL αποσταγμένου νερού και το μίγμα εισάχθηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από Teflon και θερμάνθηκε στους 250 °C για 3 h. Το μίγμα έμεινε στο φούρνο για 16 h έτσι ώστε να ψυχθεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως, η κίτρινη – καφέ σκόνη επαναδιαλύθηκε σε αποσταγμένο H₂O και έμεινε σε ηρεμία για 16 h. Το υπερκείμενο συλλέχθηκε, ενώ το ίζημα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Στη συνέχεια, το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε αιθανόλη, φυγοκεντρήθηκε για 5 min στις 4000 rpm και το υπερκείμενο διηθήθηκε με πορώδη μεμβράνη από PTFE (μέγεθος πόρων: 0,1 μm) και ξεπλύθηκε με αποσταγμένο H₂O. Το σκούρο κίτρινο διήθημα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα και ξηράθηκε στους 130 °C για 4 h όπου και έμεινε κίτρινη – καφέ σκόνη.

Προκατεργασία πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) (οξειδωση): 50 mg πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) διασπάρθηκαν σε 25 mL ατμίζοντος θειικού οξέος (20% SO₃) και το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση σε ατμόσφαιρα N₂ για 18 h. Ακολούθως, 25 mL μίγματος ατμίζοντος θειικού οξέος και νιτρικού οξέος (1:1 κατ' όγκο) εισάχθηκαν στάγδην στο μίγμα με τους MWCNTs που ήταν υπό ανάδευση σε παγόλουτρο ώστε να αποφευχθεί η άνοδος της θερμοκρασίας του

αιωρήματος. Στη συνέχεια, το αιώρημα των MWCNTs θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 65 °C για 2 h. Αφού ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, το εξαιρετικά όξινο αιώρημα, αραιώθηκε προσεκτικά με 150 mL H₂O και έπειτα διηθήθηκε με φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων: 0,1 μm). Οι οξειδωμένοι MWCNTs (oxMWCNTs) που έμειναν στο φίλτρο, ξεπλύθηκαν με μεγάλη ποσότητα αποσταγμένου H₂O, MeOH και CH₂Cl₂ ώστε να απομακρυνθούν τα όποια όξινα υπολείμματα, ώσπου το pH του διηθήματος να γίνει ουδέτερο.

Σύνθεση του υβριδικού υλικού oxMWCNTs – CQDs: 20 mg oxMWCNTs διασπάρθηκαν σε 30 mL SOCl₂ και θερμάνθηκε για 16 h σε επαναροή. Έπειτα, εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα και η μάζα που έμεινε μετά την εξάτμιση επαναδιαλύθηκε σε THF. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια SOCl₂. Ακολούθως, προστέθηκαν 100 mg CQDs και 100 mL ξηρού διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF) και το μίγμα έμεινε για 5 μέρες στους 85 °C. Το προϊόν της αντίδρασης διηθήθηκε με φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων: 0,1 μm) και η μάζα που έμεινε στο φίλτρο ξεπλύθηκε αρκετές φορές με DMF, H₂O και MeOH ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια των CQDs.

3.8 Παρασκευή χιμαιρικών υλικών αποτελούμενων από κβαντικές τελείες άνθρακα, πολυ[(σουλφαμικό-καρβοξυλικό)νάτριο-ισοπρένιο]-*b*-πολυ (αιθυλενοξείδιο) και πρωτεΐνη [CQDs/Pol•BSA]

Παρασκευή υβριδικού CQDs – CSS-IEO-3: Υδατικό αιώρημα CQDs συγκέντρωσης 1 mg mL⁻¹ επεξεργάστηκε με ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα για 10 min με την ισχύ ρυθμισμένη στο 20% της μέγιστης ισχύος του οργάνου (δηλ. 40 W). Στη συνέχεια, φυγοκεντρήθηκε στις 4000 rpm για 15 min και διηθήθηκε με φίλτρο PTFE (μέγεθος πόρων: 0,1 μm). Ακολούθως στο διήθημα προστέθηκε μικρή ποσότητα διαλύματος HCl ώστε το pH να φτάσει την τιμή 4, και αραιώθηκε κατάλληλα ώστε η συγκέντρωση του να ρυθμιστεί στα 0,125 mg mL⁻¹. Έπειτα 1 mL του υδατικού αιωρήματος CQDs αναμίχθηκε με 42, 125 και 375 μL υδατικού διαλύματος CSS-IEO-3 αντίστοιχα, συγκέντρωσης 1 mg mL⁻¹ και τα μίγματα έμειναν σε ηρεμία για 16 h. Στον πίνακα 3.3 παρατίθενται τα διαφορετικά δείγματα όπως δημιουργήθηκαν από

τις αναμίξεις. Για τις μετρήσεις αλατότητας έγιναν 3 προσθήκες στα δείγματα CQDs/Pol 1 και CQDs/Pol 3, 100, 500 και 1000 μL από διάλυμα NaCl (1M).

Παρασκευή χιμαιρικού υλικού βασισμένου στο CQDs/Pol και πρωτεΐνες: Αρχικά 0,78 mL υδατικού αιωρήματος CQDs (1 mg mL^{-1} , pH = 4) αναμίχθηκαν με 0,23 mL υδατικού διαλύματος CSS-IEO-3 (1 mg mL^{-1}) και το μίγμα έμεινε σε ηρεμία για 16 h. Τα δείγματα στη συνέχεια αραιώθηκαν με 4 mL διαλύματος BSA ή λυσοζύμης σε αλατούχο φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 1 mg mL^{-1} .

Πίνακας 3.3 Υβριδικά υλικά CQDs/Pol.

Δείγμα	Ποσότητα CQDs (mg)	Ποσότητα CSS-IEO-3	Αναλογία κατά βάρος
CQDs/Pol 1	0,125	0,0416	3/1
CQDs/Pol 2	0,125	0,125	1/1
CQDs/Pol 3	0,125	0,375	1/3

3.9 Οργανολογία και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Η κατεργασία υπερήχων πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή Bandelin Sonoplus Ultrasonic Homogenizer HD 3200, εξοπλισμένη με μία ακίδα ευρείας κεφαλής (VS70T), λειτουργώντας στο 10% και 20% της μέγιστης ισχύος (200 Watt). Οι φυγοκεντρήσεις έγιναν με χρήση της φυγόκεντρου Eppendorf 5702 στις 2500 στροφές ανά λεπτό.

Τα φάσματα UV-Vis-IR καταγράφηκαν σε ένα Perkin–Elmer (Lambda 19) UV-Vis-NIR φασματοφωτόμετρο. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό της διαλυτότητας έχει ως εξής: ποσότητα 5 mL αιωρήματος γραφενίου μετά από 60 λεπτά κατεργασίας υπερήχων για κάθε διαλύτη, χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή της απορρόφησης στα 660 nm. Ο υπόλοιπος όγκος διηθήθηκε μέσω νάιλον μεμβράνης (διάμετρος πόρου: 0,2 μm) και έπειτα η διηθημένη μάζα συλλέχθηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο υπό κενό (70°C) για 16 ώρες. Στη συνέχεια ζυγίστηκε προσεκτικά και υπολογίστηκε η συγκέντρωση του αποφλοιωμένου γραφενίου σε κάθε διαλύτη

(NMP και *o*-DCB). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε 5 φορές εκτιμώντας τη συγκέντρωση του αποφλοιωμένου με ένα σφάλμα 5% κατά τη ζύγιση. Έπειτα η αρχική ποσότητα του αιωρήματος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση, αραιώθηκε σε 10, 20 και 40 mL, μετρώντας κάθε φορά την απορρόφηση στα 660 nm.

Οι μετρήσεις σκέδασης Raman πραγματοποιήθηκαν με γεωμετρία οπισθοσκέδασης χρησιμοποιώντας το όργανο RENISHAW inVia Raman εξοπλισμένο με μικροσκόπιο Leica και κάμερα CCD σε θερμοκρασία δωματίου. Φράγμα 2400 γραμμών ανά mm χρησιμοποιήθηκε για όλες τις μετρήσεις, παρέχοντας φασματική ανάλυση 1 cm^{-1} . Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε λέιζερ Ar^+ ($\lambda = 514\text{ nm}$). Οι μετρήσεις έγιναν μετά από 60 s έκθεσης με 2 – 5 επαναλήψεις. Το ίχνος του λέιζερ εστιάστηκε στην επιφάνεια του δείγματος με αντικειμενικό φακό μεγάλης απόστασης 50x. Τα φάσματα καταγράφηκαν από διάφορα σημεία στην επιφάνεια του δείγματος με CCD κάμερα ψυχόμενη με Peltier. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G προσδιορίστηκε μετρώντας τις αντίστοιχες εντάσεις των κορυφών μετά από τις όποιες διορθώσεις της baseline. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με τα προγράμματα Renishaw Wire, OPUS και Origin.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (attenuated total reflectance – ATR) στο φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier Equinox 55 της εταιρίας Bruker Optics, εξοπλισμένο με διαμάντι απλής ανάκλασης (DuraSamp1IR II, SensIR Technologies). Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης ή πούδρας, ενώ κάθε φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο 64 μετρήσεων στη περιοχή $550\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ με ανάλυση 4 cm^{-1} .

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο ALV/CGS-3 Compact Goniometer System (ALV GmbH, Germany), εξοπλισμένο με λέιζερ JDS Uniphase 22mW He–Ne, που λειτουργεί στα 632,8 nm, συνδεδεμένο με έναν ψηφιακό συσχετιστή 288 καναλιών ALV-5000/EPP multi-tau και μία ηλεκτρονική μονάδα ALV/LSE-5003 για έλεγχο της σταδιακής κίνησης του γωνιομέτρου και έλεγχο του διακόπτη ακραίας θέσης. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης μετρήθηκαν στις 90° . Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης

καταγράφηκαν δέκα φορές και αναλύθηκαν με τη μέθοδο αθροισμάτων και τον αλγόριθμο CONTIN, η οποία παρέχει τις κατανομές για την φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα με χρήση αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη βοήθεια της σχέσης Stokes – Einstein.

Οι μετρήσεις ζ-δυναμικού πραγματοποιήθηκαν κάνοντας χρήση του οργάνου Zetasizer Nano ZS από τη εταιρία Malvern Instruments (UK), εξοπλισμένο με He–Ne laser (632,8 nm), χρησιμοποιώντας τεχνολογία μη-διδεισδυτικής οπισθοσκέδασης (non-invasive back scatter – NIBS). Οι τιμές ζ-δυναμικού υπολογίστηκαν από την εξίσωση Smolukowski, που σχετίζει την κινητικότητα των ιόντων με το επιφανειακό φορτίο και προκύπτουν ως μέσος όρος 50 επαναλαμβανόμενων μετρήσεων.

Οι εικόνες μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM) καταγράφηκαν σε όργανο Nanoscope IIIa Extended Multimode (Veeco, USA), σε λειτουργία tapping mode, με σταθερά ελατηρίου 40 nN m^{-1} , χαρακτηριστικές συχνότητες μεταξύ 200 και 400 kHz σε θερμοκρασία δωματίου και συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας εμπορικώς διαθέσιμα χαραγμένα υποστρώματα. Όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν μέσω AFM παρασκευάστηκαν με την τεχνική εναπόθεσης σταγόνας. Γενικά 5 mL αιωρήματος γραφενίου τοποθετήθηκαν πάνω σε προσφάτως διανοιγμένο (cleaved) πλακίδιο από μίκα διαμέτρου 10 mm και έπειτα το πλακίδιο αφέθηκε σε γωνία 60° , ώστε η σταγόνα να κυλήσει μέχρι τα άκρα του πλακιδίου. Τέλος, η ξήρανση του πλακιδίου έγινε σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM) καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας το μικροσκόπιο TEM FEI-Tecnaï G2 -F20, με διακριτική ικανότητα $2,5 \text{ \AA}$ λειτουργώντας από 80-200 KV. Η διαδικασία απεικόνισης βασίστηκε σε καταγραφή μιας απλής εικόνας σχετικά μικρής πυκνότητας ρεύματος ($\sim 15 \text{ A cm}^{-2}$), και χρόνο καταγραφής 5 s, τα οποία αντιπροσωπεύουν μια καλή καταγραφή εικόνας με αποδεκτό κλάσμα σήματος προς θόρυβο και μειώνοντας την καταστροφή του δείγματος από την ακτινοβολία. Η φασματοσκοπία ακτίνων – X ενεργειακής διασποράς (EDX) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το ίδιο μικροσκόπιο, εξοπλισμένο με ανιχνευτή ακτίνων – X υπερατμοσφαιρικού λεπτού παραθύρου.

Η χημική σύσταση των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου καθώς και των κβαντικών τελειών άνθρακα, ερευνήθηκε χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το XPS VERSAPROBE PHI 5000 της εταιρίας Physical Electronics, εξοπλισμένο με μονοχρωματική Al K α X-ray. Η ανάλυση της ενέργειας ήταν 0,7 eV. Για την αντιστάθμιση του αυξημένου φορτίου στην επιφάνεια του δείγματος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση του φορτίου με διπλή ακτίνα, παραγόμενη από πηγή ηλεκτρονίων (~1 eV) και πηγή ιόντων αργού (≤ 10 eV). Τέλος, για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων έγιναν μετρήσεις γραφίτη ως δείγμα αναφοράς.

Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με όργανο TGA Q500 V20.2 Build 27 της εταιρίας TA σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Τα φάσματα εκπομπής θεμελιώδους κατάστασης καταγράφηκαν με φασματοφθορισμόμετρο Fluorolog-3 Jobin Yvon-Spex (μοντέλο GL3-21). Τα πειράματα χρονο-αναλυτικής φασματοσκοπίας φθορισμού πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο συσχέτισης χρόνου μέτρησης απλών φωτονίων μέσω (time – correlated single photon counting - TCSPC) σε φασματοφθορισμόμετρο NanoLog (Horiba Jobin Yvon), χρησιμοποιώντας μία δίοδο λέιζερ ως πηγή διέγερσης (NanoLED, 375 nm, εύρος παλμού 100 ps) και ανιχνευτή UV TBX-PMT series (250-850 nm) από την Horiba Jobin Yvon. Οι χρόνοι ζωής φωτονίων υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος DAS6 Fluorescence-Decay Analysis Software.

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ^1H και ^{13}C (NMR) καταγράφηκαν με το όργανο Varian (300 MHz) εξοπλισμένο με το λογισμικό Vjnmr, χρησιμοποιώντας τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS) σαν εσωτερικό πρότυπο.

Η ηλεκτροχημική μελέτη πραγματοποιήθηκε σε πρότυπο κελί τριών – ηλεκτροδίων. Υαλώδης άνθρακας χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτρόδιο εργασίας και καλώδια πλατίνας σαν αντιηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς. Το τετραβουτυλοεξαφθοροφωσφορικό αμμώνιο (Bu_4NPF_6 , 98%) ανακρυσταλλώθηκε τρεις φορές σε ακετόνη και ξηράθηκε υπό κενό στους 100 °C, πριν χρησιμοποιηθεί σαν ηλεκτρολύτης. Πριν από κάθε μέτρηση το κελί απαερώθηκε με αέριο αργό για 30 sec. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν με τον

ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη EG&G Princeton Applied Research, Model 2273A, συνδεδεμένος με υπολογιστή που χρησιμοποιεί το λογισμικό PowerSuite. Το ηλεκτρόδιο εργασίας καθαρίστηκε πριν κάθε μέτρηση μέσω λείανσης με ύφασμα και χρησιμοποιώντας διαμαντόπαστες 6, 3 και 1 mm.

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων – X καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας τη γεννήτρια ακτίνων – X SuperNova-Agilent Technologies X-ray εξοπλισμένη με ανιχνευτή CCD 135 mm ATLAS και γωνιόμετρο 4-κύκλων κάπα (CuK_α high intensity X-ray micro-focus source, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), λειτουργώντας στα 50 kV και 0,8 mA. Η απόσταση δείγματος – φιλμ ορίστηκε στα 117 mm και ο χρόνος έκθεσης στα 180 sec. Τα φάσματα λήφθηκαν και επεξεργάστηκαν με τα λογισμικά CrysAlisPro και iMosFLM.

Για τις μετρήσεις SEM, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στάγδην σε ξηρά υποστρώματα πυριτίου, που είχαν προπλυθεί με ακετόνη. Μετά από 10 min. η περίσσεια διαλύτη απομακρύνθηκε προσεκτικά με διηθητικό χαρτί και τα δείγματα αφέθηκαν να ξηραθούν σε συνθήκες δωματίου. Στη συνέχεια τα δείγματα επικαλύφθηκαν με χρυσό (πάχους 18 nm). Η μορφολογία των δειγμάτων μελετήθηκε από μικροσκόπιο εκπομπής ηλεκτρονίων (EVO MA 10 SEM, Carl ZEISS) σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης δωματίου. Το μικροσκόπιο ήταν απομονωμένο θερμικά και ακουστικά. Ελήφθησαν εικόνες υψηλής ανάλυσης από διαφορετικές περιοχές με ηλεκτρονική τάση 15,01 kV και μεγέθυνση 14 – 31K x.

Η ανθρώπινη κυτταρική σειρά καρκίνου του παχέος εντέρου RKO αποκτήθηκε από την ATCC. Η καλλιέργεια πραγματοποιήθηκε σε θρεπτικό μέσο Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM) εμπλουτισμένο με 10% ορό FBS, αντιβιοτικά (πενικιλίνη, στρεπτομυκίνη) και αμινοξέα (non-essential amino-acids). Η καλλιέργεια γίνεται σε υγρό περιβάλλον, με 95% ατμοσφαιρικό αέρα και 5% CO_2 , στους 37 °C. Οι συνθήκες και τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι αποστειρωμένα και οποιοσδήποτε χειρισμός των κυττάρων πραγματοποιείται σε εστία κάθετης ροής αέρα

Για την ανίχνευση της ικανότητας κυτταρικής διείσδυσης του υπό εξέταση υλικού σε συνεστιακό μικροσκόπιο (confocal microscopy), τα κύτταρα επιστρώνονται σε καλυπτρίδες (coverslips) σε τρυβλία 24 θέσεων και

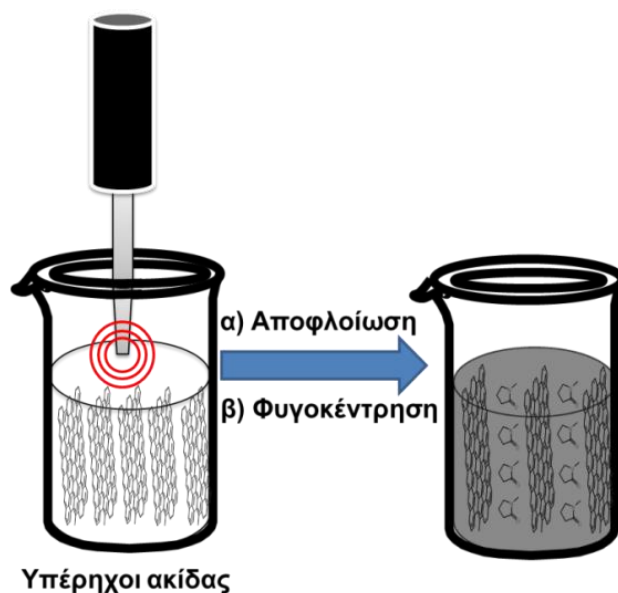
αφήνονται να μεγαλώσουν στους 37 °C για 24 ώρες τουλάχιστον, ώστε να κολλήσουν πλήρως στην επιφάνεια των καλυπτρίδων. Μετά το πέρας της αρχικής περιόδου επώασης, προστίθεται στα κύτταρα το υπό εξέταση υλικό και αφήνονται να επωαστούν για το χρονικό διάστημα που έχουμε επιλέξει (εδώ 6-8 ώρες). Ακολουθεί μονιμοποίηση των κυττάρων με διάλυμα 3% παραφορμαλδεϋδης (PFH) σε PBS pH 7,4 για 15 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Τα κύτταρα που μονιμοποιήθηκαν με PFH επωάζονται με 0,1% Triton X-100 για 10 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση, προκειμένου να γίνουν διαπερατές οι μεμβράνες και τα κύτταρα πλένονται με PBS τρεις φορές από 5 λεπτά. Ακολουθεί επώαση των κυττάρων με τη χρωστική Phalloidin (Alexa Fluor 546) σε PBS για 20 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Η χρωστική αυτή χρησιμοποιείται για χρώση του κυτταροσκελετού καθώς βάφει τα ινίδια F-ακτίνης και εκπέμπει φως κόκκινου χρώματος στα 546 nm. Τέλος οι καλυπτρίδες επικολλώνται σε αντικειμενοφόρους πλάκες με τη βοήθεια ειδικού διαλύματος (Gelvatol/DABCO), αφού ξεπλυθούν μια φορά με PBS, και τα κύτταρα παρατηρούνται σε συνεστιακό μικροσκόπιο (Leica Lasertechik). Για λήψη των φωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα LAS AF.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Παραγωγή γραφενίου με τη μέθοδο αποφλοΐωσης του γραφίτη σε υγρή φάση.²³³

Σε πρώτη φάση επιχειρήθηκε η εκτενής μελέτη των χαρακτηριστικών του αποφλοιωμένου γραφενίου ως μία από τις βασικές και καινοτόμες νανοδομές άνθρακα οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία χιμαιρικών υλικών που είναι το κύριο αντικείμενο της παρούσας διατριβής. Το γραφένιο παράγεται κατά την αποφλοΐωση του γραφίτη σε υγρή φάση με την χρήση ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα (σχήμα 4.1). Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η διερεύνηση της ποιότητας αλλά και ποσότητας των παραγόμενων αιωρημάτων γραφενίου σε μια σειρά από οργανικούς διαλύτες μεταβάλλοντας παραμέτρους όπως ο χρόνος και η ισχύς υπερήχων που εφαρμόστηκαν στο μίγμα γραφίτη - διαλύτη. Τα αποτελέσματα που παρατίθενται και συζητούνται παρακάτω αφορούν αιωρήματα γραφενίου στους διαλύτες NMP και ο-DCB. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι επιχειρήθηκε η κατεργασία γραφίτη και σε άλλους διαλύτες όπως διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), THF, 1,4-διοξάνη, DMF, και πυριδίνη, όπου ανεξαρτήτως του χρόνου και της έντασης των υπερήχων, δεν προέκυψε αποφλοιωμένο γραφένιο, όπως αρχικά φάνηκε οπτικά από το γεγονός της απουσίας χρώματος στο διαλύτη και ακολούθως από την καθίζηση του γραφίτη σε αυτούς τους διαλύτες. Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία²³⁴⁻²³⁶ η ευαισθησία του ο-DCB στους υπερήχους και στην υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται εξαιτίας αυτών, παρόλα αυτά και σε συμφωνία με άλλες μελέτες, η απειροελάχιστη ποσότητα αποσυντεθημένου ο-DCB που παράγεται ελάχιστα επηρεάζει το αποφλοιωμένο γραφένιο.



Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου που ακολουθήθηκε για την αποφλοιώση του γραφίτη μέσω υπερήχων από ομογενοποιητή υπερήχων ακίδα.

Σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος, μίγμα γραφίτη με τον εκάστοτε διαλύτη υποβλήθηκε σε υπέρηχους που παράγονται από ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα. Ο χρόνος της κατεργασίας μεταβαλλόταν από 5, 15, 30 έως και 60 min, ενώ η ισχύς ρυθμίστηκε είτε στα 20 ή στα 40 Watt. Ακολούθως έγινε φυγοκέντρωση των δειγμάτων ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα γραφίτη που δεν αποφλοιώθηκε και διήθηση για την απομάκρυνση υπολειμμάτων διαλύτη, αποσυντεθημένου διαλύτη, αλλά και μικρών θραυσμάτων άνθρακα που αποκολλήθηκαν από τα πλέγματα γραφίτη κατά την εφαρμογή υπερήχων. Η μάζα που παρέμεινε πάνω στο φίλτρο της διήθησης επαναδιαλύθηκε στο διαλύτη όπου έγινε και η αποφλοιώση (δηλ. NMP ή *o*-DCB), για να προκύψει το τελικό αιώρημα γραφενίου. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.1 στο πρώτο φιαλίδιο από τα αριστερά, ο γραφίτης είναι τελείως αδιάλυτος στο *o*-DCB, ενώ από τα πρώτα 5 λεπτά της κατεργασίας υπερήχων (δεύτερο φιαλίδιο από τα αριστερά) διακρίνεται το γκρίζο χρώμα του αιωρήματος, όπου βαθμιαία το χρώμα του αιωρήματος σκουραίνει μέχρι που γίνεται μαύρο (μετά από 60 λεπτά στους υπέρηχους, τελευταίο φιαλίδιο από τα αριστερά) αυξάνοντας τον χρόνο της κατεργασίας.

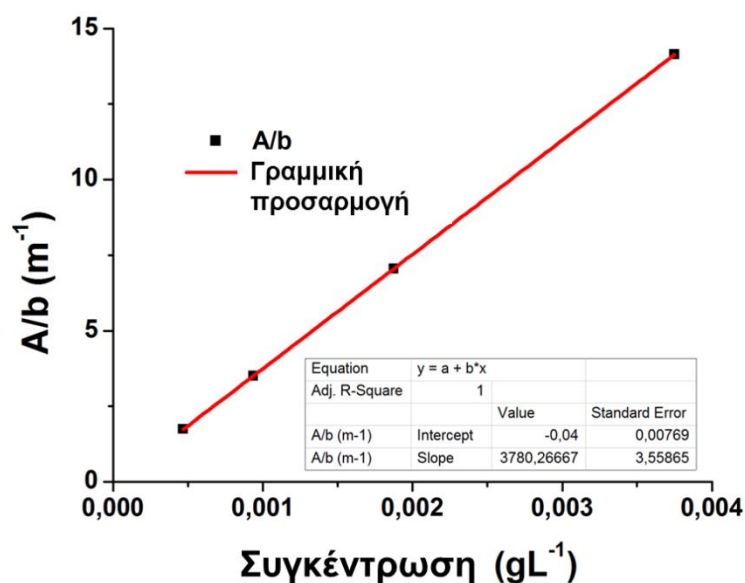


Εικόνα 4.1 Από αριστερά προς δεξιά: καθαρός γραφίτης και αποφλοιωμένο γραφένιο όπως προέκυψε μετά από 5, 15, 30 και 60 λεπτά κατεργασίας υπερήχων από ακίδα (20 Watt), σε *o*-DCB.

Στη συνέχεια, για τον υπολογισμό της διαλυτότητας των αιωρημάτων γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού-εγγύς υπερύθρου (UV-Vis-NIR). Αρχικά η μοριακή απορροφητικότητα του αποφλοιωμένου γραφενίου στα 660 nm, βρέθηκε ίση με $3780 \pm 4 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (τιμή που είναι συγκρίσιμη με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας³⁵) όπως προκύπτει από την κλίση της καμπύλης τιτλοδότησης (η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά στο πειραματικό κεφάλαιο). Η καμπύλη εμφανίζει γραμμικό χαρακτήρα (εικόνα 4.2), άρα ισχύει ο νόμος Beer – Lambert:

$$A = \epsilon b c \quad (4.1.1)$$

όπου A η απορρόφηση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, ϵ η γραμμομοριακή απορροφητικότητα, b το μήκος της οπτικής διαδρομής (1 cm) και c η συγκέντρωση των μετρούμενων αιωρημάτων.



Εικόνα 4.2 Καμπύλη τιτλοδότησης για τον υπολογισμό της μοριακής απορροφητικότητας του αποφλοιωμένου γραφενίου σε NMP.

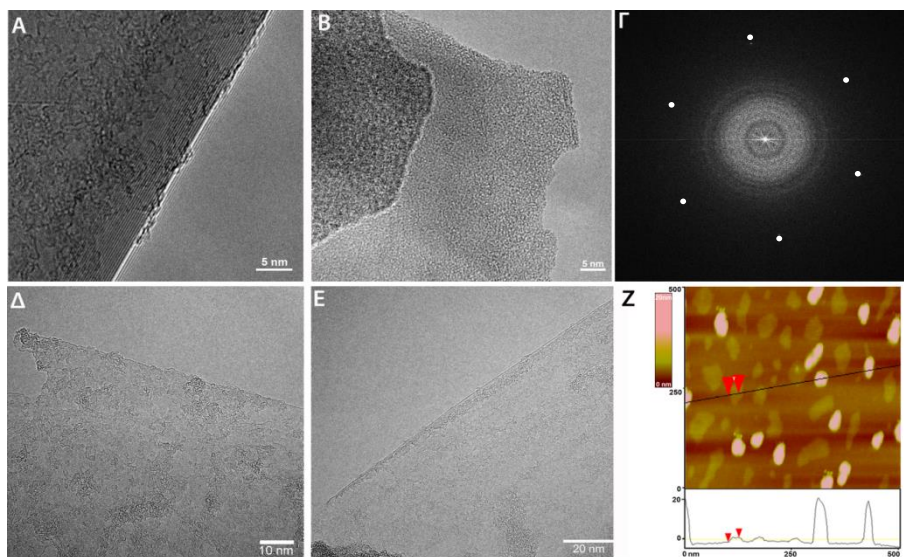
Εφαρμόζοντας λοιπόν τον νόμο Beer – Lambert υπολογίσθηκαν οι διαλυτότητες των αιωρημάτων αποφλοιωμένου γραφενίου σε NMP και ο-DCB (πίνακας 4.1). Βασισμένοι σε αυτές τις μετρήσεις, εύκολα καταλήγουμε στο αποτέλεσμα ότι η μέγιστη διαλυτότητα του γραφενίου σε ο-DCB είναι $0,43 \text{ mg mL}^{-1}$ (δείγμα EG16) μετά από 60 min υπερήχων, ενώ η αντίστοιχη σε NMP είναι $0,19 \text{ mg mL}^{-1}$ (δείγμα EG8). Όπως φαίνεται λοιπόν και στον πίνακα 4.1 η συγκέντρωση των αιωρημάτων αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου και της ισχύος της εφαρμογής υπερήχων και στους δύο διαλύτες. Επιπλέον για ίδιους χρόνους κατεργασίας με υπερήχους το ο-DCB αποδίδει ξεκάθαρα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιωρημάτων αποφλοιωμένου γραφενίου.

Πίνακας 4.1 Διαλυτότητες των αιωρημάτων αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από διαφορετική διάρκεια και ισχύ κατεργασίας υπερήχων.

Δείγμα	Διαλύτης	Διαλυτότητα (μg/ml)	Διάρκεια υπερήχων (min)	Ισχύς (W)
EG1	NMP	1,2	5	20
EG2	NMP	2,6	15	20
EG3	NMP	4,8	30	20
EG4	NMP	12,2	60	20
EG5	NMP	4,3	5	40
EG6	NMP	8,8	15	40
EG7	NMP	11,6	30	40
EG8	NMP	18,6	60	40
EG9	<i>o</i> -DCB	5,6	5	20
EG10	<i>o</i> -DCB	13,6	15	20
EG11	<i>o</i> -DCB	16,0	30	20
EG12	<i>o</i> -DCB	32,8	60	20
EG13	<i>o</i> -DCB	10,2	5	40
EG14	<i>o</i> -DCB	16,3	15	40
EG15	<i>o</i> -DCB	26,3	30	40
EG16	<i>o</i> -DCB	43,4	60	40

Ακολούθησε η μελέτη της δομής των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου με τη λήψη ψηφιακών εικόνων από μικροσκοπία ηλεκτρονιακής διέλευσης (TEM) και ατομικών δυνάμεων (AFM), ώστε να συλλεχθούν πληροφορίες όσον αφορά την ποιότητα και τις διαστάσεις του αποφλοιωμένου γραφενίου. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι τα φύλλα γραφενίου έχουν την τάση να συσσωματώνονται, να διπλώνουν και να επικαλύπτονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό «πτυχωτών» δομών γραφενίου ή ακόμα και την επαναστοίβαξή τους σε δομή γραφίτη λόγω των δυνάμεων van der Waals που εμφανίζονται μετά την ξήρανση των αιωρημάτων. Στην εικόνα 4.3 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες HR-TEM γραφίτη (εικόνα 4.3 Α) και γραφενίου όπως προέκυψε μετά από 60 min κατεργασίας με

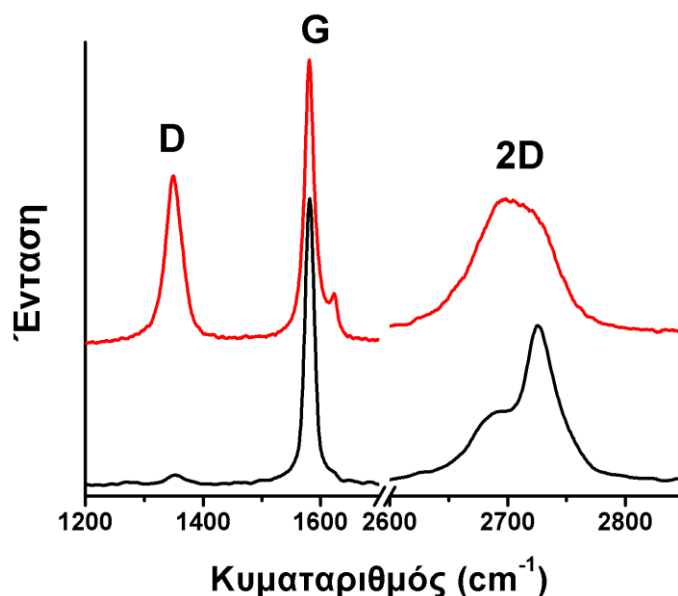
υπερήχους στα 20 W (δείγμα EG4, εικόνα 4.3 Β). Στην εικόνα διακρίνεται περιοχή ολιγοστιβαδικό γραφένιο (oligolayered graphene), απουσία γραφιτικών δομών και συσσωματωμάτων. Επίσης ήταν εφικτή και η ταυτοποίηση απλού φύλλου γραφενίου (single layer graphene), εφαρμόζοντας τη τεχνική μετασχηματισμού Fourier μετά από διάθλαση στην επιλεγμένη περιοχή (εικόνα 4.3 Γ), όπου έδειξε το χαρακτηριστικό εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα του μονού φύλλου γραφενίου. Παρόμοιες φωτογραφίες ελήφθησαν όταν εξετάστηκαν δείγματα αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από εφαρμογή υπερήχων για 30 ή 60 min σε *o*-DCB (δείγματα EG11, EG12, εικόνες 4.3 Δ, Ε). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν απόλυτα με την φωτογραφία AFM (εικόνα 4.3 Ζ), όπου και εκεί αναγνωρίστηκαν «νιφάδες» λίγων φύλλων γραφενίου. Η ανάλυση του προφίλ δείχνει φύλλα γραφενίου πάχους 2,5 nm που αντιστοιχεί σε 7-8 φύλλα γραφενίου για την περιοχή που υποδεικνύουν τα βέλη, έχοντας υπόψη ότι τα φύλλα γραφίτη απέχουν μεταξύ τους 0,335 nm. Η ανάλυση της τομής άλλων περιοχών της εικόνας δείχνει ύψη εύρους μεταξύ 1,5 και 20 nm και οριζόντιες διαστάσεις μεταξύ των 40-50 nm, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη μικρού μεγέθους ολιγοστοιβαδικού γραφενίου.



Εικόνα 4.3 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες HR-TEM Α) γραφίτη και Β) αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου μετά από 60 min. εφαρμογής υπερήχων ακίδας σε NMP και Γ) μετασχηματισμός Fourier μετά από περίθλαση στην επιλεγμένη περιοχή. Επίσης, φωτογραφίες HR-TEM αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από: Δ) 30 και Ε) 60 min κατεργασίας υπερήχων σε *o*-DCB. Ζ) Εικόνα AFM και ανάλυση της τομής αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από 60 min εφαρμογής υπερήχων ακίδας σε NMP (η διαφορά ύψους ανάμεσα στα βέλη είναι 2,5 nm).

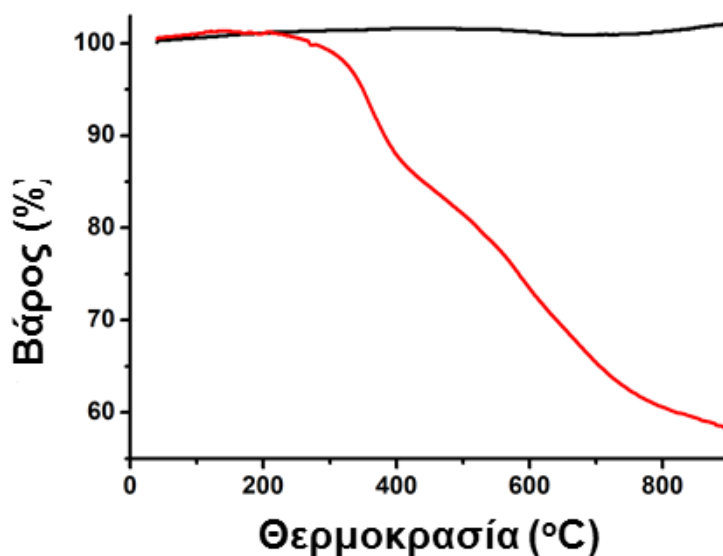
Η φασματοσκοπία Raman είναι ένα ιδανικό εργαλείο για την εκτίμηση της ποιότητας των παραγόμενων φύλλων γραφενίου.^{237, 238} Στην εικόνα 4.4 φαίνεται το φάσμα Raman του γραφίτη σε σύγκριση με αυτό του γραφενίου. Το ενδιαφέρον εντοπίζεται σε τρεις φασματικές ταινίες, τις D, G, και 2D, ενώ καθεμία από αυτές δίνει διαφορετικές πληροφορίες για τη φύση και τις ιδιότητες του γραφενίου. Η ταινία G, που είναι και πιο έντονη αντιστοιχεί σε δονήσεις του δικτύου sp^2 των ατόμων άνθρακα που συνθέτουν το πλέγμα του γραφενίου. Η συχνότητα που εμφανίζεται είναι αμετάβλητη σε σχέση με το φάσμα του γραφίτη (1582 cm^{-1}), γεγονός που δείχνει απουσία νόθευσης (τύπου p ή n).²³⁹ Παράλληλα, υπογραμμίζεται η έλλειψη υπολογίσιμων ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του δικτύου sp^2 και των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν και του γραφίτη. Με άλλα λόγια η μέθοδος αποφλοιώσης που χρησιμοποιήθηκε είναι μία φυσική διαδικασία, που λαμβάνει χώρα χωρίς να παρεμβάλλονται ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις από του διαλύτες (NMP και o-DCB). Στη συνέχεια, αναλύοντας την 2D ταινία, της οποίας η θέση και το σχήμα της είναι χαρακτηριστικά του αποφλοιωμένου γραφενίου, παρατηρείται σε αυτή ασυμμετρία, που αποτελεί ένδειξη ύπαρξης ολιγοστιβαδικού γραφενίου (2-5 φύλλα). Αντίθετα, η ύπαρξη μονού φύλλου γραφενίου, θα είχε ως αντίκτυπο την εμφάνιση απολύτως συμμετρικής 2D ταινίας. Επίσης, εμφανής είναι η μετατόπιση της 2D ταινίας προς μικρότερους κυματαριθμούς και ο εντοπισμός της στους 2699 cm^{-1} , όταν η αντίστοιχη 2D ταινία του γραφίτη εμφανίζεται στους 2726 cm^{-1} . Όσον αφορά το λόγο εντάσεων των ταινιών 2D/G, παραμένει αμετάβλητος με τιμή 0,55 περίπου και στα δύο φάσματα, γεγονός που επιβεβαιώνει την άποψη ότι οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις που πιθανώς αναπτύχθηκαν μεταξύ του γραφίτη και των διαλυτών ήταν μηδαμινές, αποκλείοντας έτσι την πιθανότητα νόθευσης με τη μορφή ηλεκτρονίων ή οπών.²⁴⁰ Για παράδειγμα, στην περίπτωση που τα NMP ή o-DCB λειτουργούσαν σαν δότες ηλεκτρονίων στο γραφένιο, θα έπρεπε να παρατηρηθεί η μείωση της έντασης της 2D.²³⁹ Τέλος παρατηρείται η εμφάνιση της D ταινίας στο φάσμα του αποφλοιωμένου γραφενίου, στους 1350 cm^{-1} , με σχετικά μεγάλη ένταση (λόγος εντάσεων D/G: 0,6), το οποίο αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα στο γραφιτικό πλέγμα.²⁴¹

Θα πρέπει να τονιστεί ότι δεν έγινε δυνατή η λήψη φάσματος Raman μονού φύλλου με τη συγκεκριμένη μέθοδο, καθώς οι διαστάσεις των «νιφάδων» γραφενίου είναι κατά πολύ μικρότερες από την περιοχή που ακτινοβολείται από τη δέσμη του λέιζερ. Έτσι τα φάσματα που λαμβάνονται προέρχονται από διαφορετικές «νιφάδες» γραφενίου που αποτελούνται από διαφορετικό αριθμό φύλλων (συνήθως 1-8). Έχοντας υπόψη ότι στη συγκεκριμένη μέθοδο αποφλοιώσης του γραφίτη με στόχο την παραγωγή γραφενίου δε χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα οργανικά αντιδραστήρια που θα είχαν ως αποτέλεσμα την χημική τροποποίηση του γραφενίου,²⁴² ο αυξημένος λόγος των εντάσεων των ταινιών D/G, υποδεικνύει σαφώς την ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα του αποφλοιωμένου γραφενίου. Αυτή η αύξηση της D ταινίας που αντιστοιχεί σε δονήσεις sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, δεν είναι απαραίτητα προερχόμενη από κενές θέσεις ατόμων άνθρακα στο πλέγμα ή στα άκρα, αλλά προέρχεται και από οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες που έχουν εισαχθεί στο γραφίτικό πλέγμα, όπως διαπιστώνεται και επιβεβαιώνεται παρακάτω, μετά από επιπρόσθετες φασματοσκοπικές και θερμικές αναλύσεις.



Εικόνα 4.4 Φάσματα Raman του γραφίτη (μαύρο) και του αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από 60 min εφαρμογής υπερήχων από ομογενοποιητή με ακίδα σε NMP (κόκκινο), $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$. Τα φάσματα είναι καθέτως μετακινημένα για λόγους ευκρίνειας.

Στην συνέχεια, μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), έδειξαν ότι ο γραφίτης είναι θερμικά σταθερός μέχρι τους 900 °C, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Αντίθετα το αποφλοιωμένο γραφένιο ξεκινά να παρουσιάζει απώλεια βάρους στους 230 °C. Πρέπει να σημειωθεί ότι πριν τις μετρήσεις τα δείγματα γραφενίου έμειναν για 30 min στους 130 °C, ώστε να απομακρυνθούν επιτυχώς τα όποια υπολείμματα διαλύτη παγιδευμένου ανάμεσα στα φύλλα γραφενίου τα οποία θα αλλοίωναν τις μετρήσεις. Σύμφωνα με την εικόνα 4.5, το θερμογράφημα του αποφλοιωμένου γραφενίου υποδεικνύει απώλεια βάρους 14% στην θερμοκρασιακή περιοχή από 230-350 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ενώ η περαιτέρω μείωση του βάρους σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην πυρόλυση του ελαττωματικού γραφίτικου πλέγματος. Σε αντίστοιχες μετρήσεις υπό ατμόσφαιρα αερίου αργού παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά από το αποφλοιωμένο γραφένιο, γεγονός που αποκλείει την περίπτωση νόθευσης του πλέγματος του γραφενίου με άτομα αζώτου (προερχόμενα από τη ροή N₂ κατά την αύξηση θερμοκρασίας). Έτσι η απώλεια βάρους κατά 14% σε θερμοκρασίες από 230-350 °C αποδίδεται σε παρουσία ομάδων που εισάχθηκαν στο πλέγμα κατά την διαδικασία αποφλοίωσης.



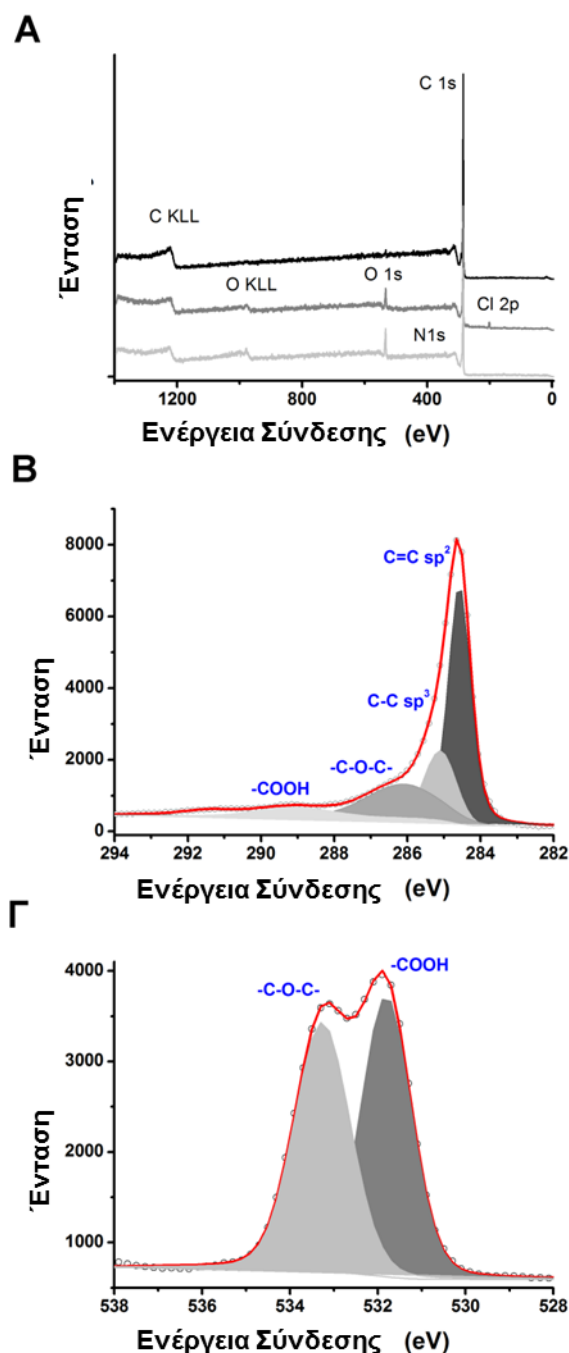
Εικόνα 4.5 Θερμογραφήματα γραφίτη (μαύρο) και αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από 60 min εφαρμογής υπερήχων από ομογενοποιητή με ακίδα σε NMP (κόκκινο).

Η φωτο-ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων – Χ (XPS) είναι μία τεχνική χαρακτηρισμού επιφανειών που έδωσε καθοριστικές πληροφορίες όσον αφορά τη φύση και το είδος των ομάδων που εισήχθησαν στα φύλλα αποφλοιωμένου γραφενίου, όπως έδειξαν και οι υπόλοιπες μέθοδοι χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Στην εικόνα 4.6α φαίνεται η ανάλυση του γραφίτη και δύο δειγμάτων αποφλοιωμένου γραφενίου σε *o*-DCB και NMP. Όσον αφορά τον γραφίτη, η κύρια κορυφή που εντοπίζεται περίπου στα 284,6 eV (C1s) αποδίδεται σε φωτο-ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από sp^2 υβριδισμένους άνθρακες.^{29, 33} Αντίθετα, όταν εξετάστηκαν τα δείγματα γραφενίου, εκτός από την κύρια κορυφή C1s, παρατηρήθηκε και μια άλλη χαμηλής έντασης που εντοπίζεται περίπου στα 530 eV και σχετίζεται με την ύπαρξη οξυγόνου στο δείγμα. Τα σχετικά στοιχειακά ατομικά ποσοστά που βρέθηκαν για τα δείγματα αποφλοιωμένου γραφενίου και του γραφίτη έχουν συγκεντρωθεί στον πίνακα 4.2. Πιο αναλυτικά, ο γραφίτης παρουσιάζει 98,2% ποσοστό σε άνθρακα, ενώ και τα δείγματα γραφενίου παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά σε άνθρακα. Τα δείγματα γραφενίου που προέκυψαν μετά από κατεργασία με υπερήχους από ομογενοποιητή με ακίδα σε *o*-DCB εμφανίζουν υψηλό ποσοστό σε οξυγόνο (δηλ. 8-11%), μαζί με ένα μικρό ποσοστό χλωρίου (1,4-2%) που πιθανότατα προέκυψε από τα υπολείμματα του διαλύτη *o*-DCB. Παρόμοια, υψηλά ποσοστά σε οξυγόνο βρέθηκαν στα αντίστοιχα δείγματα αποφλοιωμένου γραφενίου όταν χρησιμοποιήθηκε το NMP σαν διαλύτης για την αποφλοίωση. Σε αυτή την περίπτωση 1-1.5% ήταν το άζωτο που βρέθηκε να προέρχεται από την αποικοδόμηση του NMP. Μετά την ανάλυση των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού των υλικών με XPS, προέκυψαν οι εξής ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις: α) στα δείγματα γραφενίου που αποφλοιώθηκαν σε *o*-DCB η ποσότητα του οξυγόνου βρέθηκε μειωμένη, ενώ ταυτόχρονα το ποσοστό του άνθρακα αυξήθηκε όταν 1) ο χρόνος κατεργασίας υπερήχων αυξήθηκε από τα 30 στα 60 min (η ισχύς σταθερή στα 20 W), 2) η ισχύς αυξήθηκε από τα 20 στα 40 W (ο χρόνος κατεργασίας στους υπερήχους έμεινε σταθερός στα 30 min), β) στα δείγματα που αποφλοιώθηκαν σε NMP η ποσότητα του οξυγόνου (και του άνθρακα ανάλογα) φαίνεται να επηρεάζονται μόνο από την ισχύ των υπερήχων, ανεξάρτητα από το χρόνο που αυτοί εφαρμόζονται (30 ή 60 min). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα οξυγόνου είναι μεγαλύτερη στα

δείγματα γραφενίου που προέκυψαν μετά από αποφλοιώση σε NMP από ότι τα αντίστοιχα σε *o*-DCB. Εφόσον το *o*-DCB δεν περιέχει οξυγόνο στη δομή του, εύκολα συμπεραίνει κανείς ότι στα συγκεκριμένα δείγματα γραφενίου το οξυγόνο προέρχεται από τον αέρα. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι τα δεδομένα από XPS υψηλής ανάλυσης, που αναλύονται πιο κάτω, υποδεικνύουν την ύπαρξη καρβοξυλικών οξέων, εποξειδίων ή αιθέρων πάνω στο αποφλοιωμένο γραφένιο. Το ίδιο ισχύει και για την περίπτωση όπου τα δείγματα προέκυψαν μετά από κατεργασία υπερήχων σε NMP, το οποίο περιέχει στη δομή του καρβονύλιο. Δεν ανιχνεύθηκε ποσότητα καρβονυλίων, γεγονός που δείχνει και πάλι ότι το οξυγόνο προέρχεται από την ατμόσφαιρα και όχι από τον διαλύτη.

Πίνακας 4.2 Επιφανειακά ατομικά ποσοστά (πειραματικό σφάλμα: 10%) για τα στοιχεία που βρέθηκαν στο γραφίτη και σε δείγματα αποφλοιωμένου γραφενίου, όπως υπολογίστηκαν από το XPS σαν συνάρτηση του χρόνου (T) και της ισχύος (P), όπως και του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την αποφλοιώση.

Δείγμα	Διαλύτης	T (min)	P (W)	C 1s %	O 1s %	N 1s %	Cl 2p %
Γραφίτης	-	-	-	98,2	1,8	0	0
EG11	<i>o</i> -DCB	30	20	87,0	11,0	0	2,0
EG15	<i>o</i> -DCB	30	40	90,0	8,0	0	2,0
EG12	<i>o</i> -DCB	60	20	88,7	9,9	0	1,4
EG16	<i>o</i> -DCB	60	40	87,6	11,0	0	1,4
EG3	NMP	30	20	74,0	25,0	1,0	0
EG7	NMP	30	40	85,0	13,5	1,5	0
EG4	NMP	60	20	74,0	25,0	1,0	0
EG8	NMP	60	40	87,7	11,0	1,3	0



Εικόνα 4.6 Φάσματα φωτο-ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ. Α) Φάσματα γραφίτη (μαύρο) και γραφενίου μετά από 60 min εφαρμογής υπερήχων σε *o*-DCB (γκρι) και NMP (ανοιχτό γκρι) (τα φάσματα έχουν μετατοπιστεί για λόγους σαφήνειας), Β) C 1s και Γ) O 1s υψηλής ανάλυσης φάσματα μετά από αποσυνέλιξη (deconvolution).

Επικεντρώνοντας λοιπόν το ενδιαφέρον στο δείγμα που αποφλοιώθηκε σε *o*-DCB μετά από 30 min υπερήχων με την ισχύ στα 20 W, το φάσμα XPS υψηλής ανάλυσης της κορυφής C1s αναλύθηκε σε πέντε συνιστώσες (εικόνα

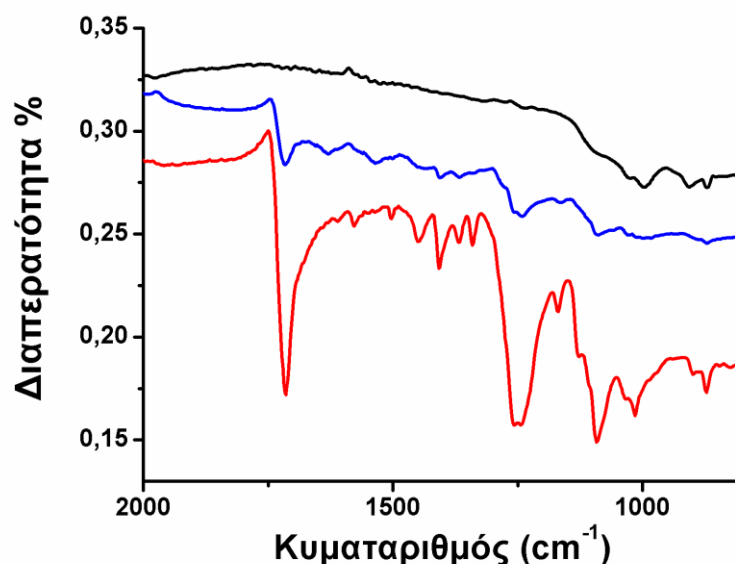
4.6 β). Η κύρια ταινία στα 284,6 eV αποδίδεται σε sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα που βρίσκονται στο πλέγμα του γραφενίου, ενώ η ταινία στα 285,2 eV προέρχεται από sp^3 απλούς δεσμούς άνθρακα – άνθρακα από τις ατέλειες που προέκυψαν μετά την κατεργασία με υπερήχους. Τα ευρήματα αυτά είναι σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα από το Raman (βλ. εικόνα 4.4), όπου από την ανάλυση του φάσματος του γραφενίου, παρατηρείται ενίσχυση της ταινίας D, δηλαδή η εμφάνιση ατελειών στα φύλλα γραφενίου. Επιπρόσθετα, οι συνιστώσες των κορυφών στα 286,1 eV και 289,2 eV αντιστοιχούν σε ομάδες αιθέρων ή εποξειδίων (C-O-C) και καρβοξυλομάδων (-COOH) αντίστοιχα.²⁴³ Επιπλέον, οι δύο αυτές συνιστώσες παρατηρούνται και στο φάσμα της ενεργειακής κατάστασης 1s του οξυγόνου (O 1s core level spectra) στην εικόνα 4.6 γ. Η πέμπτη συνιστώσα που προέκυψε μετά από αποσυνέλιξη (deconvolution) της C1s αντιστοιχεί σε χαρακτηριστική κορυφή «δορυφόρο» από τα sp^2 συνδεδεμένα άτομα άνθρακα λόγω π-π* αναδιοργάνωσης και εντοπίζεται στα 290,6 eV.²⁴³ Βασισμένοι στα αποτελέσματα του XPS η κοινή τάση που παρατηρείται για δείγματα γραφενίου που αποφλοιώθηκαν τόσο σε o-DCB, όσο και σε NMP, είναι ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος ή η ισχύς των υπερήχων, εντοπίζεται μία σχετική αύξηση του ποσοστού των sp^3 ατόμων άνθρακα (δηλ. δομικές ατέλειες) εις βάρος της ποσότητας των οξυγονούχων ομάδων (C-O-C και -COOH) (βλ. πίνακα 4.3). Άρα λοιπόν είναι ενδιαφέρον να σημειωθούν τα εξής: α) οι υπερήχοι από ομογενοποιητή με ακίδα εισάγουν όχι μόνο δομικές ατέλειες αλλά και οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες πάνω στο πλέγμα γραφενίου και β) η μεγάλη διάρκεια ή ισχύς καταλήγει σε αποικοδόμηση σε κάποιο βαθμό αυτών των ομάδων, εισάγοντας πρόσθετες ατέλειες στο γραφιτικό πλέγμα. Επιπροσθέτως, αν και αποδείχτηκε η εισαγωγή ατελειών και χαρακτηριστικών ομάδων στο αποφλοιωμένο γραφένιο, ο λόγος C/O όπως προέκυψε από τη φασματοσκοπία XPS και από τα ποσοστά των ατόμων άνθρακα και οξυγόνου στην επιφάνεια του αποφλοιωμένου γραφενίου, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί ο αριθμός των φύλλων γραφενίου διότι η ποσότητα του οξυγόνου σχετίζεται με τον αριθμό των ατελειών και όχι με τον αριθμό των φύλλων όπως πρόσφατα έδειξε άλλη μελέτη.²⁴⁴

Πίνακας 4.3 XPS ανάλυση της C 1s κορυφής σαν συνάρτηση του χρόνου (T) και της ισχύος (P) της κατεργασία με υπερήχους, όπως και του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την αποφλοίωση του γραφίτη.

Δείγμα	Διαλ.	T (min)	P (W)	sp ² %	sp ³ %	-COC- %	-COOH %	π-π* %
Γραφίτης	-	-	-	93,2	-	2,4	-	4,4
EG11	o-DCB	30	20	46,5	14,2	24,7	11,6	3,0
EG15	o-DCB	30	40	54,6	23,7	15,6	4,3	1,8
EG12	o-DCB	60	20	46,4	28,0	16,0	8,0	1,6
EG16	o-DCB	60	40	28,0	47,3	17,2	6,2	1,0
EG3	NMP	30	20	45,0	17,2	28,0	7,0	2,8
EG7	NMP	30	40	48,0	26,0	19,0	6,0	1,0
EG4	NMP	60	20	44,6	17,0	26,0	10,4	2,0
EG8	NMP	60	40	32,0	31,5	22,0	13,0	1,5

Τέλος, οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου, που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR-FTIR), επιβεβαίωσαν τα παραπάνω ευρήματα και συγκεκριμένα την εισαγωγή αιθερικών ή εποξειδικών και καρβοξυλικών ομάδων πάνω στο πλέγμα γραφενίου που προέκυψε μετά από κατεργασία του γραφίτη με ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα. Έτσι ενώ το φάσμα του καθαρού γραφίτη δεν δείχνει κάποια χαρακτηριστική κορυφή, τα IR φάσματα του αποφλοιωμένου γραφενίου παρουσιάζουν σχετικά ισχυρές ταινίες στα 1717 cm⁻¹ και 1250 cm⁻¹, που αντιστοιχούν σε δονήσεις καρβοξυλικών και αιθερικών/εποξειδικών ομάδων αντίστοιχα (εικόνα 4.7). Χωρίς αμφιβολία, η μέθοδος με υπερήχους που εφαρμόστηκε δεν είναι μόνο αποδοτική στην αποφλοίωση του γραφίτη, αλλά και στην εισαγωγή οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, κυρίως με τη μορφή αιθέρων ή εποξειδίων και καρβοξυλίων στο γραφιτικό σκελετό. Επιπλέον, η ύπαρξη αυτών των ομάδων φαίνεται να είναι ποιοτικά

ανεξάρτητη από τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αποφλοιώση (δηλ. *o*-DCB ή NMP), τη διάρκεια των υπερήχων (5-60 min) και την ισχύ που εφαρμόστηκε (20 ή 40 W), αφού σχεδόν τα ίδια φάσματα καταγράφηκαν σε οποιαδήποτε περίπτωση.



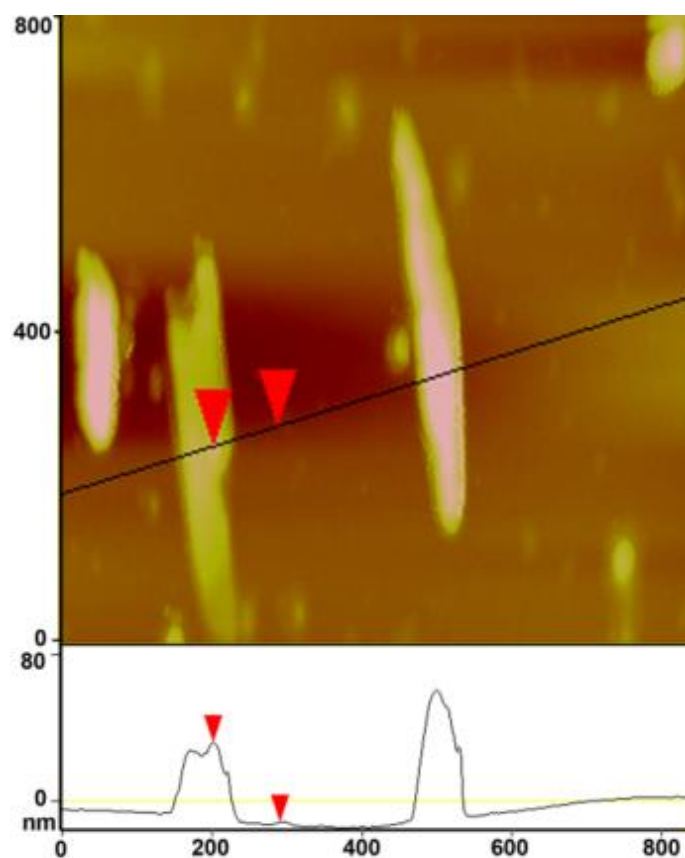
Εικόνα 4.7 Φάσματα διαπερατότητας ATR-IR γραφίτη (μαύρο) και αποφλοιωμένου γραφενίου μετά από 60 min εφαρμογής υπερήχων ακίδας σε *o*-DCB (μπλε) και NMP (κόκκινο).

4.2 Χιμαιρικά υλικά αποτελούμενα από γραφένιο, πολυμερές και νανოსωματίδια θειούχου καδμίου [Gr/PIPAА•CdS].

4.2.1 Παρασκευή και χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού Gr/PIPAА με βάση το γραφένιο και το πολυμερές PI-*b*-PAA²⁴⁵

Σε πρώτη φάση, δείγμα αποφλοιωμένου γραφενίου και πιο συγκεκριμένα αυτού που προέκυψε μετά από 60 min κατεργασίας γραφίτη με ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα (ισχύς 20 W) σε NMP, συμπλέχθηκε μη ομοιοπολικά με το αμφίφιλο συμπολυμερές πολυισοπρένιο-*b*-πολύ(ακρυλικό οξύ) (PI-*b*-PAA) με αποτέλεσμα τη δημιουργία του υβριδικού υλικού γραφένιο/PI-*b*-PAA (Gr/PIPAА). Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού. Σε αυτό το πλαίσιο, η μικροσκοπία ατομικής δύναμης

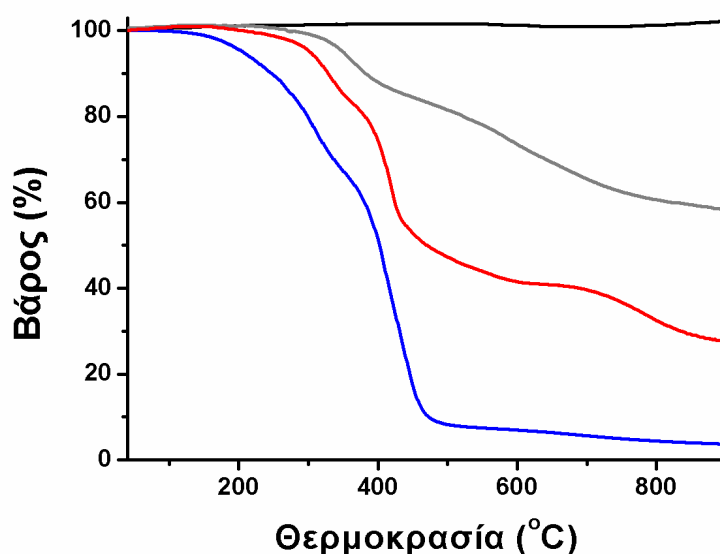
(AFM), έδωσε πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία του υλικού. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.8, η μορφολογία του Gr/PIPAΑ είναι διαφορετική από αυτή του αποφλοιωμένου γραφενίου (βλ. εικόνα 4.3 Z). Η παρουσία του αμφίφιλου συμπολυμερούς είχε σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ετερογενών, ραβδόμορφων συσσωματωμάτων με πάχος που ποικίλει από 35-70 nm και μήκος που φτάνει τα 450 nm. Η ανάλυση της τομής της περιοχής που σημειώνεται με τα βέλη, έδειξε ύψος 44 nm.



Εικόνα 4.8 Εικόνα AFM και ανάλυση τομής του υβριδικού υλικού Gr/PIPAΑ. Η υψομετρική διαφορά των βελών είναι 44 nm.

Χρήσιμες πληροφορίες συλλέχθηκαν επίσης με τη μέθοδο χαρακτηρισμού TGA. Το μέσο βάρος του αμφίφιλου συμπολυμερούς που προσκολλήθηκε στην επιφάνεια του γραφενίου υπολογίστηκε μετά την ανάλυση των θερμογραφημάτων που καταγράφηκαν (εικόνα 4.9). Το θερμογράφημα του υβριδικού υλικού Gr/PIPAΑ συγκρίθηκε με τα αντίστοιχα του γραφίτη, του αποφλοιωμένου γραφενίου και του καθαρού συμπολυμερούς PI-*b*-PAA. Έτσι

ενώ ο γραφίτης είναι θερμικά σταθερός έως τους 900 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου, το αποφλοιωμένο γραφένιο παρουσιάζει συνεχή απώλεια βάρους που αποδίδεται στις ατέλειες και τις χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχει όπως αναλύεται και πιο πάνω (βλ. Κεφ. 4.1, εικόνα 4.5). Το υβριδικό υλικό Gr/PIPAΑ δείχνει δύο μεταβάσεις, συνολικής απώλειας βάρους 55% μέχρι τους 550 °C, όπου μέρος αυτής αποδίδεται και στην αποικοδόμηση των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του γραφενίου. Το συμπολυμερές PI-*b*-PAA χάνει σχεδόν το σύνολο της μάζας του μέχρι τους 550 °C. Η περαιτέρω απώλεια βάρους που παρατηρείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην αποικοδόμηση του γραφιτικού σκελετού λόγω πυρόλυσης. Παίρνοντας υπόψη το γεγονός ότι το αποφλοιωμένο γραφένιο παρουσιάζει απώλεια βάρους 14%, τότε εύκολα μπορεί κανείς να υπολογίσει το ποσοστό του PI-*b*-PAA που περιέχεται στο υβριδικό υλικό και βρέθηκε να είναι περίπου 38%.

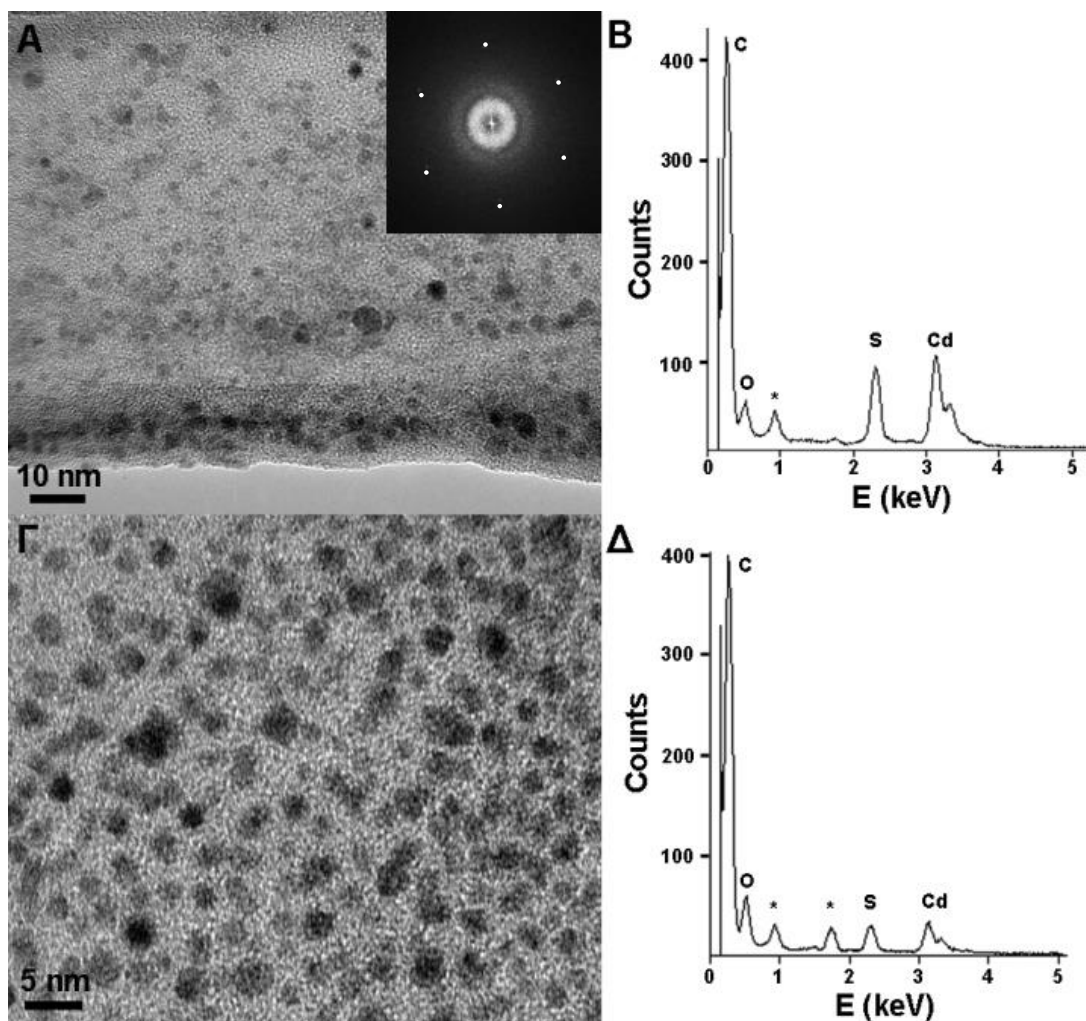


Εικόνα 4.9 Θερμογραφήματα από γραφίτη (μαύρο), αποφλοιωμένο γραφένιο μετά από 60 min εφαρμογής υπερήχων σε NMP (γκρι), Gr/PIPAΑ (κόκκινο) και συμπολυμερές PI-*b*-PAA (μπλε).

4.2.2 Σταθεροποίηση νανοσωματιδίων θειούχου καδμίου (CdS) στο νανοσύστημα Gr/PIPAA [Gr/PIPAA•CdS]²⁴⁶

Σε δεύτερη φάση, οι καρβοξυλικές ομάδες της συστάδας πολυακρυλικού οξέος στο αμφίφιλο συμπολυμερές PI-*b*-PAA που καλύπτει την επιφάνεια του αποφλοιωμένου γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν σαν άγκυρες για τη δέσμευση κατιόντων καδμίου (Cd^{2+}), τα οποία μετά από ασθενή ανάδευση με θειούχο νάτριο (Na_2S) για μία ώρα μετατράπηκαν επιτυχώς σε νανοσωματίδια CdS, δημιουργώντας το χιμαιρικό υλικό Gr/PIPAA•CdS.

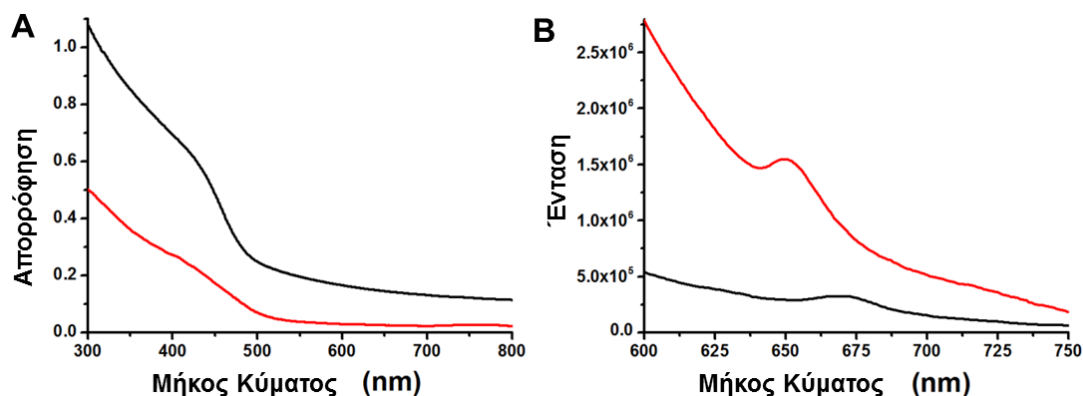
Το νανοσύστημα Gr/PIPAA•CdS χαρακτηρίστηκε πλήρως με συμπληρωματικές φασματοσκοπικές τεχνικές και ηλεκτρονική μικροσκοπία. Φωτογραφίες από TEM υψηλής ανάλυσης του υλικού έδειξαν τη παρουσία σφαιρικών νανοσωματιδίων μέσης διαμέτρου 3-5 nm, που βρίσκονται σε όλη την επιφάνεια του γραφενίου με μεγαλύτερη όμως πυκνότητα στα διπλωμένα άκρα των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου (εικόνα 4.10 α). Σε μερικές περιπτώσεις βρέθηκαν περιοχές του υλικού Gr/PIPAA•CdS που αναγνωρίστηκαν μονά φύλλα γραφενίου, με τη βοήθεια μετασχηματισμού Fourier στην επιλεγμένη περιοχή μετά από ηλεκτρονική περίθλαση (ένθετο εικόνα 4.10 α). Παράλληλα, η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων – X (EDX), επιβεβαίωσε την ύπαρξη των στοιχείων κάδμιο και θείο (κορυφές 3,1 eV και 2,3 eV αντίστοιχα), με αναλογία 1:1, υποδεικνύοντας πως τα σφαιρικά νανοσωματίδια που εντοπίστηκαν στις φωτογραφίες TEM είναι πράγματι νανοσωματίδια CdS. Επιπλέον, ελήφθησαν φωτογραφίες από το δείγμα αναφοράς, όπου νανοσωματίδια CdS σταθεροποιήθηκαν υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (απουσία γραφενίου) στο συμπολυμερές PI-*b*-PAA (PIPAA•CdS). Τα νανοσωματίδια CdS παρουσιάζουν την ίδια σφαιρική μορφολογία με διάμετρο και πάλι 3-5 nm (εικόνα 4.10 γ). Η τεχνική EDX επιβεβαίωσε και σε αυτή την περίπτωση ότι οι σφαιρικές δομές που παρατηρήθηκαν στις φωτογραφίες TEM αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια CdS, μετά την αναγνώριση των χαρακτηριστικών κορυφών του Cd και του S (εικόνα 4.10 δ).



Εικόνα 4.10 Α), Γ) Εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης και Β), Δ) φάσματα ενεργειακής διασποράς ακτίνων – Χ (EDX) των υλικών Gr/PIPAA•CdS Α), Β) και PI-*b*-PAA•CdS Γ), Δ). Οι αστερίσκοι αντιστοιχούν στα στοιχεία Cu και Si που υπάρχουν στον εξοπλισμό του μικροσκοπίου, την τράπεζα των δειγμάτων και τον ανιχνευτή κρυστάλλων. Το ένθετο δείχνει μετασχηματισμό Fourier στην επιλεγμένη περιοχή μετά από ηλεκτρονική περίθλαση.

Τα νανοςύνολα PIPAA•CdS και Gr/PIPAA•CdS σχηματίζουν κίτρινα και γκρι-κίτρινα διαλύματα σε μίγμα διαλυτών NMP:H₂O (1:1) αντίστοιχα και είναι σταθερά για μερικές εβδομάδες χωρίς να παρατηρηθεί κάποια καθίζηση, επιτρέποντας έτσι τις φασματοσκοπικές μελέτες σε μορφή αιωρήματος. Στο πλαίσιο αυτό, το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-Vis) του υλικού αναφοράς PIPAA•CdS έδειξε ταινία απορρόφησης στα 430 nm (εικόνα 4.11 α), χαρακτηριστική των νανოსωματιδίων CdS, ενώ βρέθηκε μετατοπισμένη προς το μπλε σε σύγκριση με τους ογκώδεις κρυστάλλους

CdS που απορροφούν στα 512 nm περίπου (ενδεικτικό του φαινομένου κβαντικών μεγεθών). Επίσης, το αιώρημα Gr/PIPAACdS παρουσίασε συνεχή απορρόφηση λόγω της παρουσίας των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου, ενώ επίσης παρουσιάσθηκε ταινία απορρόφησης στα 440 nm, γεγονός που αρχικά επιβεβαίωσε τη δημιουργία CdS στο νανοϋλικό καθώς και ότι το μέγεθος τους είναι παρόμοιο με αυτό του δείγματος αναφοράς. Αυτή η παρατήρηση είναι σε πλήρη συμφωνία με τα ευρήματα από τις φωτογραφίες που ελήφθησαν από το HR-TEM και αναλύθηκαν προηγουμένως (βλ. εικόνα 4.10 α και γ). Πέρα από τις μετρήσεις απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν και μελέτες φασματοσκοπίας εκπομπής (PL), που αποκάλυψαν τις ισχυρές ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων CdS και των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου στο υδατικό νανοσύστημα Gr/PIPAACdS. Η χαρακτηριστική ισχυρή εκπομπή των CdS στο σύστημα αναφοράς PIPAA•CdS εντοπίζεται στα 649 nm, μετά από φωτοδιέγερση μήκους κύματος 400 nm. Αντίθετα στο υβριδικό υλικό Gr/PIPAACdS η κορυφή αυτή βρίσκεται σημαντικά αποσβεσμένη και μετατοπισμένη κατά 19 nm προς το κόκκινο υπό φωτοδιέγερση στα 400 nm (εικόνα 4.11 β). Το παραπάνω γεγονός υποδηλώνει την ύπαρξη ισχυρών ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων των νανοσωματιδίων CdS και του αποφλοιωμένου γραφενίου, ενώ δείχνει παράλληλα ότι τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την διεγερμένη κατάσταση των CdS στο γραφένιο, εντός του νανοσυστήματος Gr/PIPAACdS.

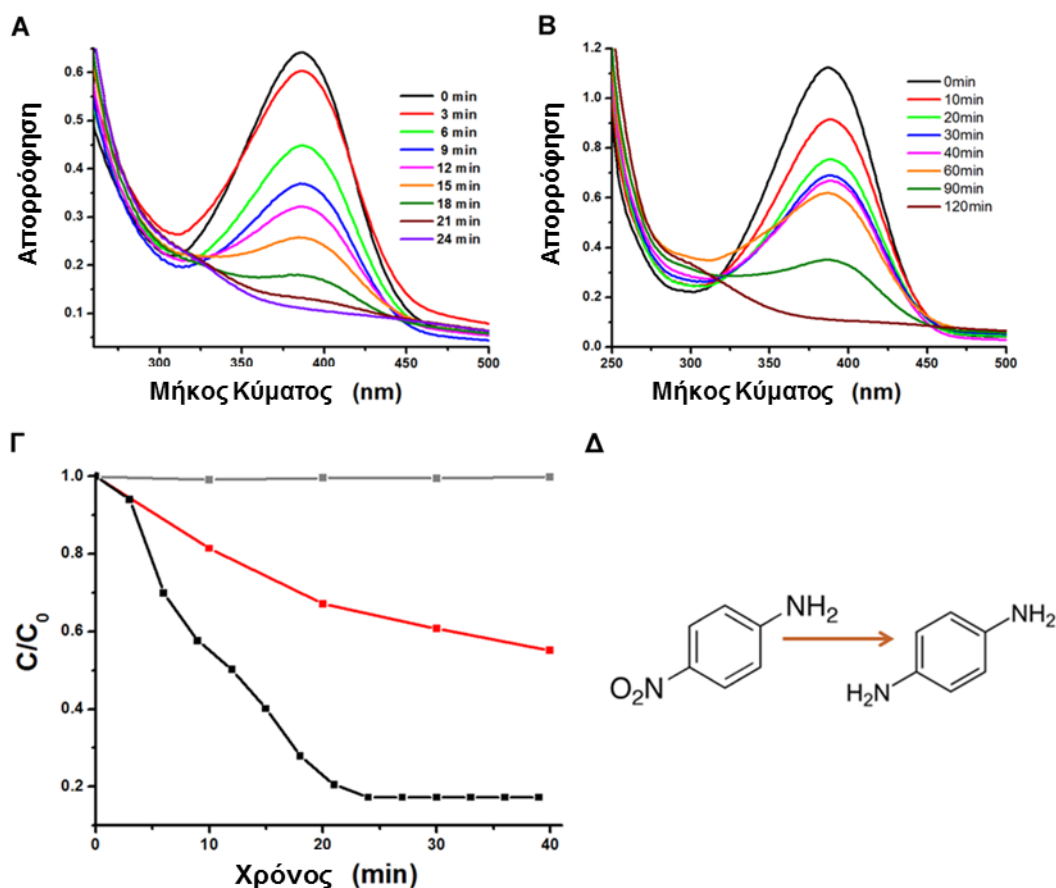


Εικόνα 4.11 Φάσματα Α) απορρόφησης και Β) εκπομπής των υλικών Gr/PIPAA•CdS (μαύρο) και PIPAA•CdS (κόκκινο) ($\lambda_{exc} = 340$ nm), όπως ελήφθησαν από διαλύματα των υλικών σε NMP:H₂O (1:1). Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ρυθμίστηκαν έτσι ώστε η απορρόφηση των νανোসωματιδίων CdS στο μήκος κύματος που γίνεται η φωτοδιέγερση να είναι ίση και στα δύο δείγματα.

4.2.3 Μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του χιμαιρικού υλικού Gr/PIPAA•CdS

Μετά τον λεπτομερή χαρακτηρισμό του συστήματος Gr/PIPAA•CdS, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική του δράση, εξετάζοντας αρχικά την αποδοτικότητά του ως προς την παραγωγή υδρογόνου από διάσπαση νερού. Στο πλαίσιο αυτό, το παραγόμενο H₂ ανάγει το μόριο της 4-νιτροανιλίνης (4-NA) σε βενζυλο-1,4-διαμίνη (Εικόνα 4.12 Δ) υπό ακτινοβολία με φως στην περιοχή του ορατού, κάτω από συνεχή ροή αζώτου, παρουσία του Gr/PIPAA•CdS ως φωτοκαταλύτη και μυρμηκικού αμμωνίου που έχει το ρόλο του αποσβέστη των φωτοεπαγόμενων οπών. Η φωτοκαταλυτική δράση του Gr/PIPAA•CdS εκτιμήθηκε μετά την καταγραφή και παρατήρηση των αλλαγών των φασμάτων απορρόφησης της 4-NA ανά διαφορετικά χρονικά διαστήματα ακτινοβολίας. Στην εικόνα 4.12 φαίνεται η χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης της 4-NA στα 386 nm, όπου σταδιακά μειώνεται η ένταση της ώσπου εξαφανίζεται πλήρως μετά από 24 min ακτινοβολίας, παρουσία του Gr/PIPAA•CdS, ενώ παράλληλα δύο νέες ταινίες εμφανίζονται στα 323 nm και 264 nm, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό του ανηγμένου προϊόντος. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, ότι η παραγωγή H₂ που αναγνωρίζεται από τον σχηματισμό της βενζυλο-1,4-διαμίνης ήταν σημαντικά πιο αργή όταν το

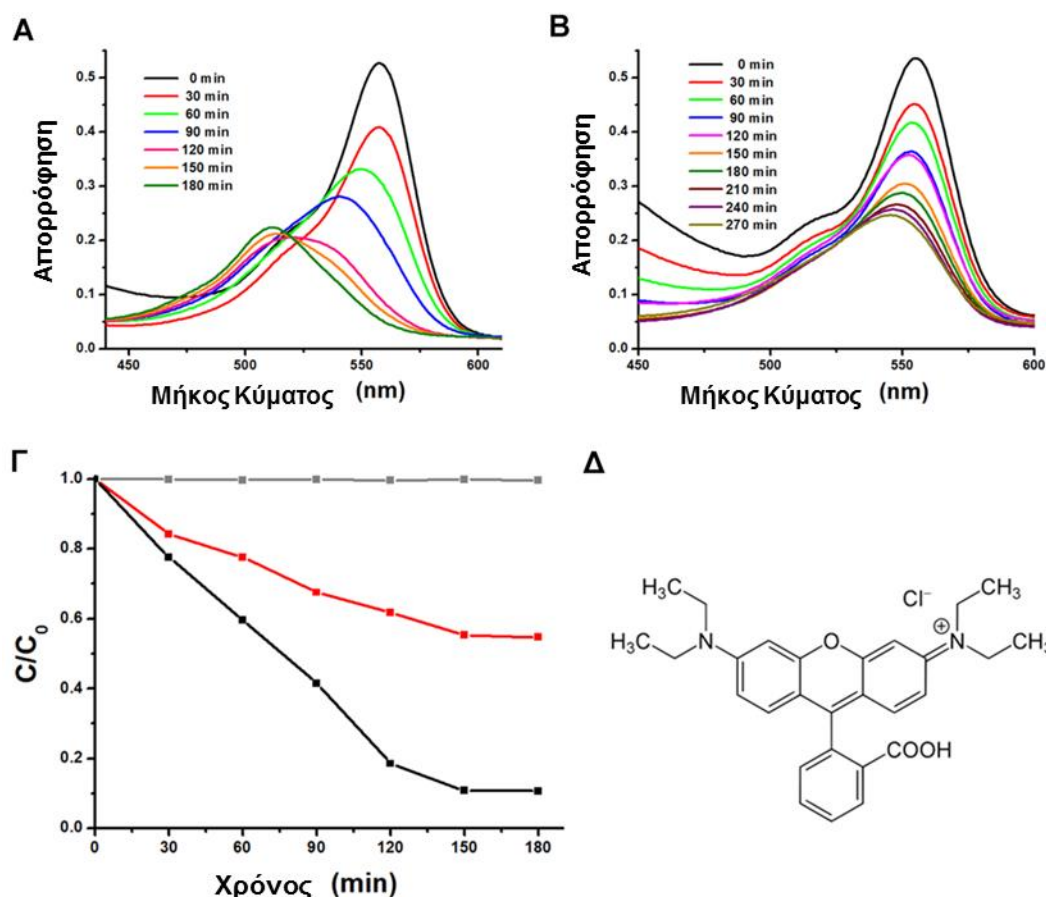
δείγμα αναφοράς PIPAA•CdS χρησιμοποιήθηκε σαν φωτοκαταλύτης (εικόνα 4.12 β), όπου η μετατροπή ολοκληρώθηκε μετά από 240 min. Παρατηρώντας τη χρονική εξέλιξη της αναγωγής της 4-NA (εικόνα 4.12 γ), είναι εμφανές ότι μέσα σε 20 min, περισσότερο από 80% της 4-NA έχει αναχθεί από το σύστημα Gr/PIPAA•CdS, ενώ στο ίδιο χρονικό διάστημα, λιγότερο από 30% ανάχθηκε όταν το δείγμα αναφοράς είχε το ρόλο του φωτοκαταλύτη. Το τελευταίο αποτέλεσμα υπογραμμίζει την υψηλή αποδοτικότητα του Gr/PIPAA•CdS σε σχέση με το υλικό αναφοράς PIPAA•CdS. Επιπλέον, πειράματα αναφοράς που έγιναν είτε υπό σκότος, ή χρησιμοποιώντας για φωτοκαταλύτη καθαρό γραφένιο (χωρίς CdS) υπό ακτινοβολήση ορατού φωτός, ήταν αρνητικά (καμία αλλαγή στο φάσμα της 4-NA μετά από 4 ώρες ακτινοβολήση). Με άλλα λόγια, τα πειράματα αυτά έδειξαν την απουσία οποιασδήποτε ποσότητας H_2 , όπως συμπεραίνεται με την εμφανή σταθερότητα της 4-NA από τα φάσματα απορρόφησης. Συμπερασματικά, τα πειράματα αυτά αναδεικνύουν την παραγωγή υδρογόνου μετά από την διάσπαση του νερού, υπό ακτινοβολήση με ορατό φως παρουσία καταλυτικής ποσότητας Gr/PIPAA•CdS. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να υπογραμμιστεί ο σημαντικός ρόλος του γραφενίου ως δέκτη ηλεκτρονίων στο Gr/PIPAA•CdS, στο οποίο τα φωτοεπαγόμενα φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων ελέγχουν και τελικά επιβραδύνουν την τάση για επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών στο σύστημα δότη – δέκτη Gr/PIPAA•CdS. Αντίθετα, απουσία γραφενίου (PIPAA•CdS ως φωτοκαταλύτης) η επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής είναι μία ταχύτατη διαδικασία.



Εικόνα 4.12 Φάσματα απορρόφησης 4-Νιτροανιλίνης μετά από ακτινοβολήση από ορατό φως χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη α) Gr/PIPAA•CdS, β) PIPAA•CdS, γ) σύγκριση της συγκέντρωσης 4-Νιτροανιλίνης ανά χρόνο ακτινοβολίας όπου ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα γραφένιο (γκρι), PIPAA•CdS (κόκκινο) και Gr/PIPAA•CdS (μαύρο), και δ) απεικόνιση της 4-NA που ανάγεται σε βένζυλο-1,4-διαμίνη.

Η φωτοκαταλυτική δράση του νανοδομημένου υλικού Gr/PIPAA•CdS ερευνήθηκε περαιτέρω καταγράφοντας την επιρροή του στην αποικοδόμηση του οργανικού ρυπαντή Ροδαμίνη Β (RhB) (Εικόνα 4.13 Δ). Αρχικά, καταλυτική ποσότητα από το υλικό Gr/PIPAA•CdS προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα RhB και το μίγμα διατηρήθηκε υπό σκότος για 16 ώρες, ώστε να επέλθει ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης της RhB στο νανοσύστημα και ειδικότερα στο γραφένιο όπου και σχηματίζονται ισχυρές π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ της αρωματικής Ροδαμίνης και του ελεύθερου sp^2 δικτύου του γραφιτικού πλέγματος.²⁴⁶ Τα πειράματα της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης πραγματοποιήθηκαν υπό συνεχή ροή αέρα εξασφαλίζοντας

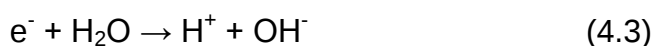
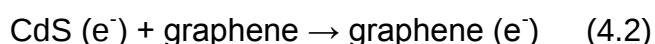
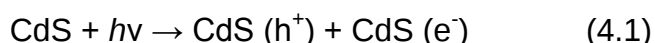
έτσι την παρουσία περίσσειας οξυγόνου στο μίγμα. Το φάσμα απορρόφησης της RhB χαρακτηρίζεται, μεταξύ άλλων, από μία ισχυρή κορυφή με μέγιστο στα 555 nm. Σε αυτή την κορυφή παρατηρήθηκαν αλλαγές όταν διάλυμά της RhB φωτοβολήθηκε με ορατό φως παρουσία αέρα και καταλυτικής ποσότητας Gr/PIPAA•CdS. Βρέθηκε ότι η ένταση της ταινίας απορρόφησης της RhB μειώνεται σταδιακά συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης, ενώ ταυτόχρονα μετατοπίζεται προς το μπλε κατά 16 nm (δηλ. η κορυφή εντοπίζεται στα 539 nm) μετά από 90 min και κατά 44 nm (δηλ. η ταινία βρίσκεται στα 511 nm) μετά από 150 min (εικόνα 4.13α). Οι αλλαγές αυτές των φασμάτων της ηλεκτρονιακής απορρόφησης της ένωσης RhB αποδίδονται στην απώλεια ενός και τριών *N* – αιθυλικών ομάδων, δηλαδή στο σχηματισμό της *N,N,N'*–τριαιθυλ-ροδαμίνης και *N*–αιθυλ-ροδαμίνης αντίστοιχα.²⁴⁷ Αντίθετα, το υδατικό διάλυμα RhB είναι φωτοσταθερό, αφού καμία αλλαγή στο φάσμα του δεν παρατηρήθηκε μετά από τρεις ώρες ακτινοβολήσης ορατού φωτός. Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι καμία αλλαγή δεν υπήρξε επίσης με την παρουσία του Gr/PIPAA•CdS αλλά χωρίς φωτοβολήση του μίγματος, γεγονός που αποδεικνύει ότι η ακτινοβολήση στην περιοχή του ορατού φάσματος παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της αποικοδόμησης. Πρόσθετα πειράματα αναφοράς πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως καταλύτη αποφλοιωμένο γραφένιο (απουσία CdS) ή PIPAA•CdS (απουσία γραφενίου). Στην περίπτωση που το αποφλοιωμένο γραφένιο είχε το ρόλο του φωτοκαταλύτη, η συγκέντρωση της ακτινοβολημένης RhB παρέμεινε σταθερή όπως συμπεραίνεται από τα φάσματα απορρόφησης που καταγράφηκαν σε διάρκεια 3 ωρών φωτοβολήσης. Ωστόσο, στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το δείγμα αναφοράς PIPAA•CdS, παρατηρήθηκε από τα φάσματα μικρής έκτασης αποικοδόμηση με πιο αργή κινητική σε σύγκριση με το σαφώς αποδοτικότερο Gr/PIPAA•CdS (εικόνα 4.13 β). Οι κανονικοποιημένες αλλαγές της συγκέντρωσης με το χρόνο (C/C_0) της Ροδαμίνης Β κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία (εικόνα 4.13 γ) απεικονίζουν ξεκάθαρα την υπεροχή του χημικού υλικού Gr/PIPAA•CdS ως φωτοκαταλύτη σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς PIPAA•CdS. Είναι προφανές ότι μετά από 150 min ακτινοβολήσης ορατού φωτός, περισσότερο από το 90% της RhB έχει αποικοδομηθεί από το Gr/PIPAA•CdS, ενώ 45% αυτής αποικοδομείται στον ίδιο χρόνο παρουσία του PIPAA•CdS.



Εικόνα 4.13 Φάσματα απορρόφησης ροδαμίνης B μετά από ακτινοβόληση ορατού φωτός παρουσία αέρα χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη α) Gr/PIPAACdS, β) PIPAA•CdS, γ) σύγκριση της συγκέντρωσης ροδαμίνης B ανά χρόνο ακτινοβολίας, παρουσία αέρα όπου ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα γραφένιο (γκρι), PIPAA•CdS (κόκκινο) και Gr/PIPAACdS (μαύρο), και δ) η χημική δομή της Ροδαμίνης B.

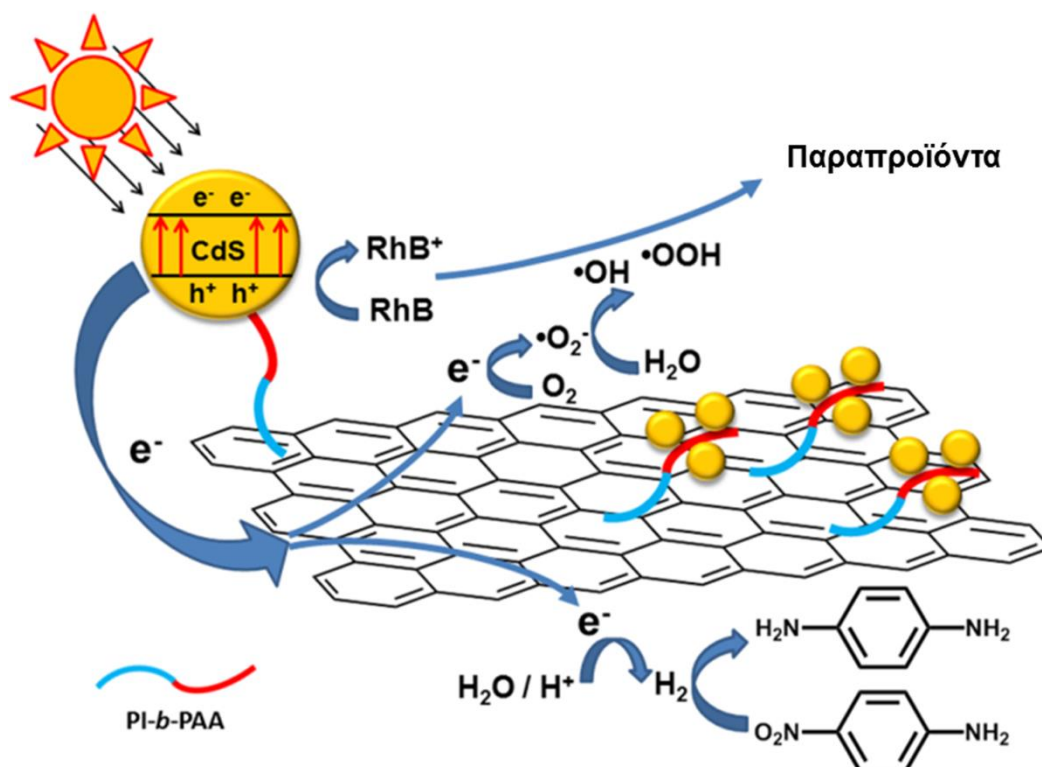
Με δεδομένο την απόσβεση της φωτοφωταύγειας των διεγερμένων νανοσωματιδίων CdS που βρίσκονται στο υλικό Gr/PIPAACdS (βλ. εικόνα 4.11 β), είναι προφανές ότι ο αποδοτικός διαχωρισμός φορτίων εντός του συστήματος Gr/PIPAACdS είναι η θεμελιώδης διαδικασία που επάγει τη φωτοαναγωγή της 4-νιτροανιλίνης αλλά και τη φωτοαποικοδόμηση της ροδαμίνης B κάτω από τις προαναφερθείσες πειραματικές συνθήκες. Η παρουσία του αποφλοιωμένου γραφενίου στο νανοϋλικό Gr/PIPAACdS επιτρέπει την υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων μέσω του συζευγμένου με άτομα άνθρακα δικτύου, σε πλήρη αντίθεση με τα «συγγενή νανοϋλικά» του γραφενίου, το οξείδιο του γραφενίου (GO) και το ανηγμένο οξείδιο του

γραφενίου (RGO), όπου η αντίστοιχη διαδικασία διαταράσσεται λόγω των ατελειών που παρουσιάζουν στο γραφικό τους πλέγμα. Έτσι λοιπόν η ποιότητα του αποφλοιωμένου γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων οπών και ηλεκτρονίων (αντίδραση 4.1) σε αντίθεση με το υλικό αναφοράς PIPAA•CdS όπου η επανασύνδεση των εξιτονίων είναι μία υπερταχεία διαδικασία. Η συσώρευση των ηλεκτρονίων στα φύλλα γραφενίου (αντίδραση 4.2) έχει σαν αποτέλεσμα την διάσπαση του νερού (αντίδραση 4.3) και ακολούθως την παραγωγή H₂ (αντίδραση 4.4), το οποίο επιτελεί την αναγωγή της 4-νιτροανιλίνης σε βενζυλο-1,4-διαμίνη (Σχήμα 4.2). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του Gr/PIPAA•CdS είναι ιδιαίτερα αποδοτική με την παρουσία μυρμηκικού αμμωνίου ως «θυσιαζόμενου» δότη ηλεκτρονίων που αποσβαίνει τις φωτοεπαγόμενες οπές και έτσι τα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια CdS αποκαθίστανται τάχιστα.



Στην περίπτωση της φωτοαποικοδόμησης της RhB παρουσία μοριακού οξυγόνου, τα συσσωρευμένα στο γραφένιο ηλεκτρόνια (αντίδραση 4.2) είναι ικανά να δημιουργήσουν ανιονικές ρίζες υπεροξειδίων O₂^{•-} (αντίδραση 4.5) που με τη σειρά τους παράγουν HO[•] και HOO[•] (αντίδραση 4.6) τα οποία ως άκρως δραστικά είδη είναι υπεύθυνα για την αποικοδόμηση της RhB (αντίδραση 4.8), όπως και άλλων οργανικών ρυπαντών σύμφωνα με άλλες εργασίες.²⁴⁸ Επιπλέον, οι φωτοεπαγόμενες οπές στα νανοσωματίδια CdS (αντίδραση 4.7), ομοίως συνεισφέρουν στην αποικοδόμηση (σχήμα 4.2).



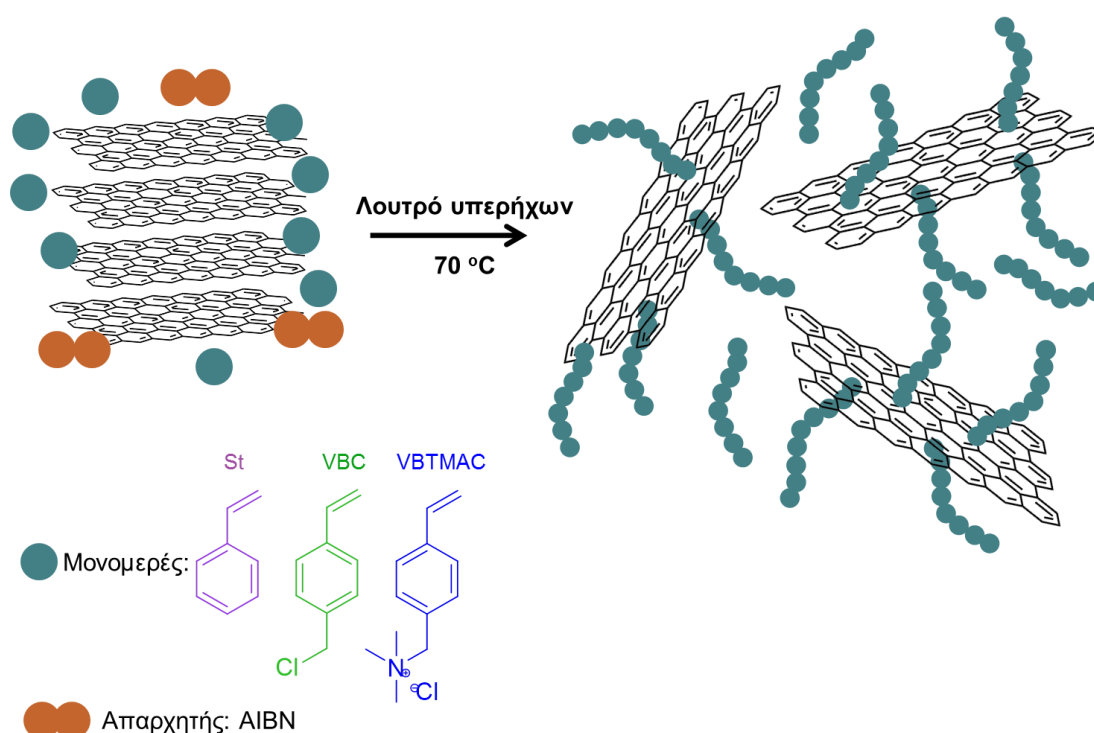


Σχήμα 4.2 Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών της διάσπασης του νερού με αποτέλεσμα την αναγωγή της 4-νιτροανιλίνης σε βενζυλο-1,4-διαμίνη υπό ατμόσφαιρα N_2 και της φωτοαποικοδόμησης της ροδαμίνης B υπό συνεχή ροή αέρα μετά από φωτοβόληση ορατού φωτός του χιμαιρικού υλικού Gr/PIAA•CdS.

4.3 Αποφλοίωση γραφίτη και ταυτόχρονη τροποποίηση του παραγόμενου γραφενίου σε ένα στάδιο με χρήση ριζικού πολυμερισμού.²⁴⁹

Παρόλο που στη βιβλιογραφία αναφέρονται κυρίως αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης για την τροποποίηση του γραφιτικού πλέγματος κυρίως των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs),²⁵⁰ υπάρχουν και δημοσιευμένες εργασίες που δείχνουν μεγάλη δραστηριότητα των νανοσωλήνων σε ελεύθερες ρίζες²⁵¹⁻²⁵⁷ και πιο συγκεκριμένα την προσκόλληση πολυμερικών αλυσίδων σε CNTs

και νανοκέρατα άνθρακα (CNHs) μέσω ενεργών ριζών.^{258, 259} Στο συγκεκριμένο κομμάτι της εργασίας αυτής, εφαρμόστηκε τυχαίος ριζικός πολυμερισμός με στόχο να «εμβολιαστούν» αλυσίδες πολυστυρενίου, πολύ(βινυλοβενζυλο χλωριδίου) και πολύ(βινυλοβενζυλοτριμεθυλο-αμμωνιακού χλωριδίου) σε φύλλα γραφενίου τα οποία προκύπτουν ταυτόχρονα με την διαδικασία τροποποίησης. Κατά τη σύνθεση, οι νιφάδες γραφίτη, το αντίστοιχο μονομερές και ο απαρχητής εισάγονται στη φιάλη αντίδρασης με τον κατάλληλο διαλύτη, ενώ εφαρμόζεται αδρανής ατμόσφαιρα αζώτου για την αποφυγή της απενεργοποίησης των ριζών από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (σχήμα 4.3).



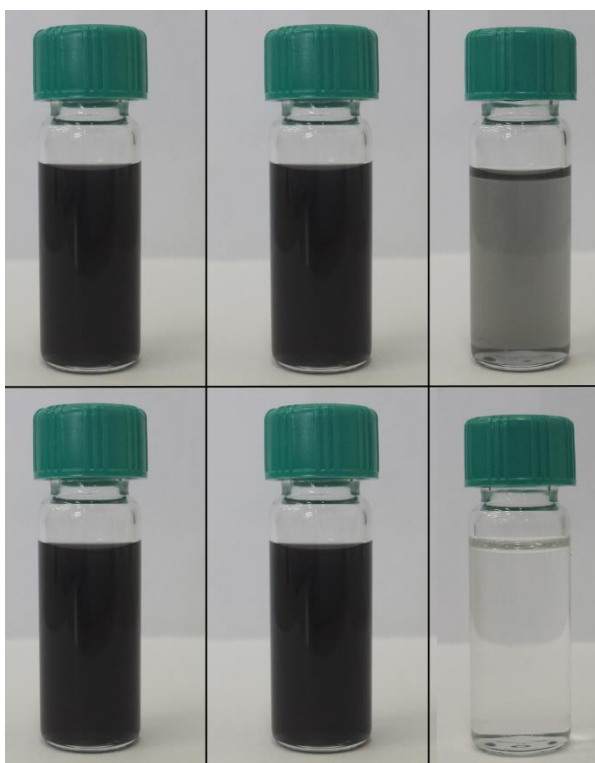
Σχήμα 4.3 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας αποφλοίωσης και τροποποίησης. Στο κάτω μέρος βρίσκονται οι χημικές δομές των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν.

Η θέρμανση του μίγματος της αντίδρασης έχει σαν αποτέλεσμα την ομολυτική διάσπαση του αζωδισσοβουτυρονιτριλίου (AIBN), έτσι ώστε οι παραγόμενες ρίζες είτε να αντιδρούν με τα μονομερή είτε με το γραφένιο, δημιουργώντας ένα μίγμα ελεύθερων πολυμερικών αλυσίδων και πολυμερικών αλυσίδων εμβολιασμένων στο πλέγμα του γραφενίου. Στην πραγματικότητα τρία πιθανά σενάρια λαμβάνουν χώρα την ίδια περίοδο: 1) ο πολυμερισμός τερματίζεται

από την ανακατανομή των αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων, 2) ενεργές απολήξεις των αλυσίδων επιτίθενται στη γραφιτική επιφάνεια και 3) λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός των μονομερών από ρίζες που έχουν ήδη προσκολληθεί ομοιοπολικά στα φύλλα γραφενίου. Τα σενάρια 2) και 3) είναι αυτά που ευθύνονται για την αποφλοιώση του γραφίτη, καθώς οι συνεχώς αναπτυσσόμενες εμβολιασμένες αλυσίδες εξουδετερώνουν μηχανικά τις δυνάμεις van der Waals που συγκρατούν μεταξύ τους τα φύλλα γραφίτη.

Η μέθοδος αυτή λαμβάνει χώρα σε συνθήκες απαέρωσης. Για το λόγο αυτό, αναμένεται η απουσία ατελειών και οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων όπως συμβαίνει όταν η αποφλοιώση του γραφίτη λαμβάνει χώρα σε συνθήκες ατμόσφαιρας με τη χρήση υπερήχων από ομογενοποιητή με ακίδα (βλ. κεφάλαιο 4.1).²³³ Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι η λεπτομερής διαδικασία καθαρισμού των υβριδικών προϊόντων εξασφαλίζει την απομάκρυνση ελεύθερων και/ή φυσιολογικών πολυμερικών αλυσίδων καθώς και του απαρχητή. Εν συντομία, τα δείγματα γραφένιο-πολυστυρένιο (Gr-PS) και γραφένιο-πολυβινυλο-βενζυλο χλωρίδιο (Gr-PVBC) διηθήθηκαν σε φίλτρο PTFE μεμβράνης και ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με τολουόλιο ώστε να απομακρυνθούν οι αλυσίδες που δεν αντέδρασαν με το γραφένιο, ενώ για το υδατικό αιώρημα γραφένιο-πολυβινυλο-βενζυλο-τριμεθυλο-αμμωνιακό χλωρίδιο (Gr-PVBTTMAC) χρησιμοποιήθηκε νερό για τις πλύσεις κατά την διήθηση με αποτέλεσμα την αφαίρεση του ελεύθερου πολυμερούς. Μετά από αναλύσεις του υγρού διηθήματος με φασματοσκοπία UV-Vis στην αρχή και στο τέλος της διαδικασίας καθαρισμού επιβεβαιώθηκε η επιτυχής απομάκρυνση της περίσσειας ελεύθερου πολυμερούς για όλα τα δείγματα. Στη συνέχεια, το τροποποιημένο γραφένιο συλλέχθηκε από το φίλτρο και επανα-δισπάρη σε THF, ενώ αντίστοιχα το Gr-PVBTTMAC επανα-δισπάρη σε H₂O. Ο γραφίτης είναι αδιάλυτος και στους δύο αυτούς διαλύτες, έτσι μετά από φυγοκέντρηση ο γραφίτης που δεν αντέδρασε και άρα δεν αποφλοιώθηκε απομακρύνθηκε ως στερεό υπόλειμμα. Το μαύρο αιώρημα που συλλέχθηκε αμέσως μετά την φυγοκέντρηση ήταν σταθερό για αρκετό καιρό (περισσότερο από 6 μήνες για τα δείγματα Gr-PS και Gr-PVBC, ενώ για ένα μήνα περίπου το Gr-PVBTTMAC), όπως παρατηρήθηκε οπτικά από την απουσία καθίζησης των αιωρημάτων, υποδεικνύοντας την επιτυχή τροποποίηση του γραφενίου

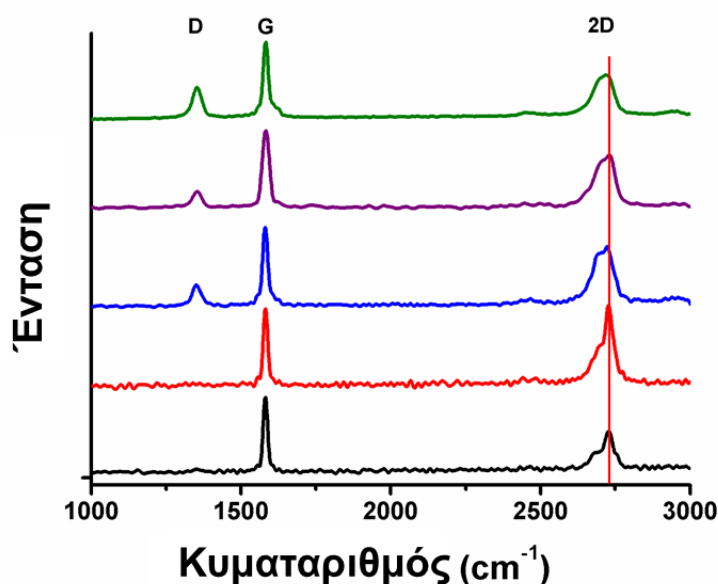
(εικόνα 4.14). Τα βασισμένα σε τροποποιημένο γραφένιο υβριδικά υλικά βρέθηκε να έχουν την ικανότητα διασποράς σε διάφορους κοινούς διαλύτες, ενώ η ικανότητά τους αυτή εξαρτάται κυρίως από τη φύση του εμβολιασμένου πολυμερούς. Συγκεκριμένα, η μέγιστη τιμή της διασποράς των Gr-PS και Gr-PVBC σε THF ήταν $0,48 \text{ mg mL}^{-1}$ και $0,8 \text{ mg mL}^{-1}$ αντίστοιχα, ενώ η αντίστοιχη τιμή του Gr-PVBTMAC βρέθηκε $0,41 \text{ mg mL}^{-1}$. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι οι προαναφερθείσες τιμές διασποράς αντιστοιχούν στη συνολική διασπορά των υβριδικών υλικών αφού συνυπολογίστηκε και η ποσότητα του πολυμερούς που έχει προσκολληθεί στο γραφιτικό πλέγμα. Για τον υπολογισμό των τιμών διασποράς μόνο του γραφενίου στα αιωρήματα, πρέπει να υπολογιστεί η ποσότητα του κάθε πολυμερούς που υπάρχει σε κάθε δείγμα και στη συνέχεια να προκύψει η τιμή διασποράς του γραφενίου (βλ. παρακάτω ανάλυση TGA).



Εικόνα 4.14 Φωτογραφίες από τα αιωρήματα Gr-PS (αριστερά) Gr-PVBC (μέση) και Gr-PVBTMAC (δεξιά) αμέσως μετά την φυγοκέντρωση (πάνω φωτογραφίες) και μετά από ένα μήνα σε ηρεμία (κάτω φωτογραφίες).

Ο χαρακτηρισμός των υβριδικών νανοϋλικών άρχισε με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman, δίνοντας πληροφορίες τόσο για την επιτυχή

τροποποίηση του γραφενίου, όσο και για την επιτυχή αποφλοιώση του γραφίτη. Για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων, διεξήχθη ένα πείραμα αναφοράς, κατά το οποίο ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία παρουσία του διαλύτη (τολουόλιο), αλλά απουσία του απαραίτητων ελευθέρων ριζών (AIBN). Εφόσον τα φάσματα Raman (εικόνα 4.15) του υλικού που προέκυψε από το πείραμα αναφοράς (κόκκινο) και του γραφίτη (μαύρο) είναι πανομοιότυπα, το συμπέρασμα είναι πως ούτε αποφλοιώση του γραφίτη, ούτε πολυμερισμός και άρα τροποποίηση του γραφενίου συνέβη χωρίς τη χρήση του απαραίτητου. Επίσης είναι γνωστό ότι το σχήμα και η θέση της ταινίας 2D είναι ευαίσθητη στον αριθμό των φύλλων γραφενίου.^{237, 260} Έτσι λοιπόν, η κορυφή 2D στο φάσμα του γραφίτη εντοπίζεται στους 2728 cm^{-1} , ενώ αναλύοντας τα αντίστοιχα φάσματα των υβριδικών υλικών γραφενιο-πολυμερές είναι εμφανής η μετατόπιση της ταινίας σε μικρότερους κυματαριθμούς κατά $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, γεγονός που υποδηλώνει την αποφλοιώση του γραφίτη σε ολιγοστιβαδικό γραφένιο. Επιπλέον, παρατηρεί κανείς την εμφάνιση της ταινίας D που βρίσκεται στους 1352 cm^{-1} στα φάσματα των τριών προς διερεύνηση δειγμάτων, σε αντίθεση με τα φάσματα γραφενίου και του δείγματος αναφοράς. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει την παρουσία sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, λόγω της ομοιοπολικής πρόσδεσης των αλυσίδων πολυμερούς στην επιφάνεια του αποφλοιωμένου γραφενίου. Επίσης, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G (D/G) για τα Gr-PVBC (πράσινο) Gr-PS (μωβ) και Gr-PVBTMAC (μπλε) υπολογίστηκε και βρέθηκε 0,4, 0,21 και 0,26 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων που εισάχθηκαν στο πλέγμα γραφενίου είναι μεγαλύτερος στο υλικό Gr-PVBC σε σύγκριση με τα άλλα δύο υβριδικά υλικά.

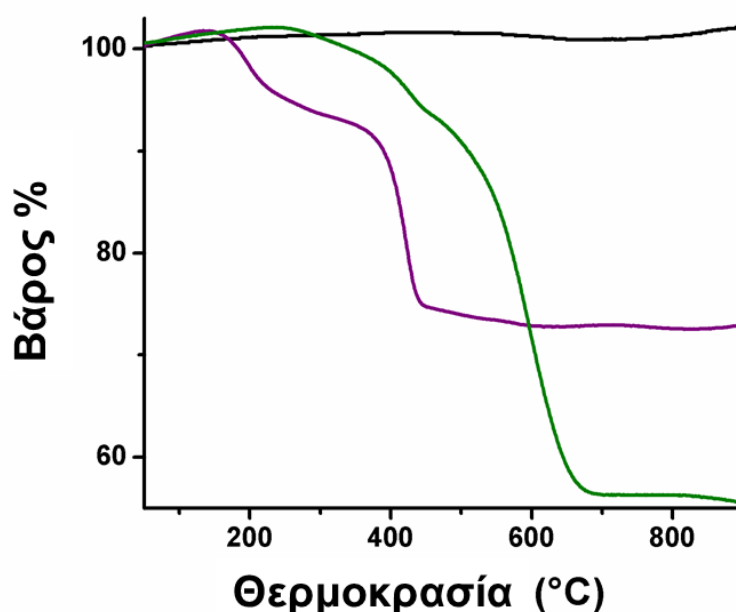


Εικόνα 4.15 Φάσματα Raman του γραφίτη (μαύρο), του υλικού αναφοράς απουσία του απαρχητή AIBN (κόκκινο), και των υβριδικών υλικών Gr-PVBTMAC (μπλε), Gr-PS (μωβ) και Gr-PVBC (πράσινο). Τα φάσματα είναι μετατοπισμένα κατά τον άξονα των ψ για λόγους ευκρίνειας.

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν πιο πάνω, η ταινία D και των τριών τροποποιημένων υλικών με βάση το γραφένιο, βρέθηκε ασθενής ειδικά αν συγκριθεί με την αντίστοιχη στο φάσμα Raman του αποφλοιωμένου γραφενίου (βλ. εικόνα 4.4) όπου ο λόγος εντάσεων D/G είναι 0.6. Αυτό συνέβη λόγω των ήπιων συνθηκών που εφαρμόστηκαν και εξασφάλισαν την δημιουργία φύλλων γραφενίου μεγάλου μεγέθους, αποφεύγοντας την θραύση τους σε μικρότερα κομμάτια, τα οποία αναπόφευκτα θα παρουσίαζαν ελαττωματικά άκρα και σαν αποτέλεσμα θα έδιναν μεγαλύτερη ένταση στην ταινία D.²² Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος των τροποποιημένων νιφάδων γραφενίου με πολυμερή εκτιμήθηκε μετά από εξέταση των αραιωμένων αιωρημάτων των υβριδικών υλικών με τη βοήθεια της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Η υδροδυναμική ακτίνα (R_h) των Gr-PS και Gr-PVBC εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την ανάλυση «cumulant» και βρέθηκε 380-390 nm, ενώ η ακτίνα του Gr-PVBTMAC βρέθηκε ελαφρώς μεγαλύτερη στα 420 nm, υποδηλώνοντας το μεγάλο μέγεθος των τροποποιημένων νιφάδων γραφενίου με τα αντίστοιχα πολυμερή και για τις τρεις περιπτώσεις. Επιπλέον,

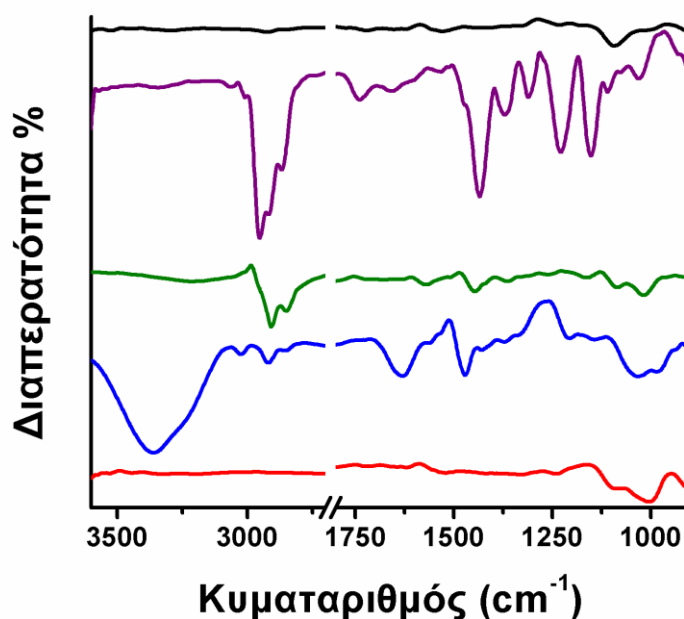
η μικρή αύξηση της R_h του Gr-PVBtMAC σε σύγκριση με τα άλλα δύο νανοϋλικά, αποδίδεται στο γεγονός του διαφορετικού βαθμού πολυμερισμού του PVBtMAC από τα άλλα δύο πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν και/ή στην διαφορετική διαμόρφωση στο νερό των εμβολιασμένων πολυμερικών αλυσίδων στο γραφένιο. Τα αποτελέσματα αυτά είναι λογικό να έρχονται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα του αποφλοιωμένου γραφενίου με χρήση ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα, όπου το μέγεθος των νιφάδων γραφενίου ήταν μικρότερο,²⁴⁵ αφού οι δριμείες συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την αποφλοίωση του γραφίτη, οδήγησαν σε αξιοσημείωτο θρυμματισμό των παραγόμενων φύλλων γραφενίου.

Στη συνέχεια, η περιεκτικότητα του πολυμερούς που προσκολλήθηκε στα φύλλα γραφενίου, για κάθε δείγμα, προσδιορίστηκε με την τεχνική TGA. Όπως έχουμε δει και σε προηγούμενες αναλύσεις TGA, ο μη επεξεργασμένος γραφίτης είναι θερμικά σταθερός μέχρι τους 900 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου (εικόνα 4.16). Αντίθετα, το υβριδικό υλικό Gr-PS έχασε 20% από τη συνολική του μάζα, δείχνοντας μία αποδόμηση δύο βημάτων, από τους 180 °C ως τους 500 °C. Αυτή η απώλεια μάζας αποδίδεται στις αλυσίδες πολυστυρενίου που έχουν ομοιοπολικά προσδεθεί πάνω στο επίπεδο πλέγμα του γραφενίου. Ομοίως, 45% απώλεια βάρους παρατηρήθηκε για το Gr-PVBC στο θερμοκρασιακό εύρος 330-680 °C. Δυστυχώς, η αντίστοιχη μελέτη με TGA του υλικού Gr-PVBtMAC δεν πραγματοποιήθηκε λόγω της ελάχιστης ποσότητας διαθέσιμου υλικού. Από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, φαίνεται ότι το Gr-PVBC είναι θερμικά πιο σταθερό από το Gr-PS, αφού η αποικοδόμηση του ξεκινά 150 °C πιο ψηλά από την αντίστοιχη του Gr-PS. Επίσης, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με φασματοσκοπία Raman, το υψηλότερο ποσοστό απώλειας μάζας που παρατηρείται για τη νανοδομή Gr-PVBC, ενισχύει τη θεωρία ότι το συγκριμένο υλικό παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό τροποποίησης από τα άλλα δύο που συντέθηκαν και εξετάστηκαν. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι παρόλο που ο λόγος εντάσεων των D/G όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα Raman είναι σχετικά μικρός, το περιεχόμενο του πολυμερούς στο υλικό είναι υψηλό όπως υπολογίζεται από τις μετρήσεις TGA (δηλ. 45%).



Εικόνα 4.16 Θερμογραφήματα του γραφίτη (μαύρο), του Gr-PS (μωβ) και του Gr-PVBC (πράσινο), που προέκυψαν μετά από τρία πειράματα TGA υπό ατμόσφαιρα N₂.

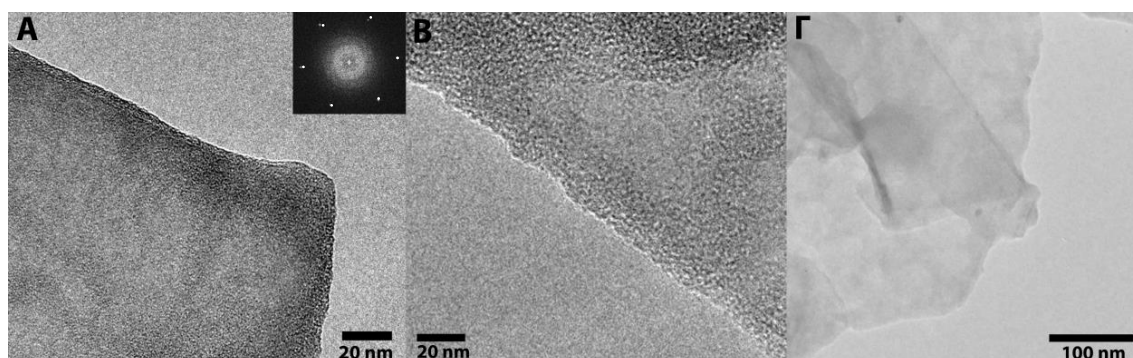
Η επιτυχής σύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων πάνω στα φύλλα γραφενίου που ταυτόχρονα σημαίνει και την ομοιοπολική τροποποίηση του γραφενίου, πιστοποιήθηκε περαιτέρω με τη βοήθεια φασματοσκοπίας ATR-FTIR. Στο πλαίσιο αυτό, οι χαρακτηριστικές δονήσεις έκτασης του δεσμού C-H που αναγνωρίστηκαν στα 2800-3000 cm⁻¹, έδειξαν την παρουσία τμημάτων πολυμερούς (εικόνα 4.17). Φυσιολογικά, δονήσεις σε αυτό το εύρος κυματαριθμών απουσιάζουν από το γραφίτη (μαύρο) καθώς και από το μη τροποποιημένο γραφένιο, αφού και τα δύο υλικά δεν περιέχουν άτομα υδρογόνου στην επιφάνειά τους. Κυρίως όμως, τα φάσματα IR δίνουν ισχυρά στοιχεία πως τα τροποποιημένα με πολυμερή φύλλα γραφενίου δεν είναι οξειδωμένα, αφού χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται σε ομάδες καρβονυλίων, εποξειδίων ή αιθέρων απουσιάζουν. Αυτό είναι ένα ακόμα σημαντικό αποτέλεσμα που υπογραμμίζει το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτής της απλής μεθόδου που εφαρμόστηκε για την τροποποίηση και την ταυτόχρονη αποφλοίωση του γραφίτη και δεν είναι άλλο από την απουσία οποιωνδήποτε ελαττωμάτων και οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων από το γραφίτικό πλέγμα.



Εικόνα 4.17 Φάσματα υπερύθρου του γραφίτη (μαύρο), Gr-PS (μωβ), Gr-PVBC (πράσινο), του Gr-PVBtMAC (μπλε) και του πειράματος αναφοράς (κόκκινο). Οι ταινίες στους 3363 cm^{-1} και 1628 cm^{-1} στο φάσμα του Gr-PVBtMAC είναι εξαιτίας του νερού που προσροφάται συνεχώς από τις υδρόφιλες πολυμερικές αλυσίδες του. Τα φάσματα είναι μετατοπισμένα κατά τον άξονα των ψ για λόγους ευκρίνειας.

Τέλος, η μικροσκοπία HR-TEM υψηλής ανάλυσης βοήθησε ώστε να απεικονιστούν οι νανοδομές του τροποποιημένου με πολυμερή γραφενίου. Στο πλαίσιο αυτό, μετά από σύντομη επεξεργασία των υλικών με υπερήχους σε μεθανόλη, μια σταγόνα από το ανοιχτό-γκρι ομογενές διάλυμά τους, εναποτέθηκε σε υπόστρωμα χαλκού και έπειτα εξετάστηκε. Οι εικόνες που καταγράφηκαν, σε συμφωνία με τα μέχρι τώρα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των υλικών με φασματοσκοπία, υποδεικνύουν την επιτυχή αποφλοιώση του γραφίτη σε φύλλα γραφενίου. Εξετάζοντας το υλικό Gr-PVBtMAC, παρατηρούνται αναδιπλωμένα και πτυχωτά φύλλα γραφενίου, που παρουσιάζουν ανώμαλη επιφάνεια κυρίως στα άκρα τους, κάτι που οφείλεται στο πολυμερές που συνδέθηκε ομοιοπολικά στις εξεταζόμενες περιοχές (εικόνα 4.18 α). Σημαντικό είναι το γεγονός ότι επιτεύχθηκε η αναγνώριση απλού φύλλου γραφενίου και/ή διπλού φύλλου γραφενίου (δηλ. μη αναδιπλωμένο αποφλοιωμένο γραφένιο), όπως προκύπτει από την εμφάνιση των χαρακτηριστικών σημείων του αντίστροφου χώρου (μετά από

μετασχηματισμό Fourier) που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα [1 1 0 0] (εικόνα 4.18 Α ένθετο). Ομοίως, όταν εξετάστηκαν τα Gr-PS και Gr-PVBC, φάνηκαν παρόμοια μορφολογικά, απεικονίζοντας ολιγοστιβαδικό γραφένιο (εικόνες 4.18 Β και Γ), ενώ οι πιο σκοτεινές περιοχές στην εικόνα 5 Γ απεικονίζουν αναδιπλωμένα φύλλα γραφενίου.



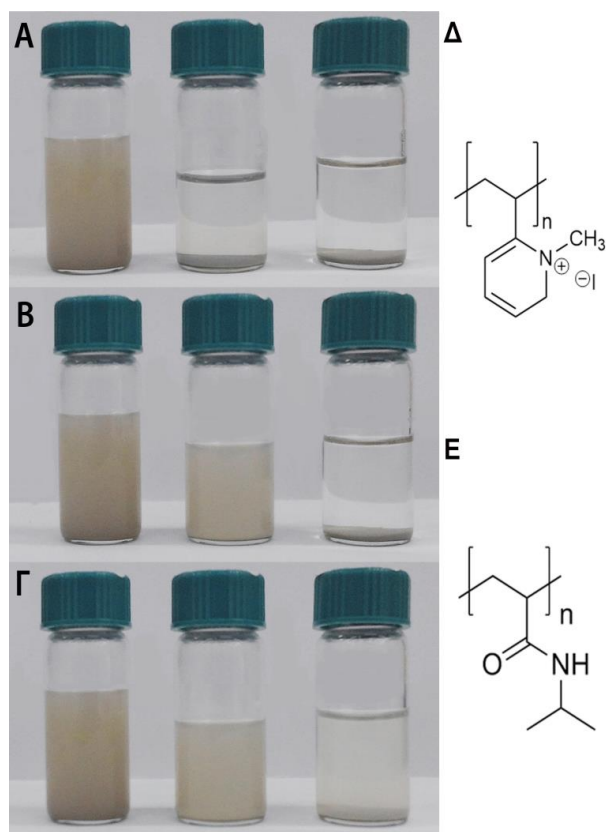
Εικόνα 4.18 Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM του Α) Gr-PVBTMAC (στο ένθετο μετασχηματισμός Fourier, τα σημεία αντιστοιχούν στα επίπεδα [1 1 0 0], χαρακτηριστικά του μονού φύλλου γραφενίου), Β) Gr-PS και Γ) Gr-PVBC.

4.4 Χιμαιρικά υλικά με βάση νανοδιαμάντια, πολυμερή και πρωτεΐνες²⁶¹

4.4.1 Μελέτη υβριδικών υλικών από νανοδιαμάντια και πολυμερή

Σε πρώτη φάση εξετάστηκαν η διαλυτότητα και η σταθερότητα των νανοδιαμαντιών (NDs) αλλά και των υβριδικών νανοσυστημάτων νανοδιαμάντια/πολυμερή σε διαφορετικούς διαλύτες (H_2O , MeOH, $CHCl_3$ και THF). Μετά από οπτική παρατήρηση προέκυψε ότι μόνο τέσσερα αιωρήματα από τα 24 διαφορετικά (βλ. πίνακα 3.2) που παρασκευάστηκαν έμειναν σταθερά για περισσότερες από 7 μέρες, και χαρακτηρίζονται ως δείγματα με «καλή σταθερότητα» (πίνακας 4.4). Αυτά είναι τα NDs σε H_2O και MeOH, καθώς και τα υβριδικά NDs/qP2VP και NDs/PNIPAM σε H_2O και MeOH αντίστοιχα (εικόνα 4.19Α αριστερό φιαλίδιο). Τα αιωρήματα που έμειναν σταθερά χωρίς να παρατηρηθεί οπτικά καθίζηση χαρακτηρίστηκαν ως αιωρήματα «μέτριας σταθερότητας», και έμειναν σταθερά για 1 – 7 μέρες. Αυτά περιλαμβάνουν τα νανοςύμπλοκα NDs/PNIPAM σε THF (εικόνα 4.19Β,

μεσαίο φιαλίδιο), καθώς και τα NDs/P2VP, NDs/PNIPAM και NDs/PS-P2VP σε CHCl_3 . Τα υπόλοιπα αιωρήματα που χαρακτηρίζονται ως «κακής σταθερότητας» (εικόνα 4.19 Γ, δεξί φιαλίδιο) ήταν σταθερά μόνο για μία μέρα ή και λιγότερο (δηλ. μερικές ώρες). Τα αποτελέσματα της οπτικής μελέτης των αιωρημάτων των NDs αλλά και των υβριδικών τους υλικών με πολυμερή σε όλους τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, συγκεντρώθηκαν και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4. Συμπερασματικά, χωρίς αμφιβολία τα NDs σχηματίζουν σταθερά αιωρήματα σε H_2O και MeOH σε σύγκριση με CHCl_3 και THF, ενώ τα νανοςύνολα NDs/qP2VP (η χημική δομή του πολυμερούς απεικονίζεται στην Εικόνα 4.19 Δ) και NDs/PNIPAM (η χημική δομή του πολυμερούς απεικονίζεται στην Εικόνα 4.19 Ε) δίνουν σταθερά αιωρήματα σε H_2O και MeOH αντίστοιχα.



Εικόνα 4.19 Απεικόνιση διαλυμάτων/διασπορών NDs/PNIPAM μετά από Α) μία, Β) δύο και Γ) επτά μέρες σε μεθανόλη, THF και νερό (αριστερή, κεντρική και δεξιά εικόνα) και οι χημικές δομές των Δ) qP2VP, Ε) PNIPAM.

Ένα ισχυρό εργαλείο για να αναλύσει κανείς περαιτέρω τα αιωρήματα με βάση τα NDs και να αποκτήσει πληροφορίες για το μέγεθος τους σε υγρή

φάση είναι ο χαρακτηρισμός του με DLS. Στο πλαίσιο αυτό, τα καθαρά NDs και υβριδικά τους υλικά με τα πολυμερή, υπέστησαν επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων για 30 sec και έμειναν σε ηρεμία για 16 ώρες ώστε να ισορροπήσουν προτού μετρηθούν με DLS. Τα δεδομένα συγκεντρώθηκαν και παρουσιάζονται στο πίνακα 4.4. Συγκεκριμένα, τα NDs σε H₂O αποτελούνται από έναν κύριο πληθυσμό ($R_h^1 = 127$ nm, 93%), ο οποίος αντιπροσωπεύει δευτερογενή συσσωμάτωση των NDs, και από έναν μικρότερο ($R_h^2 = 12$ nm, 5%), ενώ τα NDs σε MeOH παρουσιάζονται σχεδόν εντελώς αποσυσσωματωμένα, σχηματίζοντας μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια με $R_h^1 = 25$ nm. Στη συνέχεια, με την εισαγωγή του πολυμερούς qP2VP, ένας πληθυσμός είναι εμφανής στο νανοσύνολο NDs/qP2VP σε H₂O ($R_h^1 = 246$ nm). Αυτό το εύρημα υποδηλώνει το σχηματισμό συσσωματωμάτων του υβριδικού υλικού, σε αντίθεση με τα NDs σε H₂O που εμφανίζεται ένα αρκετά μικρό αλλά παρατηρήσιμο ποσοστό αποσυσσωματωμένων NDs. Αφετέρου, όταν το πολυμερές PNIPAM προστέθηκε στα NDs σε MeOH προέκυψαν τρεις πληθυσμοί. Αν και ο κυρίαρχος πληθυσμός (68%) αντιπροσωπεύει σωματίδια NDs με ακτίνα γύρω στα 30 nm, μια τιμή που είναι κοντά σε αυτήν που βρέθηκε και για τα NDs σε MeOH (δηλ. $R_h^1 = 25$ nm), παρατηρήθηκε επίσης και ένας δεύτερος πληθυσμός ίσος με 9 nm ($R_h^1 = 9$ nm, 16%). Έτσι, συμπεραίνεται ότι το PNIPAM εξυπηρετεί καλύτερα την αποσυσσωμάτωση των NDs σε σχέση με το qP2VP. Η συσσωμάτωση αυτή που παρατηρείται στη περίπτωση του qP2VP προέρχεται από την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων π-π στοίβαξης μεταξύ των μονάδων πυριδίνης που βρίσκονται στο πολυμερές και της μερικώς γραφιτικής δομής που εντοπίζεται κυρίως στην επιφάνεια των NDs.²⁶² Επιπλέον, μεγάλα συσσωματώματα εμφανίζονται στο υβριδικό υλικό NDs/PNIPAM ($R_h^3 = 285$ nm, 15%). Παρομοίως, εξετάστηκαν τα αιωρήματα NDs σε άλλους διαλύτες (δηλ. CHCl₃ και THF), καθώς και οι αλληλεπιδράσεις τους με άλλα πολυμερή (πίνακας 4.4), ωστόσο δεν αναλύθηκαν περαιτέρω, αφού σταθερά αιωρήματα έδωσαν μόνο τα σύμπλοκα NDs/qP2VP και NDs/PNIPAM.

Επιπρόσθετα, η τιμή της R_h του συμπλόκου NDs/qP2VP στο H₂O διερευνήθηκε συναρτήσει της αλατότητας του αιωρήματος. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να τονιστεί ότι η αρχική συγκέντρωση του αιωρήματος NDs/qP2VP

αραιώθηκε κατά 1:3 κατ' όγκο, έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν τα πειράματα αλατότητας. Αυτό κρίθηκε απαραίτητο αφού οι αλυσίδες του qP2VP αλλάζουν διαμόρφωση ή δημιουργούν συσσωματώματα μετά από την προσθήκη του άλατος, με αποτέλεσμα η εμφάνιση του αιωρήματος να αλλάζει από διάφανο σε θολό, κάνοντας τις μετρήσεις σκέδασης αδύνατες. Συνοπτικά, 0,1, 0,5 και 1,0 mL υδατικού διαλύματος NaCl (1M), προστέθηκαν σε 1 mL αραιωμένου αιωρήματος NDs/qP2VP. Είναι εμφανές ότι καθώς η συγκέντρωση του άλατος αυξάνεται, αυξάνεται και η R_h , ενώ η κανονικοποιημένη ένταση σκέδασης μειώνεται (πίνακας 4.5). Συμπερασματικά, η αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας αποδίδεται στην διόγκωση του NDs/qP2VP λόγω της επιμήκυνσης των αλυσίδων του πολυμερούς με αλλαγή ενδεχομένως της αλληλεπίδρασής τους με τα NDs και της διαμόρφωσής τους και όχι σε φαινόμενα συσσωμάτωσης, καθώς η ένταση σκέδασης μειώνεται. Αυτή η άποψη ενισχύεται από το γεγονός ότι το κατιονικό qP2VP αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των NDs με αποτέλεσμα να αποτρέπεται οποιαδήποτε επιπλέον συσσωμάτωση.

Πίνακας 4.4 Η υδροδυναμική ακτίνα όπως προκύπτει από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός σε νανοδιαμάντια NDs και σε νανοϋβριδικά υλικά που σχημάτισαν με διάφορα πολυμερή.

Υλικό	Διαλύτης	Σταθερότ.	R_h^1 (nm)	R_h^2 (nm)	R_h^3 (nm)
NDs	H ₂ O	Καλή	12 (5%)	127 (93%)	
NDs/qP2VP	H ₂ O	Καλή	246		
NDs	MeOH	Καλή	25		
NDs/PNIPAM	MeOH	Καλή	9 (16%)	30 (68%)	285 (15%)
NDs	THF	Μέτρια	107 (20%)	363 (43%)	5290 (37%)
NDs/PNIPAM	THF	Μέτρια	127 (26%)	482 (73%)	

Συνέχεια του πίνακα στην επόμενη σελίδα.

Συνέχεια του πίνακα 4.4

Υλικό	Διαλύτης	Σταθερότ.	R_h^1 (nm)	R_h^2 (nm)	R_h^3 (nm)
NDs/qP2VP	CHCl ₃	Μέτρια	115 (11%)	566 (88%)	
NDs/PNIPAM	CHCl ₃	Μέτρια	440		
NDs/PS-qP2VP	CHCl ₃	Μέτρια	654		
NDs/PNIPAM	H ₂ O	Κακή	184 (5%)	941 (93%)	
NDs/PEO	H ₂ O	Κακή	128 (44%)	1162 (56%)	
NDs/PEO	MeOH	Κακή	343 (3%)	1266 (96%)	
NDs/PS-qP2VP	THF	Κακή	17 (25%)	57 (75%)	
NDs/ PnBA- <i>b</i> -PNIPAM	THF	Κακή	10 (13%)	25 (87%)	
NDs/PMAA	THF	Κακή	60		
NDs/qP2VP	THF	Κακή	138 (29%)	556 (71%)	
NDs/PEO	THF	Κακή	182 (5%)	1529 (95%)	
NDs/PS-PEO	THF	Κακή	210		
NDs	CHCl ₃	Κακή	75		
NDs/PEO	CHCl ₃	Κακή	394		
NDs/ PnBA- <i>b</i> -PNIPAM	CHCl ₃	Κακή	80 (18%)	270 (82%)	
NDs/PS-PEO	CHCl ₃	Κακή	640 (6%)	2000 (93%)	

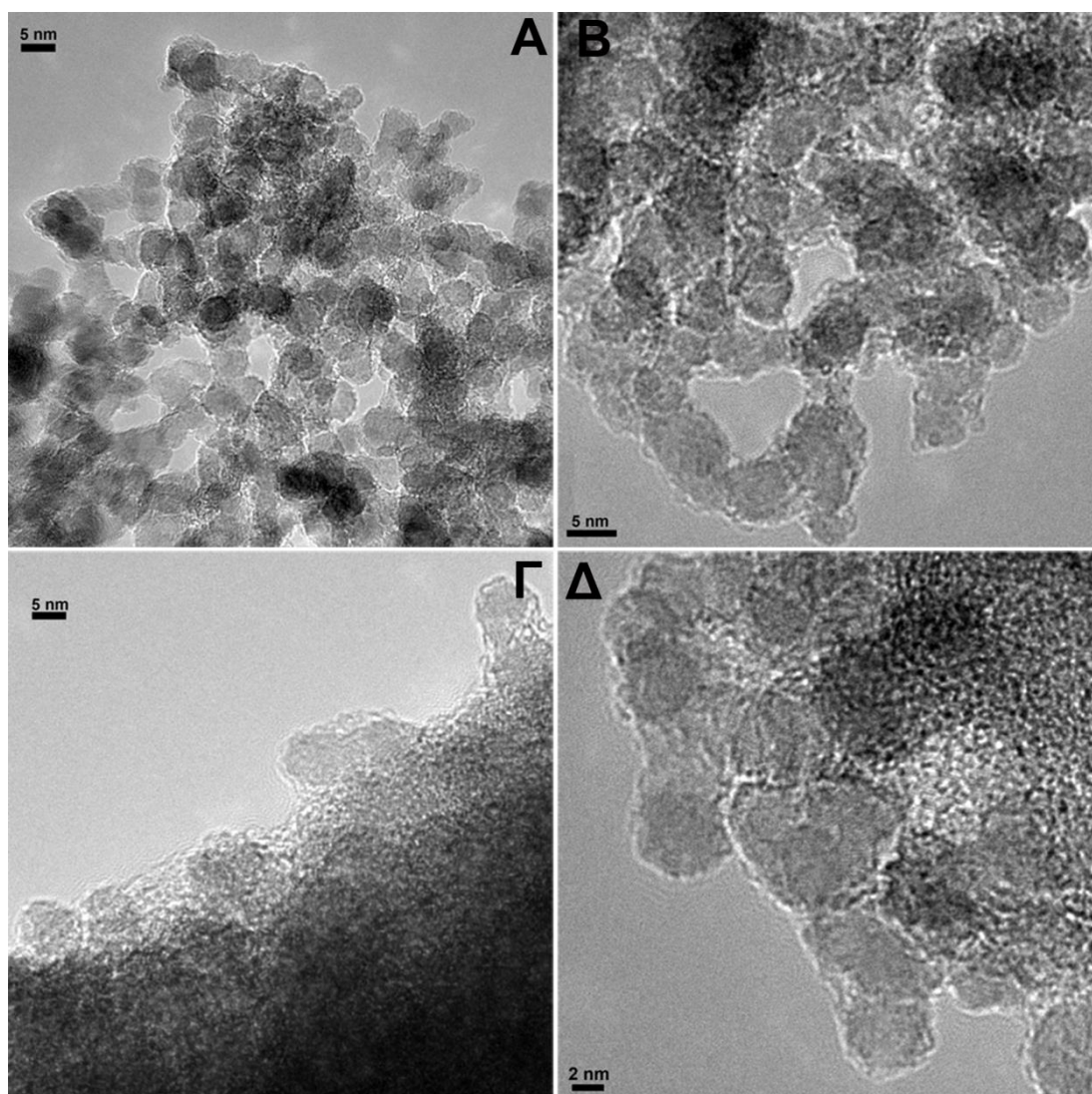
Πίνακας 4.5 Επίδραση της αλατότητας στο σύμπλοκο NDs/qP2VP.

Σύστημα	C _{NaCl} (M)	R _h ¹ (nm) ^α	R _h ² (nm) ^β	Ένταση (kHz) ^γ
NDs/qP2VP	-	13 (4%)	143 (94%)	747
NDs/qP2VP	0,10	13 (3,6%)	158 (93,8%)	591
NDs/qP2VP	0,33	11 (2%)	206 (96%)	354
NDs/qP2VP	0,50	9 (1%)	222 (99%)	193

^α Η υδροδυναμική ακτίνα του μικρότερου σε μέγεθος πληθυσμού του συστήματος όπως υπολογίστηκε με μετρήσεις DLS. ^β Η υδροδυναμική ακτίνα του μεγαλύτερου σε μέγεθος πληθυσμού του συστήματος όπως υπολογίστηκε με μετρήσεις DLS. ^γ Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αντιστοιχεί σε αριθμό φωτονίων που καταγράφει ο ανιχνευτής.

Η μορφολογία των NDs και των υβριδικών υλικών που σχημάτισαν με τα πολυμερή qP2VP και PNIPAM διερευνήθηκαν περαιτέρω με μικροσκοπία HR-TEM υψηλής ανάλυσης. Η εξέταση των αρχικών NDs είτε σε H₂O ή MeOH με το HR-TEM έδειξε την παρουσία ψευδο-σφαιρικών σωματιδίων NDs με διάμετρο περίπου 5 nm (εικόνα 4.20 Α και Β αντίστοιχα), με υψηλή αλληλεπίδραση μεταξύ τους και σε συμφωνία με την αντίστοιχη παρατήρηση από το DLS που δείχνει μεγάλα συσσωματώματα NDs για το συγκεκριμένο δείγμα (βλ. πίνακα 4.4). Αντίστοιχα, η απεικόνιση των υβριδικών υλικών δείχνει ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων παραμένει ίδιο, όπως και το μέγεθος των στοιχειωδών σωματιδίων NDs παραμένει και αυτό στα 6 nm. Η μικρή αύξηση που παρατηρείται στο μέγεθος της ακτίνας μπορεί να αποδοθεί σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων πυριδίνης που υπάρχουν στο πολυμερές qP2VP, και των sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα που εντοπίζονται στην επιφάνεια των NDs. Ομοίως, η διάμετρος των στοιχειωδών NDs που παρατηρήθηκε στο δείγμα NDs/PNIPAM, παρέμεινε μικρή (3 nm) (εικόνα 4.20 Γ και Δ αντίστοιχα). Τέλος σημαντική είναι η αναγνώριση της επίστρωσης του πολυμερούς στα σωματίδια NDs, που ήταν ξεκάθαρα εμφανής μέσα από τις φωτογραφίες HR-TEM που ελήφθησαν και για τα δύο νανοσύμπλοκα NDs/qP2VP και NDs/PNIPAM, παρά την χαμηλή αντίθεση μεταξύ των NDs και του κάθε πολυμερούς. Πρέπει να τονιστεί ότι τα

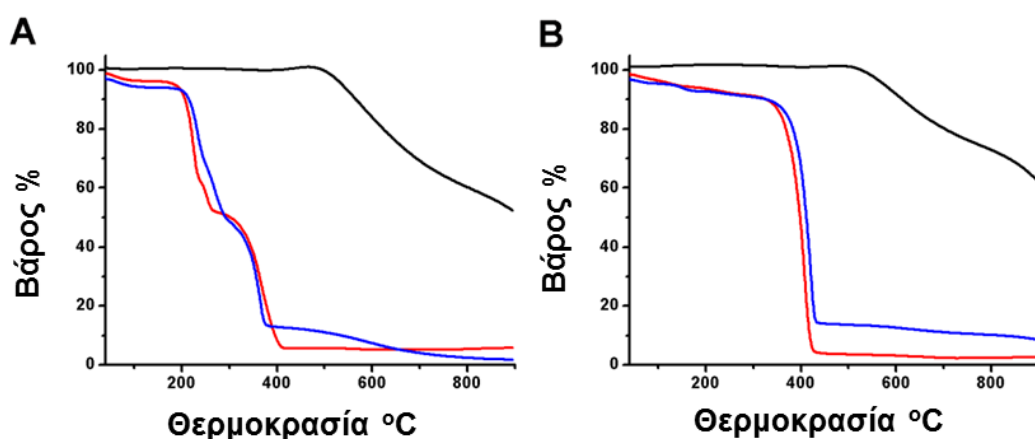
αποτελέσματα που εξάχθηκαν με την τεχνική αυτή δε μπορούν σε καμία περίπτωση να συσχετιστούν με αυτά που προέκυψαν από τις μετρήσεις σκέδασης, καθώς αυτές λαμβάνουν χώρα σε υγρή κατάσταση ενώ τα δείγματα που απεικονίζονται με TEM βρίσκονται σε στερεά μορφή (απουσία διαλύτη).



Εικόνα 4.20 Αντιπροσωπευτικές εικόνες HR-TEM από NDs διεσπαρμένα σε Α) νερό και Β) μεθανόλη, Γ) NDs/qP2VP σε νερό και Δ) NDs/PNIPAM σε μεθανόλη.

Περισσότερες πληροφορίες για την θερμική συμπεριφορά των NDs αλλά και των υβριδικών τους με πολυμερή, συλλέχθηκαν με την τεχνική TGA. Επίσης οι μετρήσεις θερμικής ανάλυσης παρείχαν πληροφορίες για το ποσοστό του

πολυμερούς που αλληλεπιδράσε με τα NDs. Γενικά τα NDs είναι θερμικά σταθερά ως τους 500 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Για την περίπτωση του πολυμερούς qP2VP, μία αποικοδόμηση δύο σταδίων είναι εμφανής, ξεκινώντας από τους 200 °C, όπου και χάνει το 47% της συνολικής μάζας του μέχρι τους 270 °C, ενώ το δεύτερο στάδιο φαίνεται να αρχίζει στους 280 °C εμφανίζοντας απώλεια μάζας κατά 48% και ολοκληρώνεται στους 400 °C (εικόνα 4.21 α). Παρόμοια συμπεριφορά έδειξε το NDs/qP2VP, ενώ αποδείχθηκε πως 87% της μάζας του προέρχεται από το πολυμερές qP2VP και το υπόλοιπο 13% που απομένει μετά τη μέτρηση οφείλεται αποκλειστικά σε NDs. Αντίστοιχα, το 95,5% της αποικοδόμησης του PNIPAM επιτυγχάνεται στο θερμοκρασιακό εύρος 305-440 °C. Παρόμοια, το ποσοστό κατά βάρος των NDs στα υβριδικό NDs/PNIPAM βρέθηκε 15%, αφού το υπόλοιπο 85% αποικοδομήθηκε γύρω στους 400 °C και οφείλεται στο πολυμερές PNIPAM.



Εικόνα 4.21 Θερμογραφήματα από α) NDs (μαύρο), NDs/qP2VP (μπλε) και qP2VP (κόκκινο), και β) NDs (μαύρο), NDs/PNIPAM (μπλε) και PNIPAM (κόκκινο).

Πίνακας 4.6 Τιμές διαλυτότητας των NDs με ή χωρίς πολυμερές σε νερό ή μεθανόλη.

Υλικό	Διαλύτης	Διαλυτότητα (mg/mL)	Αναλογία πολυμερές/NDs
NDs	H ₂ O	0,45	
NDs/qP2VP	H ₂ O	0,66	86,8/13,2
NDs	MeOH	0,41	
NDs/PNIPAM	MeOH	0,56	85,2/14,8

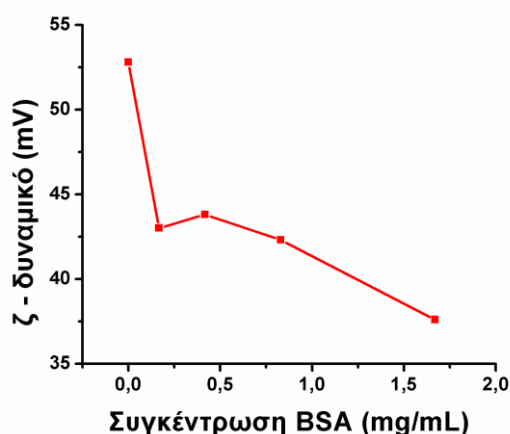
Προχωρώντας ένα βήμα πιο πέρα, μετά από ανάλυση των αποτελεσμάτων, υπολογίστηκαν οι τιμές διαλυτότητας για τα αιωρήματα NDs και των υβριδικών υλικών NDs/πολυμερών (πίνακας 4.6). Έτσι λοιπόν, η διαλυτότητα των NDs σε H₂O υπολογίστηκε 0,45 mg mL⁻¹, ενώ η αντίστοιχη τιμή σε MeOH ήταν 0,41 mg mL⁻¹. Παρόλα αυτά, η προσθήκη NDs σε υδατικό διάλυμα qP2VP είχε σαν αποτέλεσμα περίπου 50% ενίσχυση της διαλυτότητας, δηλαδή 0,66 mg mL⁻¹ NDs για το νανοσύστημα NDs/qP2VP. Παρομοίως ενίσχυση της διαλυτότητας των NDs παρατηρήθηκε στο σύστημα NDs/PNIPAM, αφού η τιμή της διαλυτότητας βρέθηκε στα 0,56 mg mL⁻¹ σε MeOH.

4.4.2 Δημιουργία χιμαιρικών αιωρημάτων από νανοδιαμάντια/qP2VP και αλβουμίνη βόειου ορού.

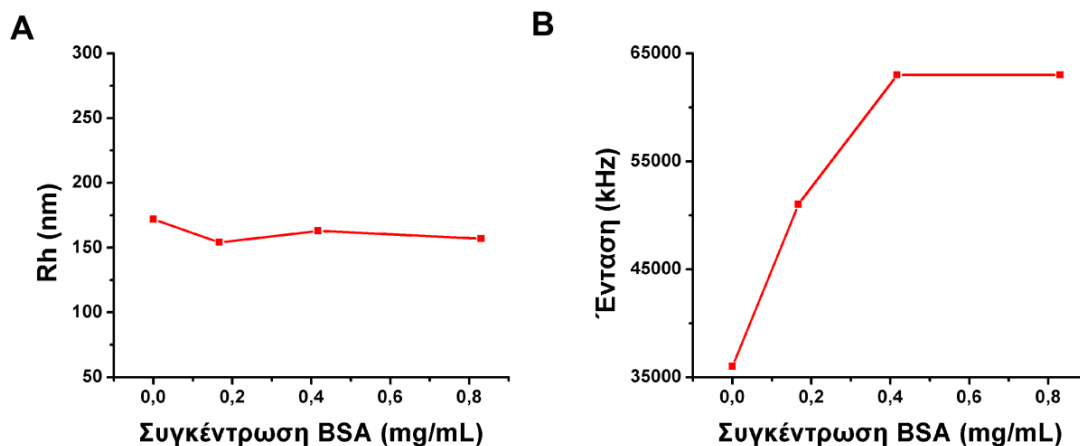
Τέλος, τα θετικά φορτία λόγω της τεταρτοταγούς πυριδίνης που βρίσκεται στις πολυμερικές μονάδες του qP2VP αξιοποιήθηκαν ώστε να συνδεθεί ηλεκτροστατικά με το νανοςύνολο η πρωτεΐνη αλβουμίνη βόειου ορού (BSA). Εν συντομία, η BSA είναι μία αρνητικά φορτισμένη κυρίως πρωτεΐνη, που αποτελείται από 583 αμινοξέα που σχηματίζουν στο χώρο διαφορετικές ελικοειδείς διαμορφώσεις (α-έλικες). Γι' αυτό το λόγο, θεωρείται πως η BSA τείνει αποδοτικά να ενσωματωθεί με το νανοσύστημα NDs/qP2VP μέσω ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων Coulomb.

Για την επαλήθευση της επιτυχούς πρόσδεσης της BSA με το πολυμερές qP2VP για το σχηματισμό του χιμαιρικού νανοϋλικού NDs/qP2VP–BSA ήταν σημαντικός ο ρόλος της τεχνικής της μέτρησης του ζ-δυναμικού. Έτσι το ζ-δυναμικό του NDs/qP2VP βρέθηκε θετικό στα +52,8 mV, επιβεβαιώνοντας την παρουσία των θετικών φορτίων που προέρχονται από το πολυμερές qP2VP, ενώ η αντίστοιχη της BSA βρέθηκε αρνητική στα -11,8 mV δείχνοντας ότι τα φορτία που υπερισχύουν στην επιφάνεια της είναι αρνητικά. Η τιτλοδότηση του NDs/qP2VP με αυξανόμενες ποσότητες υδατικού διαλύματος BSA (βλ. κεφ 3.6.2 για πειραματικές λεπτομέρειες), είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του ζ-δυναμικού, που τελικά έφτασε την τιμή +37,6 mV, υποδηλώνοντας αποτελεσματικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο αντίθετα

φορτισμένων συστατικών. Σημαντικό γεγονός είναι ότι αυτό δε συνέβη όταν πραγματοποιήθηκε μελέτη με υλικό αναφοράς, όπου τη θέση της αρνητικά φορτισμένης αλβουμίνης, πήρε η λυσοζύμη που σε ουδέτερο pH εμφανίζει θετικά φορτία. Όταν λοιπόν προστέθηκε λυσοζύμη στο NDs/qP2VP (12 mg πρωτεΐνης σε 3 mL υδατικού NDs/qP2VP), η τιμή του ζ-δυναμικού του νέου συστήματος άλλαξε οριακά (δηλ. +49,3 mV), και ως εκ τούτου, συμπεραίνεται ότι απωστικές δυνάμεις αναπτύχθηκαν μεταξύ των ίδια φορτισμένων συστατικών (δηλ. της πρωτεΐνης και του πολυμερούς qP2VP), εμποδίζοντας την ενσωμάτωση της λυσοζύμης στο NDs/qP2VP σε πλήρη αντίθεση με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε η BSA (εικόνα 4.22).

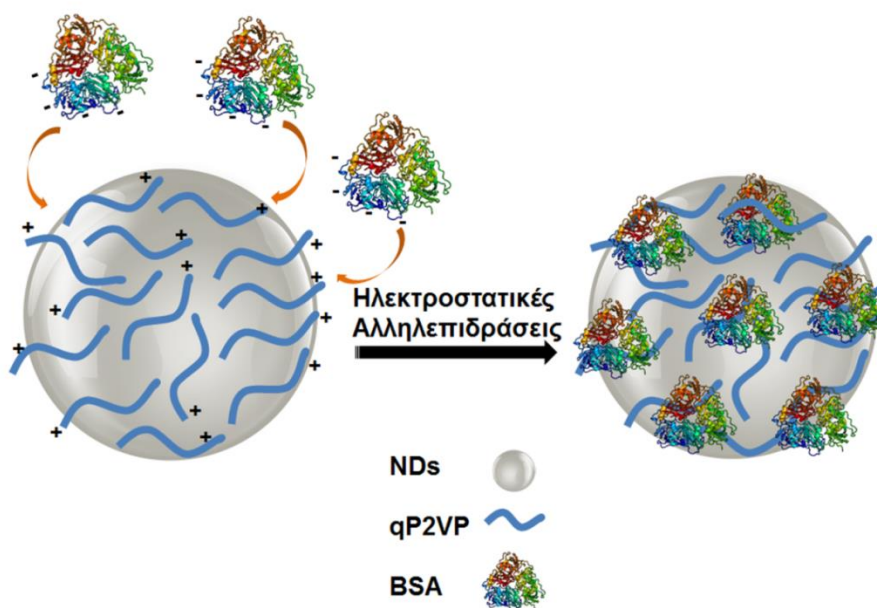


Εικόνα 4.22 Αλλαγές του ζ-δυναμικού όπως μετρήθηκαν μετά από τιτλοδότηση του υδατικού αιωρήματος NDs/qP2VP με διάλυμα BSA.



Εικόνα 4.23 A) Η υδροδυναμική ακτίνα και B) η ένταση σκέδασης μετά από τιτλοδότηση του υβριδικού υλικού NDs/qP2VP με BSA, όπως βρέθηκαν μετά από μετρήσεις DLS.

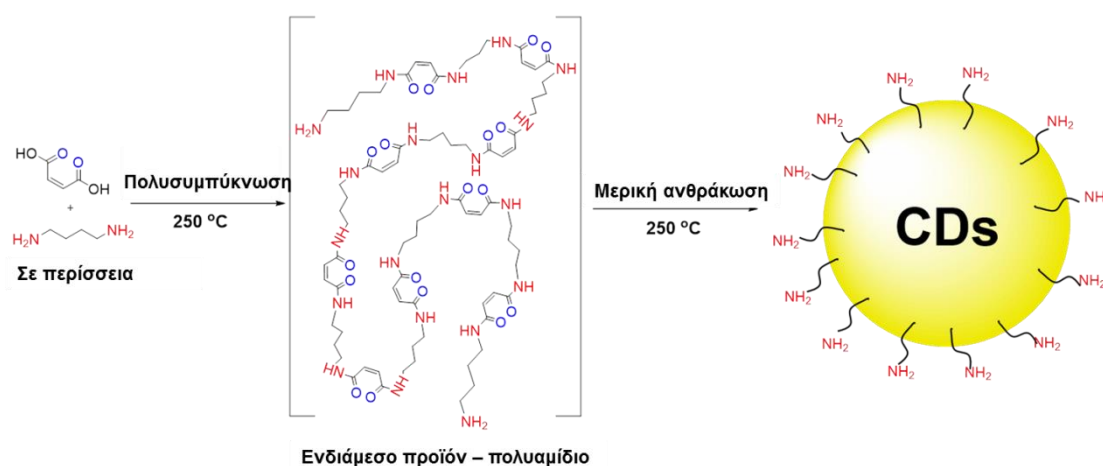
Ο σχηματισμός του νανοσυστήματος των τριών συστατικών, δηλαδή NDs, qP2VP και BSA, μελετήθηκε και με DLS. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DLS σε συνδυασμό με αυτά που εξάχθηκαν από τις μετρήσεις ζ-δυναμικού επιβεβαίωσαν περαιτέρω τον επιτυχή σχηματισμό του χιμαιρικού υλικού NDs/qP2VP–BSA. Παρόλο που δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στην R_h (εικόνα 4.23 α) προσθέτοντας διαφορετικές ποσότητες BSA, η αύξηση της κανονικοποιημένης έντασης σκέδασης από τα 36.000 kHz στα 63.000 kHz (εικόνα 4.23 β) αντιστοιχεί σε αύξηση της μάζας των σκεδαζόντων σωματιδίων. Αυτό συνηγορεί στην ενσωμάτωση της BSA στο NDs/qP2VP. Η μη αλλαγή της R_h αποδίδεται στο μικρό μέγεθος της BSA, όπου μετά τη συμπλοκοποίησή της δε φαίνεται να συνεισφέρει ιδιαίτερα στο συνολικό μέγεθος του συστήματος. Επιπλέον, στρέφοντας το ενδιαφέρον στο πείραμα αναφοράς με την λυσοζύμη, η κανονικοποιημένη ένταση σκέδασης του NDs/qP2VP–λυσοζύμη βρέθηκε στα 35.000 kHz, η οποία έχει σχεδόν την ίδια τιμή με αυτή του NDs/qP2VP (36.000 kHz). Αυτή η παρατήρηση δείχνει ότι δεν υφίσταται καμία σύμπλεξη μεταξύ της θετικά φορτισμένης λυσοζύμης και του θετικά φορτισμένου νανοσυνόλου NDs/qP2VP, όπως και αναμενόταν. Πρακτικά συμπεραίνεται ότι οι αντιθέτου πρόσημου, ελκτικές, ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb ευθύνονται για το σχηματισμό του χιμαιρικού υλικού NDs/qP2VP–BSA (σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4 Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας του χιμαιρικού νανοϋλικού NDs/qP2VP–BSA.

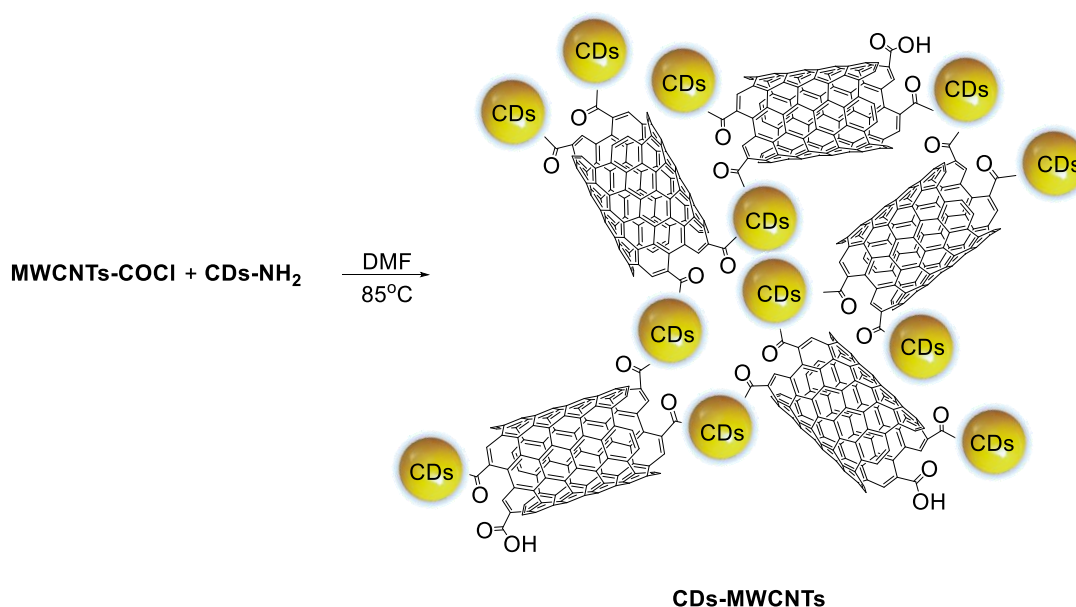
4.5 Σύνθεση, χαρακτηρισμός κβαντικών τελειών άνθρακα (CQDs) και ομοιοπολική πρόσδεση τους σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα (CQDs–MWCNTs)²⁶³

Η παρασκευή των CQDs βασίζεται σε μία εύκολη και απλή προσέγγιση. Σύμφωνα και με το σχήμα 4.5, μαλεϊκό οξύ και βουτανο-1,4-διαμίνη σε μοριακή αναλογία 1:2, διαλύθηκαν σε αποσταγμένο H₂O και θερμάνθηκαν στους 250 °C για 3 ώρες σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από Teflon. Η υψηλή θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύχθηκαν στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα ήταν κρίσιμες για τον αποτελεσματικό σχηματισμό των CQDs με πυρήνα που αποτελείται ως επί των πλείστων από άτομα άνθρακα. Επιπλέον, αφού η διαμίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε περίσσεια, η επιφάνεια των CQDs αναμένεται να διακοσμείται από πρωτοταγείς αμίνες. Η συγκέντρωση των –NH₂ στη περιφέρεια των CQDs είναι επωφελής καθώς επιτρέπει την απλή σχετικά τροποποίησή τους, με βάση αντιδράσεις συμπύκνωσης με διάφορα υλικά ή ενώσεις που διαθέτουν καρβοξυλομάδες με στόχο τη δημιουργία υβριδικών υλικών βασισμένων στις CQDs. Επίσης, σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί και η εύκολη διαλυτοποίησή τους σε πολικούς, πρωτικούς διαλύτες, όπως το H₂O.



Σχήμα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης φθορίζοντων CQDs μετά από πολυσυμπύκνωση των δύο πρόδρομων ενώσεων μαλεϊκό οξύ και βουτανο-1,4-διαμίνη σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα.

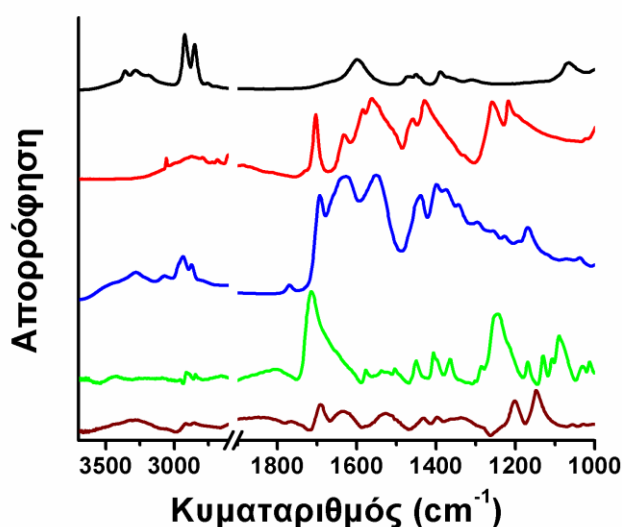
Λόγω του γεγονότος ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν περιέχουν καρβοξυλομάδες ώστε να αντιδράσουν με τα προαναφερθέντα τερματισμένα με αμίνες CQDs, οι MWCNTs οξειδώθηκαν με αποτέλεσμα την εισαγωγή πληθώρας μονάδων -COOH στα άκρα κυρίως των MWCNTs. Στη συνέχεια οι oxMWCNTs μετατράπηκαν στα αντίστοιχα παράγωγα με ομάδες ακυλοχλωριδίου, όπου όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.6, χρησιμοποιήθηκαν κατευθείαν για να αντιδράσουν με τις ελεύθερες αμίνες στην επιφάνεια των CQDs, σχηματίζοντας το υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs μέσω ισχυρών και σταθερών αμιδικών δεσμών.



Σχήμα 4.6 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρασκευής του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs. Αρχικά οι MWCNTs οξειδώθηκαν και οι καρβοξυλομάδες που εισάχθηκαν στα άκρα τους ενεργοποιήθηκαν στα αντίστοιχα ακυλοχλωρίδια, τα οποία στη συνέχεια συμπυκνώθηκαν με τις αμίνες που υπάρχουν στην επιφάνεια των CQDs.

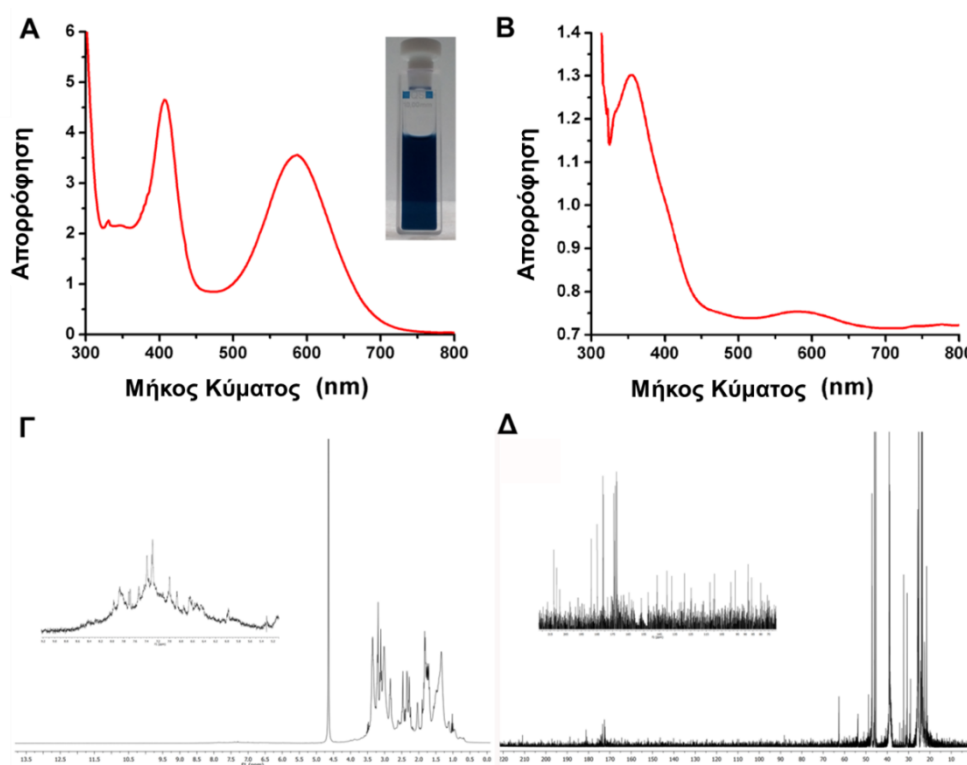
Κάτω από τις υδροθερμικές και υψηλής πίεσης συνθήκες που εφαρμόστηκαν για τη σύνθεση των CQDs, η συμπύκνωση των καρβοξυλομάδων του μαλεϊκού οξέος και των αμινομάδων της βουτανο-1,4-διαμίνης αρχικά αξιολογήθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπικής τεχνικής ATR-IR. Στο πλαίσιο αυτό, τα φάσματα των CQDs χαρακτηρίζονται από τυπικές δονήσεις έκτασης λόγω των αλειφατικών C-H, καρβονυλικών μονάδων από αμιδικούς δεσμούς και δεσμούς N-H των σχηματιζόμενων πολυαμιδίων στους ~ 2937 ,

1692, και 3491 cm^{-1} αντίστοιχα (εικόνα 4.24, μπλε). Επιπλέον, η παρουσία των αμινομάδων στην επιφάνεια των CQDs επιβεβαιώθηκε μετά από Kaiser test, από όπου συγκεντρώθηκαν και πληροφορίες σχετικά με την ποσότητα των αμινών στην επιφάνεια των CQDs. Πράγματι, η ποσότητα των ομάδων NH_2 υπολογίστηκε σε ~ 1.200 μmol ανά γραμμάριο CQDs (εικόνα 4.25 α). Η επιτυχία της παρασκευής των CQDs επιβεβαιώθηκε περαιτέρω μετά από μελέτη με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR) που πραγματοποιήθηκε σε δευτεριωμένο νερό (D_2O). Η μέτρηση αποκάλυψε σήματα που εμφανίζονται στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων (δηλ. 6.7 – 8 ppm), ενώ ταυτόχρονα τα χαρακτηριστικά σήματα του *cis* διπλού δεσμού $\text{C}=\text{C}$ απουσιάζουν (εικόνα 4.25 γ). Αυτά τα ευρήματα, εγγυώνται την ύπαρξη της διαδικασίας ανθράκωσης (carbonization process) στη διάρκεια της σύνθεσης προς το σχηματισμό των CQDs. Επιπλέον, μετά από μετρήσεις ^{13}C NMR, ενισχύεται η άποψη για την ύπαρξη αρωματικών και αλειφατικών ατόμων άνθρακα, παρόλα αυτά όπως και στις μετρήσεις ^1H NMR τα σήματα των αρωματικών πρωτονίων είναι εξαιρετικά ασθενή υποδεικνύοντας πως ναι μεν υφίσταται ανθράκωση, αλλά αυτή είναι μερική, δημιουργώντας κβαντικές τελείες με μη εκτεταμένο δίκτυο αρωματικών περιοχών (εικόνα 4.25 δ).



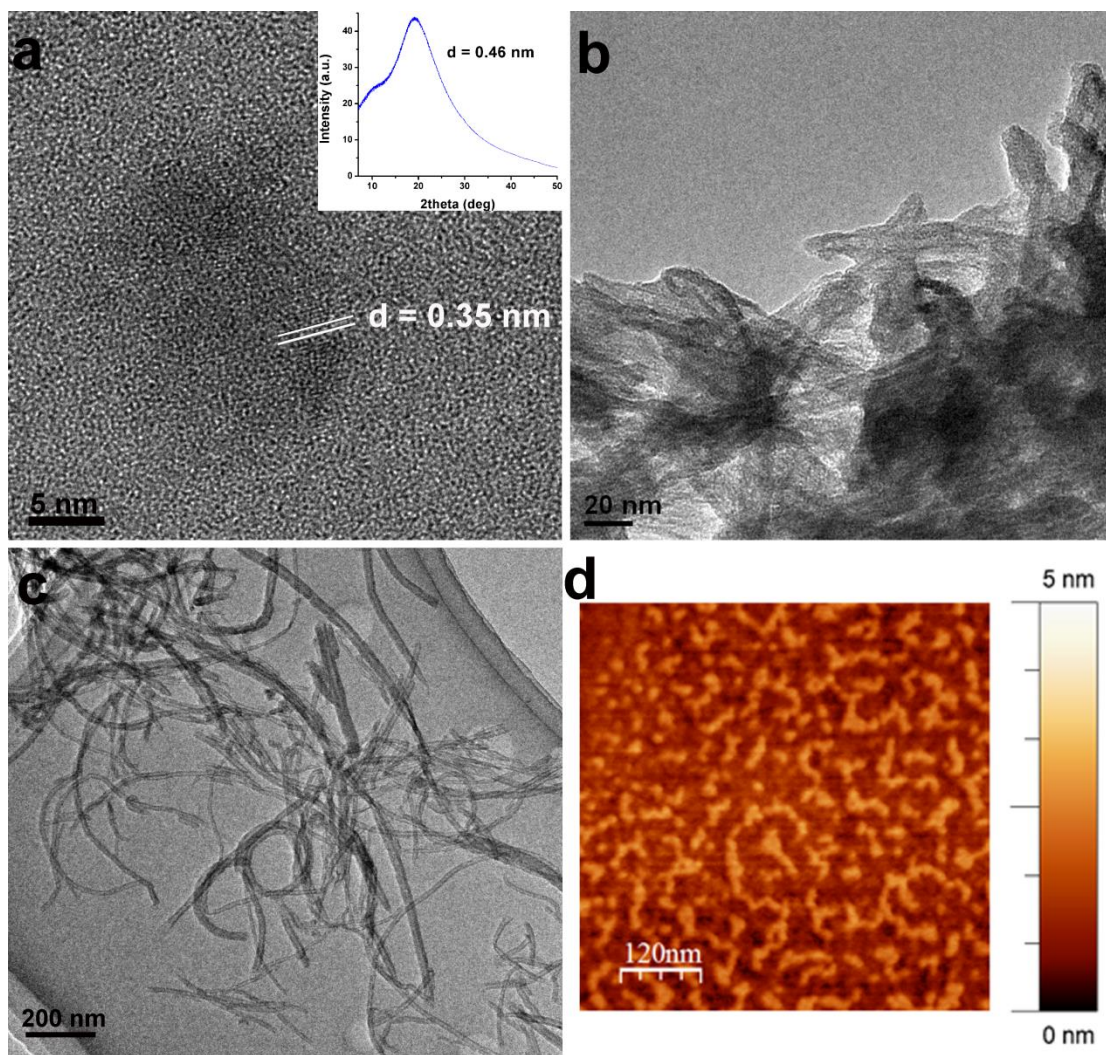
Εικόνα 4.24 Φάσματα ATR-FTIR των CQDs (μπλε), των πρόδρομων ενώσεων μαλεϊκό οξύ (κόκκινο) και βουτανο-1,4-διαμίνη (μαύρο) καθώς και των oxMWCNTs (πράσινο) και του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs (καφέ). Τα φάσματα είναι μετατοπισμένα κατά τον άξονα των ψ για λόγους ευκρίνειας.

Μετά την ενσωμάτωση των CQDs σε MWCNTs, τα φάσματα ATR-FTIR που συλλέχθηκαν διατηρούν τα χαρακτηριστικά αποτυπώματα IR των CQDs όπως αναγνωρίστηκαν πιο πάνω, ειδικά αυτά που σχετίζονται με δονήσεις καρβονυλίων από αμίδια, όπου οι ταινίες εμφανίζονται πιο ευρείες μετά την εισαγωγή πρόσθετων αμιδικών δεσμών. Επίσης, δονήσεις που προέρχονται από τις καρβοξυλομάδες των οxMWCNTs είναι απύσες στους 1714 cm^{-1} (εικόνα 4.24, καφέ). Επίσης σημαντικά είναι τα ευρήματα από το Kaiser test για το υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs που έδειξε μικρή ποσότητα ελεύθερων ομάδων -NH_2 $13\text{ }\mu\text{mol/gr}$ (εικόνα 4.25 β), σε σχέση με αυτήν που παρουσίασαν τα αρχικά CQDs (δηλ. $1.200\text{ }\mu\text{mol/gr}$). Με αυτό τον τρόπο επιβεβαιώθηκε η επιτυχία της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης με στόχο την δημιουργία του CQDs–MWCNTs.



Εικόνα 4.25 Kaiser tests των α) CQDs (στο ένθετο φαίνεται και οπτικά το θετικό αποτέλεσμα όπου το μπλε χρώμα επιβεβαιώνει την ύπαρξη αμινομαδών) και β) CQDs–MWCNTs, ^1H NMR γ) και δ) ^{13}C NMR του CQDs–MWCNTs. Στα ένθετα φαίνεται σε μεγέθυνση η περιοχή των αρωματικών πρωτονίων και ανθράκων αντίστοιχα.

Μία πρώτη εικόνα για τη μορφολογία των CQDs αλλά και των υβριδικών υλικών CQDs–MWCNTs σε στερεά κατάσταση παρείχε η ανάλυση των δειγμάτων μέσω HR-TEM. Έτσι, παρατηρήθηκαν σφαιρικά και σχεδόν ομοιόμορφα σωματίδια με διάμετρο από 2-15 nm (εικόνα 4.26 α) όταν εξετάστηκαν οι CQDs. Λεπτομερής παρατήρηση του δείγματος αποκάλυψε ότι η πλεγματική απόσταση των CQDs είναι περίπου 0,35 nm, τιμή που αντιστοιχεί στο πλεγματικό επίπεδο [002] του γραφίτη. Επιπρόσθετα, η κρυσταλλικότητα των CQDs εκτιμήθηκε με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων – Χ (XRD), κατά τις οποίες η χαρακτηριστική κορυφή του πλεγματικού επιπέδου [002] βρέθηκε στις $19,2^\circ$ και αντιστοιχεί σε πλεγματική ίση με 0,46 nm (εικόνα 4.26 Α, ένθετο). Αυτή η αύξηση στην απόσταση των πλεγμάτων σε σύγκριση με αυτήν που βρέθηκε από το TEM αποδίδεται στην παρουσία άμορφης ύλης που περιβάλλει τον αποτελούμενο από γραφίτικά τμήματα, ανθρακούχο πυρήνα των CQDs.²⁶⁴ Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman για περαιτέρω πληροφορίες, όμως ο υψηλός φθορισμός των CQDs δεν επέτρεψε τη λήψη φασμάτων. Πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι η απεικόνιση με HR-TEM στην περίπτωση αυτή είναι προβληματική κυρίως λόγω της μικρής αντίθεσης των κβαντικών με το υπόστρωμα. Επιπρόσθετα, περισσότερες δυσκολίες αντιμετωπίστηκαν όταν εξετάστηκε το CQDs–MWCNTs. Όντως, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.26 β, συσσωματώματα από MWCNTs αναγνωρίστηκαν καλυμμένα με άμορφη ύλη που περιέχει CQDs στις περιοχές με μεγαλύτερη αντίθεση. Στη συνέχεια και για λόγους σύγκρισης συλλέχθηκαν φωτογραφίες HR-TEM των oxMWCNTs, οι οποίες σε αντίθεση με αυτές του υβριδικού υλικού δείχνουν ξεκάθαρα επιμήκεις δομές που φυσικά αντιστοιχούν σε oxMWCNTs (εικόνα 4.26 γ). Σε μια προσπάθεια να συλλεχθούν επιπλέον πληροφορίες για τη μορφολογία του CQDs–MWCNTs πραγματοποιήθηκε ανάλυση με AFM. Σε πλήρη συμφωνία με τις μετρήσεις HR-TEM, αναγνωρίστηκαν εκτεταμένες δομές όμοιες με αυτές των νανοσωλήνων άνθρακα, όμως με ανώμαλη επιφάνεια και πάχος που ποικίλει λόγω της ύπαρξης CQDs (εικόνα 4.26 δ).

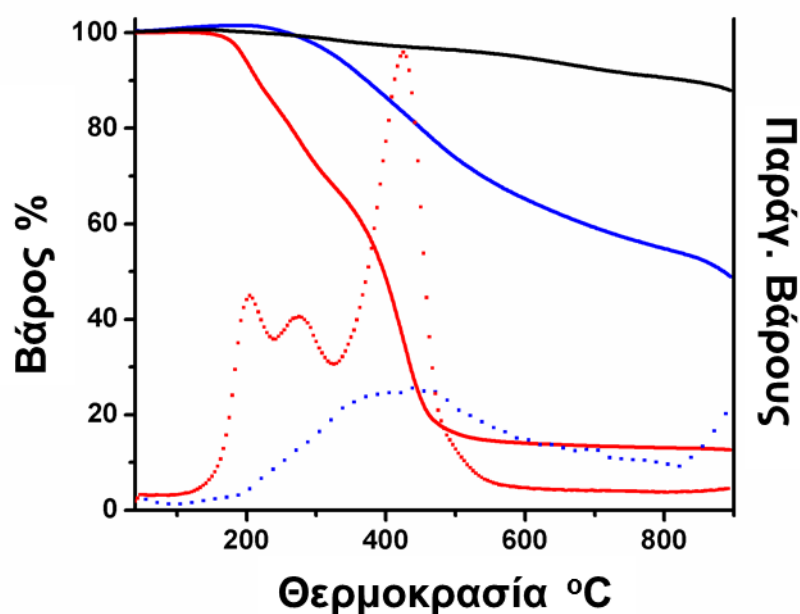


Εικόνα 4.26 Φωτογραφίες HR-TEM από Α) CQDs (στο ένθετο φάσμα XRD των CQDs), Β) CQDs-MWCNTs, Γ) oxMWCNTs και Δ) φωτογραφία AFM του υβριδικού υλικού CQDs-MWCNTs.

Η δυναμική σκέδαση φωτός αποτελεί ισχυρό εργαλείο για τη λήψη πληροφοριών που σχετίζονται απευθείας με το μέγεθος και την κατανομή μεγεθών νανοδομημένων υλικών σε υγρή φάση. Έτσι, μετά από μετρήσεις υδατικών αιωρημάτων CQDs βρέθηκε η μέση υδροδυναμική τους ακτίνα στα 6 nm σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των φωτογραφιών από HR-TEM. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι 2 μήνες μετά τη σύνθεση τους, οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν και η R_h βρέθηκε περίπου 200 nm υποδηλώνοντας τη δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων με τη πάροδο του χρόνου. Όπως είναι γνωστό, οι oxMWCNTs σχηματίζουν δομές επιμήκεις και όχι σφαιρικές. Ανεξάρτητα από το γεγονός αυτό, ότι η R_h όπως υπολογίστηκε από το DLS

ήταν ίση με 12 nm και το μόνο που δείχνει είναι το μικρό τους μέγεθος. Η R_h του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs βρέθηκε ίση με 37 nm, σημαντικά μεγαλύτερη των αρχικών CQDs αλλά και των oxMWCNTs υποδεικνύοντας έτσι την επιτυχή σύνδεση των CQDs στους MWCNTs με αποτέλεσμα το σχηματισμό του αποτελούμενου κυρίως από άνθρακα, νανοδομημένου, υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs.

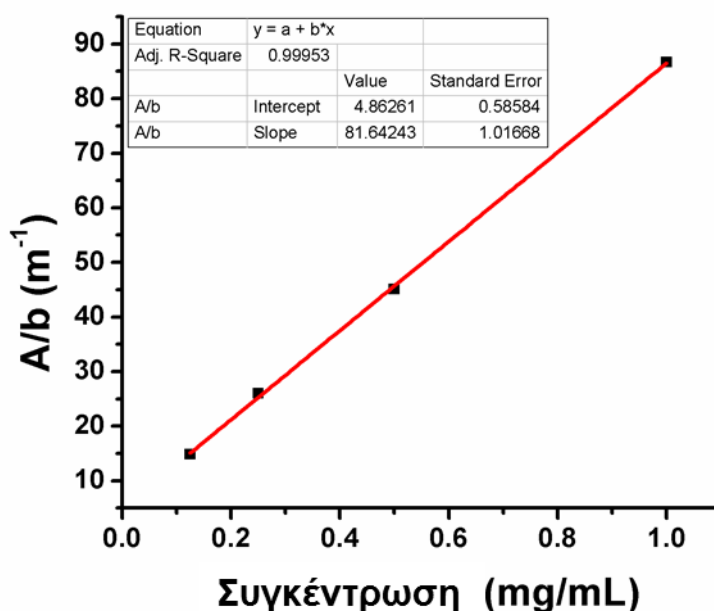
Η ποσότητα των CQDs πάνω στους MWCNTs προσδιορίστηκε μέσω TGA. Οι oxMWCNTs εμφανίζουν μία μικρή απώλεια μάζας της τάξης του 4% στο θερμοκρασιακό εύρος 220-450 °C κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, λόγω της απώλειας των ενσωματωμένων οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, ενώ οι CQDs έχασαν περίπου 85% της αρχικής μάζας τους (εικόνα 4.27). Αξιοσημείωτα, η απώλεια μάζας των CQDs πραγματοποιείται σε τρία βήματα στις θερμοκρασίες 206, 275 και 425 °C αντίστοιχα, σύμφωνα και με την παράγωγο του θερμογραφήματός τους. Αυτή η σταδιακή απώλεια μάζας αποδίδεται στην ετερογενή φύση των CQDs που περιέχουν πλούσια σε αμίνες επιφάνεια στην οποία οφείλεται η πρώτη μετάβαση στους 205 °C, και καλύπτεται από άμορφη πολυαμιδική ύλη, όπου λόγω αυτής εμφανίζεται η δεύτερη μετάβαση στους 275 °C, ενώ ο σε μεγάλο ποσοστό ανθρακούχος πυρήνας που περιέχει μη εκτενή γραφικά τμήματα (βλ. TEM και XRD ανάλυση), αποδομείται στους 425 °C. Αφ' ετέρου για το υβριδικό CQDs–MWCNTs παρατηρείται 33% απώλεια μάζας σε θερμοκρασιακό εύρος 220-520 °C, που αποδίδεται φυσικά στην αποικοδόμηση των CQDs (εικόνα 4.27). Είναι ενδιαφέρον το γεγονός πως παρατηρείται αύξηση της θερμικής σταθερότητας των CQDs μετά την ενσωμάτωσή τους στους oxMWCNTs, αφού αρχίζουν να αποικοδομούνται στους 352 °C, σε αντίθεση με τους 205 °C που είναι το θερμοκρασιακό σημείο που ξεκινά η αποικοδόμηση των CQDs. Αυτός ο ισχυρισμός αιτιολογείται από την αποδεδειγμένη υδροφιλικότητα των CQDs λόγω της άφθονης παρουσίας $-NH_2$ ομάδων στην επιφάνειά τους, επιτρέποντας τον εγκλεισμό μορίων νερού ή/και άλλων πρωτικών διαλυτών στην δομή τους, κάτι που δεν είναι εφικτό να συμβεί στην περίπτωση του υβριδικού CQDs–MWCNTs όπου οι λειτουργικές αμίνες συμμετέχουν στο σχηματισμό αμιδικών δεσμών.



Εικόνα 4.27 Θερμογραφήματα από oxMWCNTs (μαύρο), CQDs (κόκκινο), CQDs–MWCNTs (μπλε), καθώς και οι παράγωγοί τους (κόκκινη και μπλε διακεκομμένη γραμμή αντίστοιχα), υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μελέτες διαλυτοποίησης και σταθερότητας των CQDs σε διαφορετικούς διαλύτες. Βρέθηκε ότι οι CQDs είναι διαλυτές σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες όπως μεθανόλη, αιθανόλη, DMF καθώς και σε νερό, λόγω της πλούσιας σε αμίνες επιφάνειας των CQDs που συνεισφέρουν σε πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου με αυτούς τους διαλύτες. Αντίθετα ήταν αδιάλυτες σε διχλωρομεθάνιο, τολουόλιο, πετρελαϊκό αιθέρα και οξικό αιθυλεστέρα. Η υψηλότερη διαλυτότητα παρατηρήθηκε σε νερό και μεθανόλη, όπου η τιμή της έφτασε τα 155,3 και 116,5 mg mL⁻¹ αντίστοιχα. Επίσης υπολογίστηκε ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) των CQDs σε νερό και βρέθηκε ίσος με 81,64 L g⁻¹ m⁻¹, όπως υπολογίστηκε μετά από εφαρμογή του νόμου Beer-Lambert στα 340 nm και με τη βοήθεια καμπύλης τιτλοδότησης (εικόνα 4.28). Αντίθετα, έπειτα από την ενσωμάτωση των CQDs στους MWCNTs, η διαλυτότητα τους ήταν περιορισμένη. Ακόμα και σε πολικούς, πρωτικούς διαλύτες όπως το νερό και η μεθανόλη όπου οι αρχικές CQDs έδειξαν τις υψηλότερες τιμές διαλυτότητας, η διαλυτοποίηση του CQDs–MWCNTs ήταν ελάχιστη, ενώ σε άλλους οργανικούς διαλύτες ήταν

μηδενική. Αυτή η συμπεριφορά του υβριδικού αποδίδεται στη μη διαθεσιμότητα των ελεύθερων αμινών στην επιφάνεια των CQDs για να επάγουν ή/και να ενισχύουν την διαλυτοποίηση, καθώς συμπυκνώθηκαν με τις καρβοξυλομάδες των oxMWCNTs.



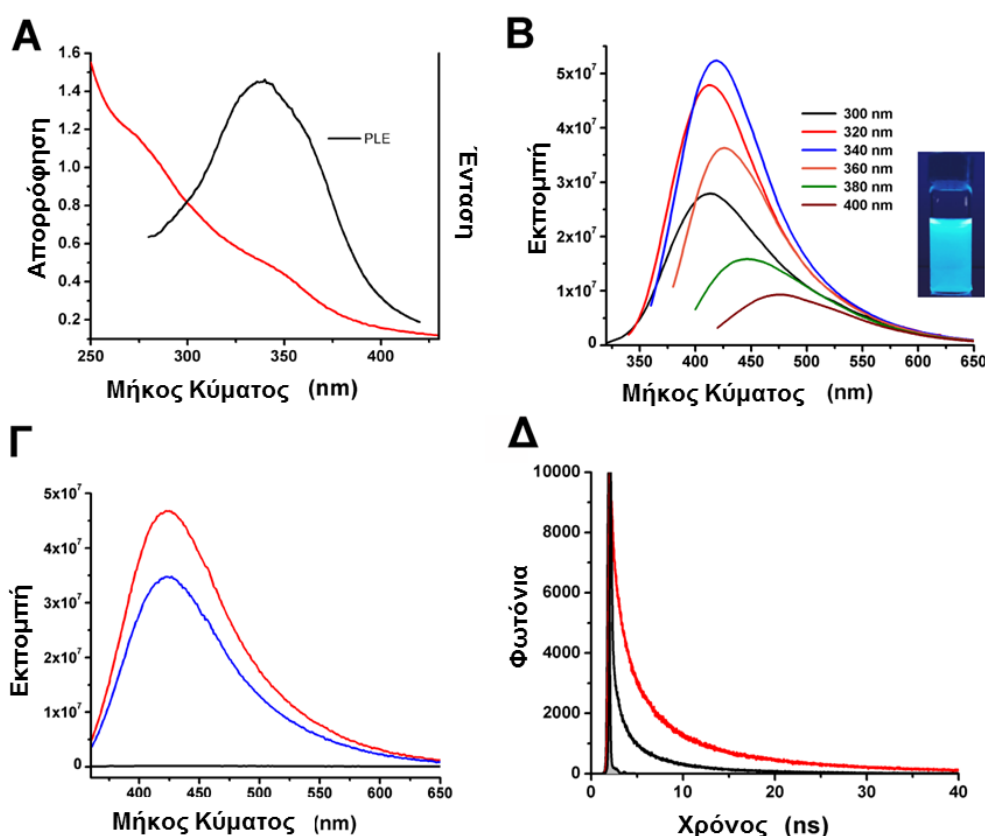
Εικόνα 4.28 Γραμμική προσαρμογή των τιμών A/b των τεσσάρων δειγμάτων CQDs ως προς την συγκέντρωσή τους. Η κλίση της ευθείας είναι $81,64 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$ και αντιστοιχεί στην τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) των CQDs σε νερό σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert.

Ακολούθως, οι οπτικές ιδιότητες των CQDs μελετήθηκαν με μετρήσεις φασματοσκοπίας σταθερής κατάστασης UV-Vis και φωτοφωταύγειας. Στο φάσμα ηλεκτρονιακής απορρόφησης (εικόνα 4.29 α), είναι ευδιάκριτοι δύο ώμοι στα 270 nm και 340 nm. Ο πρώτος αποδίδεται σε π - π^* μεταβάσεις των C=C δεσμών, ενώ ο δεύτερος σε n - π^* μεταβάσεις των C=O δεσμών ή/και σε παγίδευση ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων από την επιφάνεια των CQDs.²⁶⁵⁻²⁶⁷ Το φάσμα διέγερσης φωτοφωταύγειας χαρακτηρίζεται από μία ευρεία ταινία που το μέγιστο της βρίσκεται στα 340 nm (εικόνα 4.29 α), δείχνοντας αρχικά πως η μέγιστη ένταση εκπομπής επιτυγχάνεται με διέγερση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος αλλά κυρίως πως οι CQDs έχουν την ικανότητα να εκπέμπουν μετά από διέγερση από ένα μεγάλο εύρος μηκών

κύματος που ξεκινά από τα 270 nm ως περίπου 400 nm (εικόνα 4.29 β). Η ιδιότητα αυτή αιτιολογείται από την κατανομή μεγεθών των CQDs και επηρεάζει ανάλογα τις ιδιότητες φωτοφωταύγειας. Παρόλα αυτά η μέγιστη ένταση της κορυφής εκπομπής επιτυγχάνεται όταν οι CQDs διεγείρονται από μονοχρωματική ακτινοβολία 340 nm.

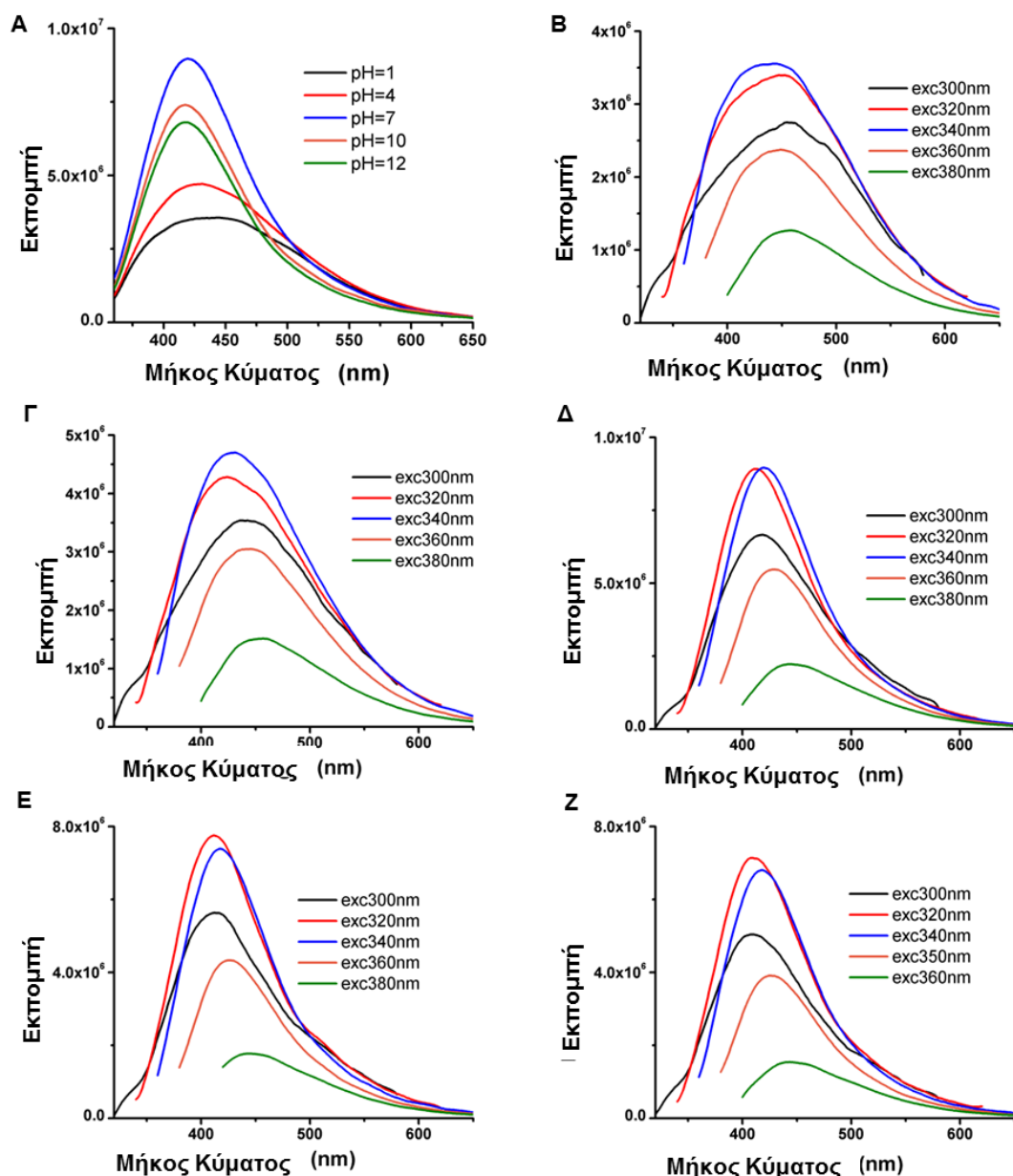
Οι ιδιότητες φωτοφωταύγειας του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs διερευνήθηκαν και συγκρίθηκαν με αυτές των CQDs. Σε αυτό το πλαίσιο, η χαρακτηριστική κορυφή των CQDs στα 420 nm μετά από διέγερση στα 340 nm, βρέθηκε μετακινημένη κατά 10 nm προς το κόκκινο και ποσοτικά αποσβεσμένη στο υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs (εικόνα 4.29 γ), συγκρίνοντας δείγματα που εμφανίζουν ίση απορρόφηση στα 340 nm, που είναι και το μήκος κύματος διέγερσης. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη ισχυρών ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο συστατικών στις διεγερμένες καταστάσεις. Επίσης, η απόσβεση του φθορισμού των CQDs στο υλικό CQDs–MWCNTs υποστηρίζει τη μεταφορά ηλεκτρονίων ή/και ενέργειας σαν μηχανισμό αποδιέγερσης της απλής διεγερμένης κατάστασης των CQDs. Συνεχίζοντας την διερεύνηση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ CQDs και MWCNTs στο υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs, χρησιμοποιήθηκε η χρονο – αναλυτική φθορισμομετρία. Τα χαρακτηριστικά των χρόνων ζωής του φθορισμού των CQDs και CQDs–MWCNTs συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν λεπτομερώς. Η ανάλυση της αποδιέγερσης του φθορισμού των CQDs από την απλή διεγερμένη κατάσταση μετά από διέγερση στα 375 nm βρέθηκε ίση με 7,3 ns μετά από μονο-εκθετική προσαρμογή. Αντίστοιχα, για το CQDs–MWCNTs αναγνωρίστηκαν δύο μηχανισμοί αποδιέγερσης που αντιστοιχούν σε δύο πληθυσμούς. Ο πληθυσμός με τον πιο αργό χρόνο αποδιέγερσης βρέθηκε ίσος με 5,8 ns, ενώ ο δεύτερος αντιστοιχεί σε πιο γρήγορο χρόνο ίσο με 300 ps. Ο πρώτος χρόνος προέρχεται από CQDs που δεν αλληλεπιδρούν με τους MWCNTs για αυτό είναι και παρόμοιος με τον χρόνο αποδιέγερσης των ελεύθερων CQDs (δηλαδή 7,3 ns). Αντίθετα ο γρηγορότερος χρόνος αντιστοιχεί στην απόσβεση του φθορισμού της έντασης εκπομπής από την απλή διεγερμένη κατάσταση των CQDs που αλληλεπιδρούν ισχυρά με τους MWCNTs στο υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs (εικόνα 4.29 δ). Συγκρίνοντας τις τιμές των χρόνων ζωής φωτοφωταύγειας που βρέθηκαν για τα δύο

δείγματα, υπολογίστηκε η σταθερά βαθμού απόσβεσης (k^S_q) της απλής διεγερμένης κατάστασης των CQDs στο υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs και βρέθηκε ίση με $3,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Επίσης, η αντίστοιχη κβαντική απόδοση υπολογίστηκε (Φ^S_q) και βρέθηκε 0,96. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκε πείραμα αναφοράς κατά το οποίο οι CQDs και οι οxMWCNTs απλά αναμίχθηκαν (δηλ. χωρίς δημιουργία ομοιοπολικού αμιδικού δεσμού), συγκροτώντας νανομίγματα CQDs/οxMWCNTs. Όταν εξετάστηκε το υλικό αναφοράς με φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού, διαπιστώθηκε 25% απόσβεση σε πλήρη αντίθεση με τη σχεδόν πλήρη απόσβεση φθορισμού που παρατηρήθηκε στο κύριο υβριδικό υλικό CQDs–οxMWCNTs.



Εικόνα 4.29 Α) Φάσματα UV-Vis απορρόφησης (κόκκινη γραμμή) και διέγερσης φωτοφωταύγειας (μαύρη γραμμή) των αρχικών CQDs. Β) Φάσματα εκπομπής φθορισμού όπως συλλέχθηκαν σε νερό μετά από διέγερση σε διαφορετικά μήκη κύματος (ένθετο ψηφιακή φωτογραφία των φθορίζοντων CQDs σε νερό, μήκος κύματος διεγείρουσας ακτινοβολίας: 365 nm) . Γ) Φάσματα εκπομπής των αρχικών CQDs (κόκκινη γραμμή), του πειράματος αναφοράς (μπλε γραμμή) και του υβριδικού υλικού CQDs–MWCNTs (μαύρη γραμμή). Δ) Καμπύλες του χρόνου αποδιέγερσης των CQDs (κόκκινη γραμμή) και CQDs–MWCNTs (μαύρη γραμμή), $\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$.

Σε μια προσπάθεια να ερμηνευτεί ο μηχανισμός φωτοφωταύγειας των CQDs, διενεργήθηκαν πρόσθετες μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν πέντε διαφορετικά υδατικά διαλύματα CQDs, ρυθμίζοντας την τιμή pH στα 1, 4, 7, 10 και 12 αντίστοιχα κρατώντας σταθερή την συγκέντρωση. Με αυτό τον τρόπο οι αμίνες που βρίσκονται στην επιφάνεια τους πρωτονιώνονται σε όξινες τιμές pH, άρα αναμένονται αλλαγές στα φάσματα εκπομπής σε αυτές τις τιμές pH σε σύγκριση με ουδέτερες ή βασικές συνθήκες όπου εκεί οι αμινομάδες αποπρωτονιώνονται. Όντως, σε βασικά pH παρατηρείται μία μικρή μετατόπιση προς το μπλε (κατά 4 nm) της ταινίας εκπομπής των CQDs, συνοδευόμενη με μία μικρή μείωση της έντασής της. Αντίθετα, σε όξινες τιμές pH η μείωση της έντασης της εκπομπής ήταν μεγαλύτερη, ενώ παρατηρήθηκε και μία μετατόπιση προς το κόκκινο αυτή τη φορά κατά 10 nm (εικόνα 4.30 α). Επιπλέον, η μετατόπιση της κορυφής φωτοφωταύγειας προς μεγαλύτερα μήκη κύματος καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος ήταν πιο έντονη σε ουδέτερες και βασικές συνθήκες pH σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μετατοπίσεις που παρατηρήθηκαν όταν μετρήθηκαν όξινα διαλύματα CQDs. Συγκεκριμένα, η μετατόπιση που παρατηρήθηκε καθώς το μήκος κύματος μεταβαλλόταν στο εύρος 300-380 nm ήταν 18 nm σε τιμές pH 1 και 4 (εικόνα 4.30 β, γ), ενώ αντίστοιχα για pH 7, 10 και 12 η μετατόπιση βρέθηκε περίπου 37 nm (εικόνα 4.30 δ-ζ). Συνολικά, τα ευρήματα αυτά δείχνουν ότι η εκπομπή των CQDs είναι αποτέλεσμα παγίδευσης ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων από την επιφάνεια των CQDs.²⁶⁴ Παρόλα αυτά, η ένταση της εκπομπής αυτής θα πρέπει να αποδοθεί σε συνεργιστικά φαινόμενα, αποτέλεσμα και της επιφάνειας αλλά και του πυρήνα των CQDs, αναλογιζόμενοι ότι η ένταση της εκπομπής αν και μεταβάλλεται από τιμές pH 1-12, ποτέ δεν αποσβαίνεται.



Εικόνα 4.30 Φάσματα εκπομπής των CQDs A) σε διαφορετικές τιμές pH μετά από διέγερση μήκους κύματος 340 nm και σε τιμές B) pH 1, Γ) pH 4, Δ) pH 7, Ε) pH 10 και Ζ) pH 12 μετά από διάφορα μήκη κύματος διέγερσης από 300-380 nm.

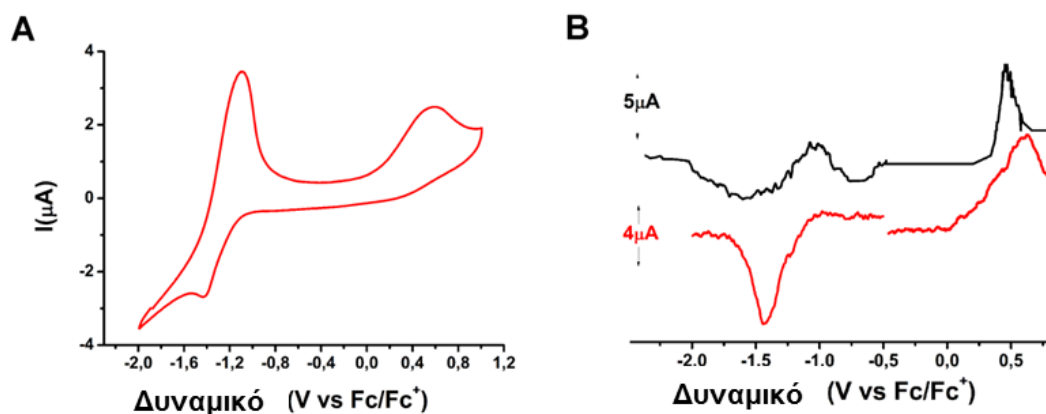
Τέλος, μελετήθηκαν οι οξειδωαναγωγικές ιδιότητες των CQDs. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (CV), ενώ για σύγκριση χρησιμοποιήθηκε ζεύγος φερροκενίου/κατιόντων φερροκενίου (Fc/Fc^+ 0.33 V) σε DMF με ρυθμό σάρωσης 100 mV s^{-1} , χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα, καλώδιο πλατίνας σαν αντιηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς και εξαφθοροφωσφορικό τετραβουτυλο-αμμώνιο

(Bu₄NPF₆) σαν ηλεκτρολύτη. Οι CQDs εμφανίζουν μία μη αντιστρεπτή οξειδωση στα +0,54 V και μία ψευδο-αντιστρεπτή αναγωγή στα -1.26 V (εικόνα 4.31 α). Βασιζόμενοι σε αυτά τα στοιχεία υπολογίστηκε το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα των CQDs και βρέθηκε 1,80 eV. Αντίθετα οι μετρήσεις CV δεν αποκάλυψαν ξεκάθαρα την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του υβριδικού CQDs–MWCNTs, έτσι έγινε χρήση της τεχνική διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (DPV). Έτσι κατά την οξειδωτική DPV πορεία παρατηρήθηκε μετατόπιση προς αρνητικά δυναμικά κατά 100 mV της διαδικασίας λόγω της παρουσίας των CQDs στο υβριδικό CQDs – oxMWCNTs, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι CQDs οξειδώνονται ευκολότερα όταν είναι σε αλληλεπίδραση με τους MWCNTs στο υβριδικό υλικό. Επίσης, κατά την αναγωγική διαδικασία παρατηρήθηκε μία ασθενής ευρεία κορυφή στα -0,77 V που σχετίζεται με την αναγωγή των MWCNTs του υβριδικού CQDs– oxMWCNTs. Ως εκ τούτου, το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα για το υλικό CQDs–MWCNTs υπολογίστηκε στα 1,2 eV. Στον πίνακα 4.7 παρουσιάζονται όλες οι φωτοφυσικές παράμετροι και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά για τα υλικά CQDs και CQDs–MWCNTs όπως υπολογίστηκαν μετά τις φωτοφυσικές και οξειδοαναγωγικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 4.7 Τιμές εκπομπής και χρόνοι ζωής φωτοφωταύγειας και δυναμικά οξειδοαναγωγής όπως προέκυψαν από τις αντίστοιχες τεχνικές για τα CQDs και CQDs–MWCNTs.

Δείγμα	Φωτοφυσικές ιδιότητες			Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες ^β			
	Εκπομπή ^α (nm)	Χρόνος ζωής (ns)					
		τ ₁	τ ₂	E _{ox}	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E _g
CQDs	420	7,3	-	+0,54 ^δ	-1,26 ^δ	-	1,80 ^ζ
CQDs– MWCNTs	430 ^υ	5,8	0,3	+0,44 ^ε	-0,77 ^ε	-1,66 ^ε	1,20 ^ζ

^α Η μέτρηση έγινε με νερό ως διαλύτη μετά από φωτοδιέγερση μήκους κύματος 340 nm. ^β Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πρότυπο κελί τριών ηλεκτροδίων με υαλώδη άνθρακα σαν ηλεκτρόδιο εργασίας, καλώδια από πλατίνα σαν αντιηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς, εισάγοντας 0,1 M Bu₄NPF₆ σε DMF σαν ηλεκτρολύτη. Οι τιμές των δυναμικών είναι σε Volt έναντι Fc/Fc⁺. ^γ Αποσβησμένη σε σχέση με την εκπομπή των καθαρών CQDs. ^δ Δεδομένα από CV. ^ε Δεδομένα από DPV. ^ζ Οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων δείχνονται σε eV.



Εικόνα 4.31 Α) Γράφημα CV των CQDs, όπως προέκυψε με ρυθμό σάρωσης 100 mV s⁻¹, Β) Οξειδωτικές και αναγωγικές διεργασίες από DPV για τα CQDs (κόκκινη γραμμή) και CQDs-MWCNTs (μαύρη γραμμή) με ρυθμό σάρωσης 25 mV s⁻¹. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε ξηρό και απαερωμένο DMF χρησιμοποιώντας Bu₄NPF₆ ως ηλεκτρολύτη.

4.6 Δημιουργία χιμαιρικών υλικών αποτελούμενων από κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs), πολυ[(σουλφαμικό-καρβοξυλικό)νάτριο-ισοπρένιο]-*b*-πολυ(αιθυλενοξειδίο) (CSS-IEO-3) και αλβουμίνη (CQDs/Pol•BSA)

Έχοντας εξετάσει αναλυτικά τις εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες των CQDs και ιδιαίτερα το φθορισμό τους, ο επόμενος στόχος ήταν η αξιοποίηση αυτών των ιδιοτήτων σε βιο-απεικονιστικές εφαρμογές. Για το σκοπό αυτό, οι CQDs επικαλύφθηκαν μη ομοιοπολικά με το συμπολυμερές πολυ[(σουλφαμικό-καρβοξυλικό) νάτριο - ισοπρένιο] -*b*- πολυ (αιθυλενοξειδίο) (CSS-IEO-3). Η

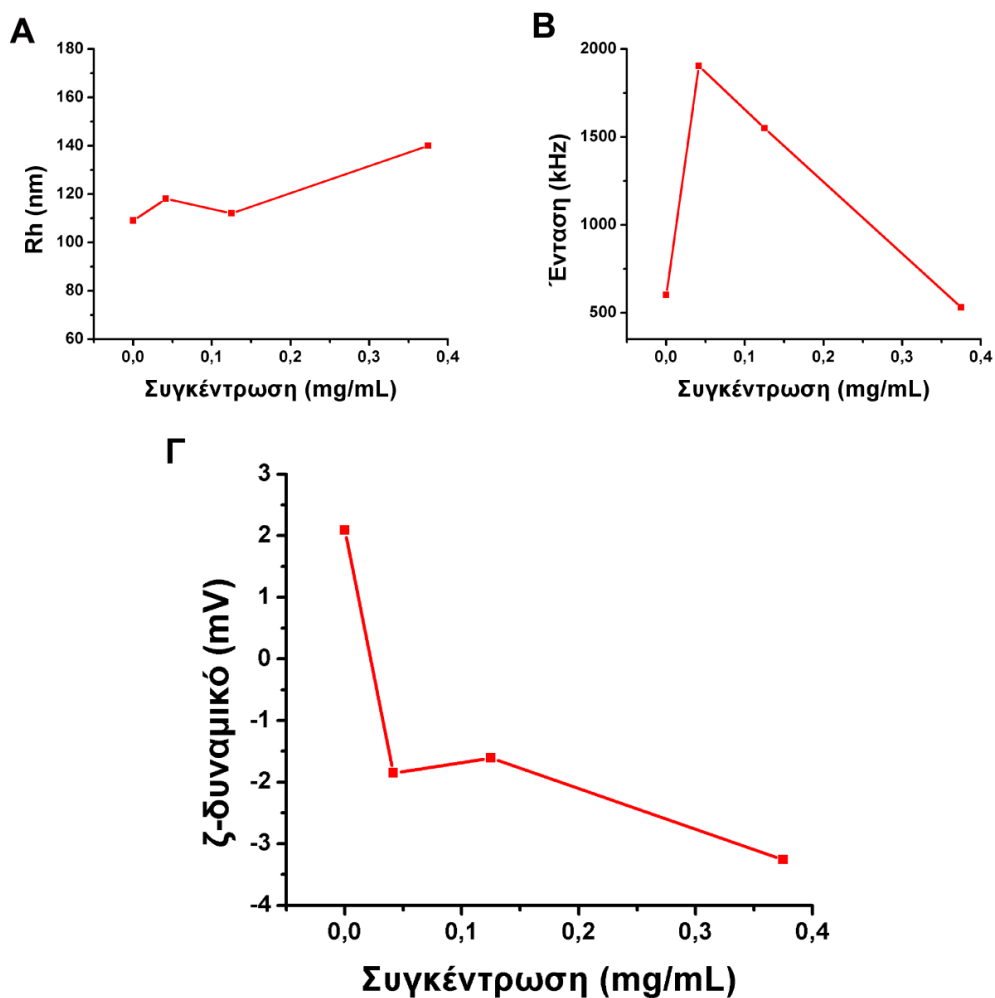
επιλογή του πολυμερούς στηρίχθηκε στο γεγονός πως η συστάδα που περιέχει το ισοπρένιο παρουσιάζει αρνητικό φορτίο όπου ιδανικά επιτρέπει την αλληλεπίδραση μέσω δυνάμεων Coulomb με τις θετικά φορτισμένες CQDs, ενώ η συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) παρουσιάζει μειωμένη ανιχνευσιμότητα από τους αμυντικούς μηχανισμούς του οργανισμού,^{268, 269} κάτι που είναι επιθυμητό για τις εφαρμογές τις οποίες στοχεύει η συγκεκριμένη εργασία. Αντίστοιχα οι CQDs εμφανίζουν έντονη εκπομπή φθορισμού όταν διεγερθούν σε ένα εύρος μηκών κύματος από 280 ως και 400 nm. Όταν μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε διαφορετικές τιμές pH, παρόλο που παρατηρήθηκαν διαφορές, η ένταση της φωτοφωταύγειάς τους δεν επηρεάστηκε σε σημαντικό βαθμό (βλ. κεφ 4.5). Επίσης, αποδείχθηκε η παρουσία μεγάλου αριθμού αμινομάδων στην επιφάνειά τους, έτσι με την μείωση του pH στο 4, επιτυγχάνεται η πρωτονίωση των αμινομάδων που προσδίδουν στις CQDs το θετικό φορτίο που χρειάζεται για την ηλεκτροστατική σύμπλεξη του CSS-IEO-3 στην επιφάνειά τους (πίνακας 4.8). Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η τάση των CQDs να συσσωματώνονται με τη πάροδο του χρόνου, είναι μεγάλη. Έτσι η υδροδυναμική ακτίνα για υδατικά διαλύματα CQDs σε ουδέτερο pH ακριβώς μετά την σύνθεση τους βρέθηκε στα 6 nm (βλ. Κεφ. 4.5), μετά από ένα μήνα βρέθηκε στα 88 nm, ενώ μετά από δύο μήνες αυξήθηκε στα 200 nm περίπου. Για το λόγο αυτό, στην ανάλυση των αποτελεσμάτων για τη συγκεκριμένη εργασία, οι τιμές των R_h παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους καθώς οι μετρήσεις έγιναν σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Παρόλα αυτά, αυτή η έντονη συσσωμάτωση δεν επηρεάζει ούτε στο ελάχιστο τη σταθερότητα των υδατικών διαλυμάτων CQDs καθώς και τις οπτικές ιδιότητές τους και συγκεκριμένα την φωτοφωταύγειά τους. Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι τιμές της R_h και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε όξινες, βασικές και ουδέτερες τιμές pH, όπως προέκυψαν από μετρήσεις DLS. Παρατηρείται μείωση της R_h σε όξινο περιβάλλον καθώς η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας δεν εμφανίζει διαφορές σε σχέση με αυτήν σε ουδέτερο περιβάλλον. Αντίθετα, με μια πρώτη ματιά δεν εντοπίζονται αλλαγές στο μέγεθος των συσσωματωμάτων CQDs σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον, όμως η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας μαρτυρά αποσυσσωμάτωση

των δομών με ταυτόχρονη διόγκωση του πολυμερικού περιβλήματος των CQDs με αποτέλεσμα η R_h μεταξύ pH 7 και 10 να μην μεταβάλλεται αισθητά.

Πίνακας 4.8 Μετρήσεις DLS και ζ-δυναμικού των CQDs σε τιμές pH 4, 7, και 12.

CQDs	R_h (nm)	Ένταση (kHz)	ζ-δυναμικό (mV)
pH = 4	63	800	+20.1
pH = 7	88	760	-14.4
pH = 10	99	300	-16.7

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση υδατικού διαλύματος των θετικά φορτισμένων CQDs σε pH = 4 με το αρνητικά φορτισμένο συμπολυμερές CSS-IEO-3. Τα αποτελέσματα όπως καταγράφηκαν με DLS και ζ-δυναμικό επιβεβαίωσαν την επιτυχή ηλεκτροστατική ενσωμάτωση του πολυμερούς στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια των CQDs. Πιο αναλυτικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις CSS-IEO-3 σε διάλυμα CQDs από 0 - 0,375 mg mL⁻¹. Με την αύξηση της ποσότητας του πολυμερούς παρατηρείται μικρή αύξηση της R_h και ταυτόχρονη αύξηση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας υποδεικνύοντας την επιτυχή επικάλυψη των κβαντικών τελειών από το CSS-IEO-3 (εικόνα 4.32 Α, Β). Επιπλέον, το θετικό επιφανειακό φορτίο των CQDs που οφείλεται στις πρωτονιωμένες αμίνες που υπάρχουν σε αφθονία στην επιφάνειά τους, εξουδετερώνεται και καταλήγει τελικά σε αρνητικές τιμές (-3.26 mV) συμπεραίνοντας την κατάληψη των θετικών αμινομάδων από τα αρνητικά φορτισμένα τμήματα του πολυμερούς CSS-IEO-3 (εικόνα 4.32 Γ). Στον πίνακα 4.9 φαίνονται αναλυτικά οι τιμές από τις μετρήσεις DLS και ζ-δυναμικού.

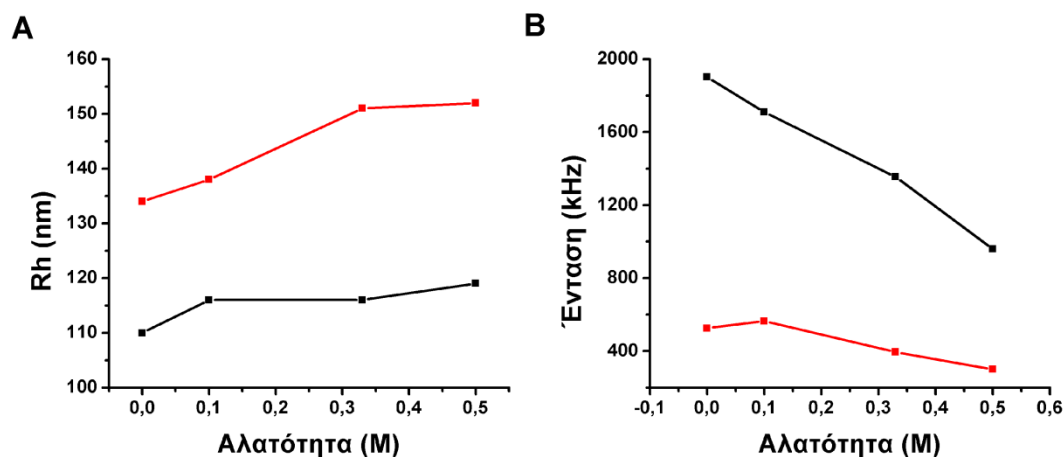


Εικόνα 4.32 Μελέτη υδροδυναμικού μεγέθους και επιφανειακού φορτίου όπως προέκυψαν από τις τεχνικές DLS και ζ-δυναμικό μετά από τιτλοδότηση υδατικού διαλύματος CQDs με CSS-IEO-3.

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικής σκέδασης φωτός και ζ-δυναμικού μετά από τιτλοδότηση υδατικού διαλύματος CQDs με CSS-IEO-3.

Δείγμα	R_h (nm)	Ένταση (kHz)	ζ-δυναμικό (mV)
CQDs	109	600	+2.09
CQDs/Pol 1	118	1903	-1.85
CQDs/Pol 2	112	1549	-1.61
CQDs/Pol 3	140	530	-3.26
CSS-IEO-3	195	445	-17.8

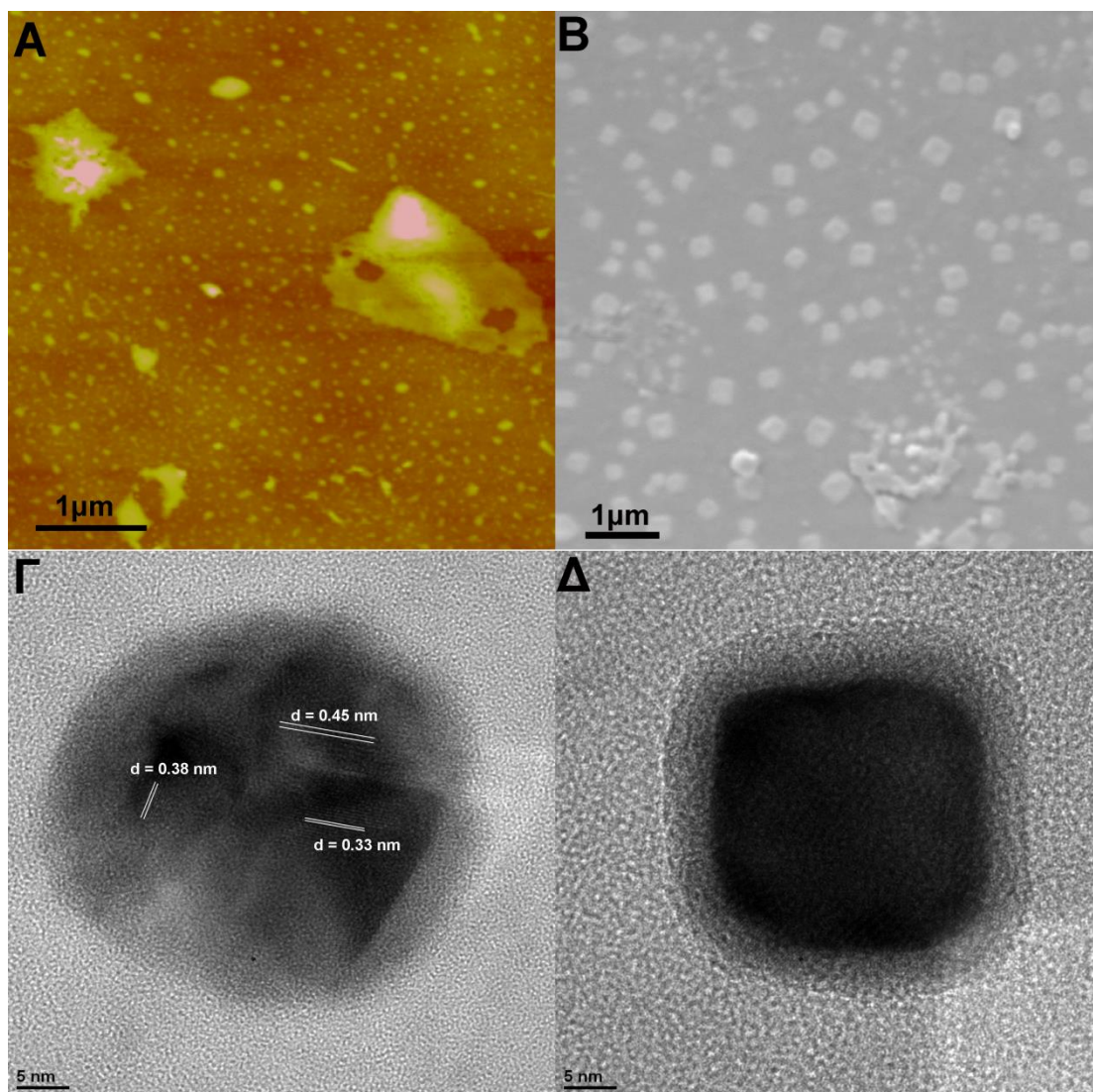
Η μελέτη του μεγέθους και ειδικά της σταθερότητας των υβριδικών συστημάτων CQDs/Pol συνεχίστηκε αυτή τη φορά μεταβάλλοντας τις συνθήκες αλατότητας σε μια προσπάθεια μίμησης του περιβάλλοντος του ανθρώπινου οργανισμού. Η δυναμική σκέδαση φωτός και οι μετρήσεις ζ-δυναμικού έδωσαν και πάλι χρήσιμες πληροφορίες καθώς δύο διαφορετικά δείγματα CQDs/Pol με αναλογία κατά βάρος CQDs και CSS-IEO-3 3:1 και 1:3 αντίστοιχα, τιτλοδοτήθηκαν με προσθήκες υδατικού διαλύματος NaCl. Και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται μικρή αύξηση της R_h και μείωση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με την αύξηση της αλατότητας. Συγκεκριμένα, η υδροδυναμική ακτίνα για το σύστημα CQDs/Pol 1 κυμαίνεται από 110 ως 119 nm, ενώ η ένταση για το ίδιο σύστημα ξεκινά από 1910 kHz και καταλήγει στα 960 kHz (εικόνα 4.33). Αντίστοιχα, η ακτίνα του συστήματος CQDs/Pol 3 αυξάνεται από τα 134 nm στα 152 nm και η ένταση του μειώνεται αισθητά από τα 525 kHz στα 300 kHz. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν αποσυσσωμάτωση των δομών όπως συνιστά η μείωση της έντασης και ταυτόχρονη διαστολή των νανοδομών συνοδευόμενη από επιμήκυνση των αλυσίδων του CSS-IEO-3.



Εικόνα 4.33 Τιτλοδότηση των CQDs/Pol 1 και CQDs/Pol 3 με διάλυμα NaCl και καταγραφή της συμπεριφοράς του με δυναμική σκέδαση φωτός.

Στη συνέχεια, ακολούθησε λεπτομερής μορφολογικός χαρακτηρισμός του νανোসυστήματος CQDs/Pol με χρήση των τεχνικών μικροσκοπίας AFM, SEM και HR-TEM. Σε πρώτη φάση η απεικόνιση με AFM δεν ξεκαθάρισε το τοπίο όσον αφορά την δομή των CQDs/Pol. Το μόνο που συμπεράνθηκε ήταν η

ανομοιογένεια του δείγματος από την παρουσία μικρών αλλά και πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων που κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα ως και μικρόμετρα (εικόνα 4.34 Α). Περισσότερο διαφωτιστική ήταν η απεικόνιση με SEM των CQDs/Pol όπου αυτή τη φορά το δείγμα φαίνεται πιο ομοιογενές. Συγκεκριμένα διακρίνονται δύο πληθυσμοί: ένας μικρού μεγέθους λίγων νανομέτρων, που είναι δύσκολο να καθορίσει κανείς το ακριβές μέγεθός του με τη συγκεκριμένη τεχνική και ένας μεγαλύτερου μεγέθους που κυμαίνεται από 250 ως 350 nm. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι δομές που εμφανίζονται έχουν σχήμα σφαίρας ή κύβου (εικόνα 4.34 Β). Η μικροσκοπία HR-TEM αρχικά επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα από το SEM όσον αφορά τη μορφολογία του υβριδικού CQDs/Pol, και επιπρόσθετα έδωσε περαιτέρω πληροφορίες για την οργάνωση των CQDs και του πολυμερούς CSS-IEO-3 στο υβριδικό υλικό αλλά και τη φύση του χάρη στην υψηλή της ανάλυση. Στην εικόνα 4.34 Γ διακρίνεται ξεκάθαρα η σφαιρική δομή του υβριδικού υλικού με διάμετρο 45 nm. Επίσης ήταν εφικτή η αναγνώριση γραφιτικών πλεγμάτων που η απόσταση μεταξύ τους κυμαίνεται από 0,33 ως 0,45 nm και αντιστοιχούν στο πλεγματικό επίπεδο [002] του γραφίτη. Εύκολα διαπιστώνει κανείς ότι οι πιο σκοτεινές περιοχές απεικονίζουν CQDs και άρα η συγκεκριμένη δομή αντιστοιχεί σε συσσωμάτωμα 3-4 CQDs, ενώ οι φωτεινές αντιστοιχούν στο CSS-IEO-3 που περιβάλλει αυτά. Αυτή η οργάνωση είναι επίσης διακριτή στην εικόνα 4.34 Δ όπου η δομή που απεικονίζεται είναι μάλλον κυβική με πολυμερικό περίβλημα πάχους 5 nm.



Εικόνα 4.34 Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες του υβριδικού υλικού CQDs/Pol όπως συλλέχθηκαν από Α) AFM, Β) SEM και Γ), Δ) HR-TEM.

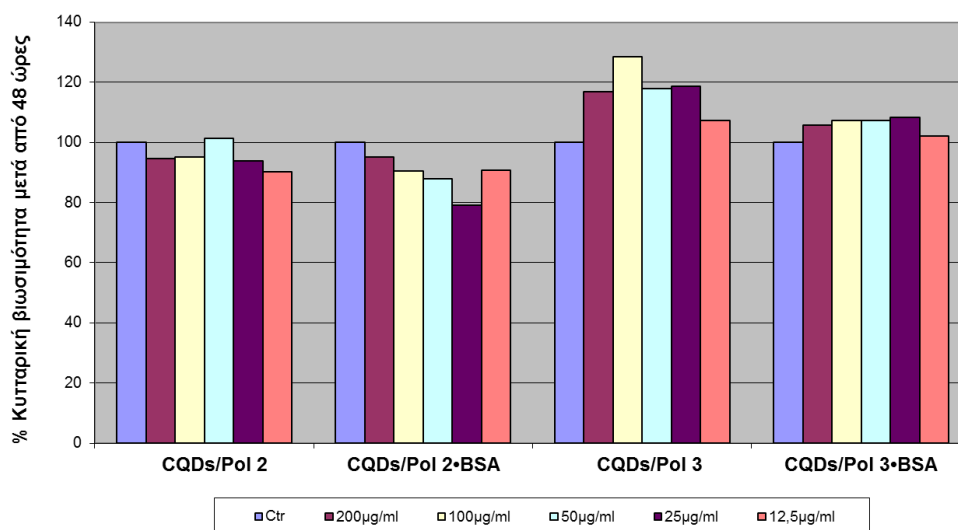
Σε μια προσπάθεια να διερευνηθεί η ικανότητα του νανοσυνόλου CQDs/Pol ως νανο-μεταφορέας φαρμάκων η πρωτεΐνη BSA συμπλέχθηκε στην επιφάνειά του μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Στο πίνακα 4.10 εμφανίζονται τα δεδομένα της μελέτης του χιμαιρικού CQDs/Pol•BSA με DLS και μετρήσεις ζ-δυναμικού. Παρόλο που δεν φαίνονται διαφορές στην R_h και την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με το DLS, η οριακή αλλαγή του επιφανειακού φορτίου μετά την προσθήκη της BSA από -6,07 σε -3,92 mV, πιστοποιεί την ενσωμάτωση της στο υβριδικό πιθανότατα με κατάληψη των αρνητικών φορτισμένων περιοχών του υβριδικού με τα θετικά φορτισμένα τμήματα της πρωτεΐνης και τη δημιουργία του χιμαιρικού CQDs/Pol•BSA. Ως

πείραμα αναφοράς επιχειρήθηκε παρόμοια η πρόσδεση της θετικά φορτισμένης πρωτεΐνης λυσοζύμης. Λόγω των περισσότερων θετικών φορτίων η ενσωμάτωση της λυσοζύμης στο υβριδικό ήταν μεγάλη, όπως φαίνεται και από την αύξηση του επιφανειακού δυναμικού, αυξάνοντας παράλληλα την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι το χιμαιρικό υλικό CQDs/Pol•BSA αλλά και το υβριδικό υλικό CQDs/Pol εξετάστηκαν με φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού όπου δεν προέκυψαν διαφορές σε σχέση με το αντίστοιχης συγκέντρωσης υδατικό διάλυμα των αρχικών CQDs. Έτσι εξασφαλίζεται ότι δεν υφίστανται φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας ή φορτίων από τα CQDs στο CSS-IEO-3 ή/και στην πρωτεΐνη με αποτέλεσμα την απόσβεση της εκπομπής φθορισμού των CQDs, κάτι που δε θα ήταν επιθυμητό όταν ο απώτερος σκοπός είναι η χρήση του υλικού σε εφαρμογές βιο-απεικόνισης.

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα από μετρήσεις DLS και ζ-δυναμικού για το χιμαιρικό υλικό CQDs/Pol•BSA.

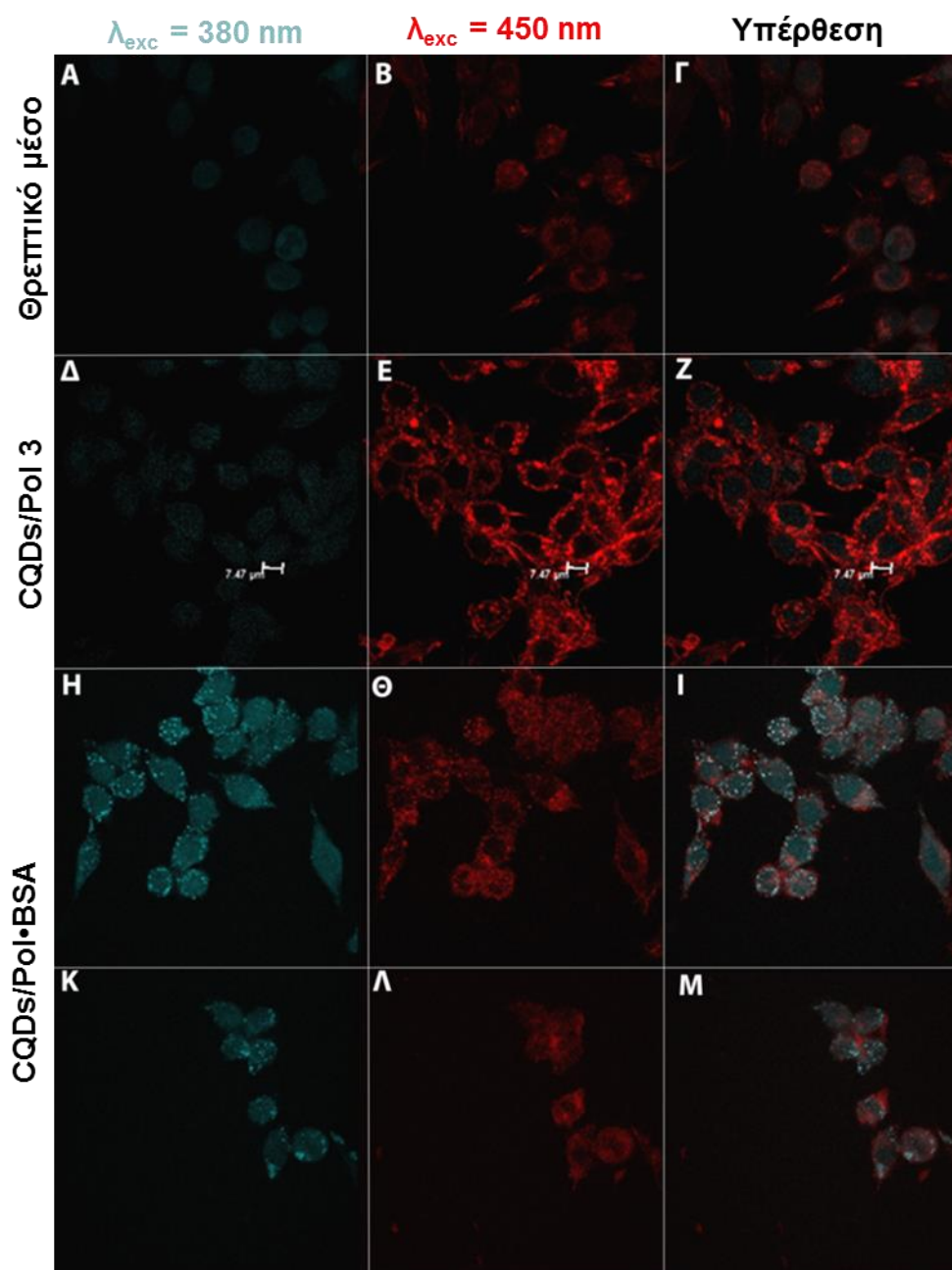
Δείγμα	R_h (nm)	Ένταση (kHz)	ζ-δυναμικό (mV)
CQDs/Pol 3	121	970	-6.07
CQDs/Pol•BSA	108	970	-3.92
CQDs/Pol•Lys	113	2484	-1.16

Σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Βιολογίας, Φαρμακευτικής Χημείας και Βιοτεχνολογίας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, τα υβριδικά υλικά CQDs/Pol 2 και CQDs/Pol 3 και τα αντίστοιχα χιμαιρικά υλικά με προσθήκη BSA (δηλ. CQDs/Pol•BSA), εισάχθηκαν σε RKO κυτταρικές σειρές με καρκινικά κύτταρα του παχέος εντέρου, ώστε να διαπιστωθεί η βιωσιμότητα των κυττάρων παρουσία των υλικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 4.35 όπου και φαίνεται ξεκάθαρα η βιοσυμβατότητα των υλικών, γεγονός που τα καθιστά υποψήφια για εφαρμογές βιοτεχνολογίας.



Εικόνα 4.35 Αποτελέσματα κυτταρικής βιωσιμότητας των υλικών CQDs/Pol και CQDs/Pol-BSA. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται είναι στα όρια του στατιστικού λάθους.

Το επόμενο στάδιο της μελέτης του CQDs/Pol-BSA περιελάμβανε την εναπόθεση του υλικού σε κύτταρα και τη συλλογή ψηφιακών φωτογραφιών μέσω συνεστιακού μικροσκοπίου κατά τη διέγερση τους με ακτινοβολία μήκους κύματος κοντά στο μήκος κύματος που διεγείρονται τα CQDs (δηλ. 300-400 nm). Με τον τρόπο αυτό, οι CQDs φθορίζουν και είναι δυνατός ο εντοπισμός τους σε σχέση με τα κύτταρα. Όντως, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.36 H-M, οι φωτογραφίες από το μικροσκόπιο δείχνουν την προσκόλληση του CQDs/Pol-BSA στην κυτταρική μεμβράνη και σε αρκετές περιπτώσεις την εισαγωγή ποσότητας του στο εσωτερικό των κυττάρων. Αντίθετα όταν εξετάστηκε CQDs/Pol, απουσία της πρωτεΐνης δεν έγινε εφικτή η λήψη φωτογραφιών που να διακρίνεται φθορίζον υλικό (εικόνα 4.36 Δ-Z), από όπου συμπεραίνεται ότι το CQDs/Pol απομακρύνθηκε με την απομάκρυνση του θρεπτικού μέσου, χωρίς ποσότητα αυτού να προσκολληθεί στην επιφάνεια ή/και να εισχωρήσει στο εσωτερικό των κυττάρων. Διαπιστώνεται λοιπόν ότι η παρουσία της BSA στην επιφάνεια του CQDs/Pol-BSA είναι καταλυτική για την επιτυχή εγκόλπωση/εισαγωγή των φθορίζοντων υλικών στα κύτταρα.



Εικόνα 4.36 Φωτογραφίες που απεικονίζουν το χιμαιρικό υλικό CQDs/Pol-BSA προσροφημένο σε κύτταρα. Οι φωτογραφίες Α, Β και Γ απεικονίζουν κύτταρα που έμειναν σε θρεπτικό μέσο για 6 h μετά από ακτινοβολήση στα 380 nm (Α), στα 450 nm (Β) και την υπέρθεση αυτών (Γ). Αντίστοιχα οι φωτογραφίες Δ, Ε, Ζ, απεικονίζουν κύτταρα που έμειναν για 6 ώρες σε θρεπτικό μέσο με το υλικό CQDs/Pol, οι Η, Θ, Ι κύτταρα που έμειναν για το ίδιο χρονικό διάστημα σε θρεπτικό μέσο με το υλικό CQDs/Pol-BSA όπως και οι Κ, Λ, Μ που απεικονίζουν όμως άλλη περιοχή. Οι φωτογραφίες λήφθηκαν από συνεστιακό μικροσκόπιο εξοπλισμένο με πηγή διέγερσης (360 nm).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, αρχικά επιτεύχθηκε η αποφλοιώση του γραφίτη με χρήση ομογενοποιητή υπερήχων με ακίδα σε ο-DCB και NMP, και επίσης υπολογίστηκε η συγκέντρωση του αποφλοιωμένου γραφενίου και στους δύο διαλύτες. Καταγράφοντας την απορρόφηση των αιωρημάτων γραφενίου στα 660 nm και εφαρμόζοντας το νόμο Beer-Lambert, βρέθηκαν οι τιμές διαλυτότητας. Υψηλότερες τιμές καταγράφηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε ο-DCB σαν διαλύτης για την αποφλοιώση σε σχέση με το NMP. Με τεχνικές φασματοσκοπίας (Raman, ATR-FTIR, XPS) βρέθηκε επίσης πως το αποφλοιωμένο γραφένιο που παράχθηκε περιέχει οξυγονούχες ομάδες. Βασιζόμενοι στις μελέτες XPS, αποδεικνύεται η επίδραση της ισχύος και του χρόνου των υπερήχων που εφαρμόζονται στην ποιότητα του παραγόμενου γραφενίου. Τελικά αναγνωρίστηκαν ατέλειες, αλλά και χαρακτηριστικές ομάδες, κυρίως με τη μορφή καρβοξυλομάδων και εποξειδικών ή αιθερικών ομάδων πάνω στο πλέγμα γραφενίου. Τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώθηκαν περαιτέρω με χρήση δονητικής φασματοσκοπίας, αφού η ταινία D εμφανίζεται με σχετικά μεγάλη ένταση στα φάσματα Raman ενώ αναγνωρίστηκαν και οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις των -COOH και C-O-C στα φάσματα IR. Η εισαγωγή καρβοξυλομάδων και εποξειδικών ή αιθερικών ομάδων πιθανότητα οφείλεται στην παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα κατά την διάρκεια της μεθόδου αποφλοιώσης και είναι ανεξάρτητη από τη φύση του διαλύτη που χρησιμοποιείται (ο-DCB ή NMP), της ισχύος ή/και του χρόνου των εφαρμοζόμενων υπερήχων. Παρόλα αυτά τα ποσοστά του οξυγόνου στο αποφλοιωμένο γραφένιο ήταν σχετικά υψηλότερα όταν διαλύτης ήταν το NMP σε σχέση με το ο-DCB. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι η συγκέντρωση οξυγόνου στο γραφένιο είναι ανεξάρτητη από το χρόνο κατεργασίας με υπερήχους, αλλά ισχυρά εξαρτώμενη από την επιλογή του διαλύτη (ο-DCB ή NMP) και της ισχύος των υπερήχων (20 ή 40 W), ειδικά όταν χρησιμοποιήθηκε NMP. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ακριβής φύση του δεσμού οξυγόνου – άνθρακα φαίνεται να είναι εξαρτώμενη του χρόνου

εφαρμογής υπερήχων, όπως προκύπτει από τις μεταβολές που παρουσιάζονται στην ανάλυση των αποτελεσμάτων στο κεφάλαιο 4 (Πίνακας 4.2). Τα αποτελέσματα της μελέτης υποδηλώνουν την ανάγκη βελτίωσης της μεθόδου αποφλοιώσης με χρήση υπερήχων από ομογενοποιητή με ακίδα, ειδικά σε περιπτώσεις που το αποφλοιωμένο γραφένιο προορίζεται για εφαρμογές στις οποίες είναι σημαντικό το πλέγμα του να έχει μηδαμινές ατέλειες.

Στη συνέχεια και αφού παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά με βάση το αποφλοιωμένο γραφένιο και το αμφίφιλο συμπολυμερές PI-*b*-PAA των οποίων η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός αναλύονται στα κεφάλαια 3.2 και 4.2.1 αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε η σταθεροποίηση νανοσωματιδίων CdS πάνω στο υβριδικό υλικό Gr/PIPA. Συμπερασματικά, δημιουργήθηκαν υδατικά αιωρήματα νανοδομών Gr/PIPA•CdS. Η παρουσία των νανοσωματιδίων CdS που «κοσμούν» την επιφάνεια του γραφενίου επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία EDX, ενώ βρέθηκε να έχουν σφαιρική μορφολογία με εύρος διαμέτρων 3-5 nm όπως έδειξε η μικροσκοπία HR-TEM. Το υβριδικό υλικό Gr/PIPA•CdS χαρακτηρίστηκε επίσης με φασματοσκοπίες UV-Vis και εκπομπής φθορισμού. Αυτό συνετέλεσε στη μελέτη των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των CdS και του αποφλοιωμένου γραφενίου στο υβριδικό υλικό Gr/PIPA•CdS. Βρέθηκε ότι η χαρακτηριστική εκπομπή των CdS στα 649 nm κατά τη φωτοδιέγερση με μήκος κύματος 400 nm αποσβένεται από την παρουσία του γραφενίου στο υβριδικό υλικό, εξαιτίας ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων στη διεγερμένη κατάσταση. Μετά από αυτά τα αποτελέσματα, το Gr/PIPA•CdS δοκιμάστηκε σαν φωτοκαταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου και την αποικοδόμηση οργανικών ρυπαντών του νερού. Αρχικά, η ικανότητα του υλικού για παραγωγή υδρογόνου εξετάστηκε μελετώντας την αναγωγή της 1,4-νιτροανιλίνης (4-NA) σε βενζυλο-1,4-διαμίνη. Η παρακολούθηση αλλαγών στα φάσματα απορρόφησης της 4-NA κάτω από ακτινοβολία με φως στη περιοχή του ορατού υποδεικνύει ότι η διαδικασία σχηματισμού της βενζυλο-1,4-διαμίνης ήταν πιο γρήγορη και πιο αποδοτική όταν το Gr/PIPA•CdS χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης (>80% σε 20 min, 100% σε 24 min) σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς PIPAA•CdS όπου απουσιάζει το γραφένιο

(<30% σε 20 min, 100% σε 240 min). Επίσης αποδοτικό ήταν το χιμαιρικό υλικό Gr/PIPAA•CdS ως φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση της οργανικής χρωστικής RhB κάτω από ακτινοβολήση με ορατό φως παρουσία αέρα. Ενδεικτικά, όταν εξετάστηκε το Gr/PIPAA•CdS χρειάστηκαν 150 min για την πλήρη αποικοδόμηση της RhB, ενώ στην περίπτωση του υλικού αναφοράς σε 150 min μόνο το 45% της συγκέντρωσης της RhB είχε αποικοδομηθεί. Και στις δύο φωτοκαταλυτικές διαδικασίες που δοκιμάστηκε το υλικό Gr/PIPAA•CdS έγινε απορρόφηση ορατού φωτός από τα νανοσωματίδια CdS που εντοπίζονται στην επιφάνεια του γραφένιου ακινητοποιημένα με τη βοήθεια του πολυμερούς PI-*b*-PAA, ακολουθούμενη από φωτοεπαγόμενη δημιουργία φορτιών και διαχωρισμό τους με μετακίνηση των οπών στα CdS και των ηλεκτρονίων στο γραφένιο. Το χιμαιρικό υλικό υπερείχε σε απόδοση του υλικού αναφοράς PIPAA•CdS, καθώς και του αποφλοιωμένου γραφένιου, υπογραμμίζοντας έτσι την αποτελεσματικότητα του αποφλοιωμένου γραφένιου όταν συμμετέχει σε συστήματα δότη – δέκτη και αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Στην συνέχεια, παρουσιάστηκε μία καινοτόμος μέθοδος για την ταυτόχρονη αποφλοίωση του γραφίτη και τροποποίηση του γραφένιου με τυχαίο ριζικό πολυμερισμό. Τρία διαφορετικά μονομερή, συγκεκριμένα τα στυρένιο, 4-βινυλο-βένζυλο χλωρίδιο και βενζυλο-τριμεθυλοαμμωνιακό χλωρίδιο, τα οποία παρουσία του AIBN που λειτουργεί σαν ριζικός απαρχητής, αντέδρασαν με τον γραφίτη, δημιουργώντας τα Gr-PS, Gr-PVBC και Gr-PVBTMAC αντίστοιχα. Και τα τρία υλικά που παρασκευάστηκαν και βασίζονται σε τροποποιημένο με πολυμερές γραφένιο, εξετάστηκαν με συμπληρωματικές φασματοσκοπικές και θερμικές τεχνικές, καθώς και τεχνικές μικροσκοπίας, οι οποίες επιβεβαίωσαν την επιτυχία της τροποποίησης του γραφένιου, αλλά και της αποφλοίωσης του γραφίτη. Λόγω της απλότητας της μεθόδου τα υλικά αυτά ή γενικά τροποποιημένο με πολυμερή γραφένιο παραγόμενο με αυτή την εναλλακτική μέθοδο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα πεδία εφαρμογών. Για παράδειγμα, είναι δυνατή η χρήση τους ως νανοενίσχυση σε νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, όπου η συγγένεια της φάσης της ενίσχυσης και της μήτρας είναι σημαντική. Επίσης, χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται σε προηγμένα πολυμερή μπορούν να αξιοποιηθούν για την

ενσωμάτωση των τελικών υλικών γραφενίου-πολυμερούς σε πρότυπες συσκευές ή/και για την σταθεροποίηση ενζύμων ή βιομορίων.

Εκτός του γραφενίου, μία άλλη αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα που μελετήθηκε κατά την παρούσα εργασία είναι τα νανοδιαμάντια. Αρχικά μελετήθηκε η διαλυτότητα και η σταθερότητα των NDs, αλλά και των νανοδομών NDs/πολυμερών σε διαφορετικούς διαλύτες με τη βοήθεια της τεχνικής του DLS. Συγκεκριμένα, τα αρχικά NDs σχημάτισαν σταθερά αιωρήματα σε νερό και μεθανόλη, όπως και τα υβριδικά NDs/qP2VP και NDs/PNIPAM σε υδατικά μέσα και MeOH αντίστοιχα. Επίσης βρέθηκε ότι η διαλυτότητα των NDs αυξήθηκε μετά την προσθήκη qP2VP ή PNIPAM σε H₂O και MeOH αντίστοιχα. Η μορφολογία των NDs και των υβριδικών υλικών που σχηματίζουν με πολυμερή μελετήθηκε με HR-TEM, όπου τα πρωτεύοντα σωματίδια NDs βρέθηκαν να έχουν διάμετρο 3-5 nm. Επιπλέον, η επικάλυψή τους με πολυμερές είναι εμφανής όταν εξετάστηκαν οι υβριδικές νανοδομές. Η θερμική σταθερότητα των NDs και των συστημάτων τους με τα πολυμερή qP2VP και PNIPAM ερευνήθηκε με TGA, ενώ η ποσότητα του πολυμερούς που προσροφήθηκε στην επιφάνεια των NDs υπολογίσθηκε στο 85-87% της συνολικής μάζας των νανοδομών των NDs/πολυμερών. Τέλος, προχωρώντας ένα βήμα πιο πέρα και εμπνευσμένοι από την πιθανή αξιοποίηση των υλικών NDs/πολυμερές σαν νανομεταφορείς φαρμάκων, η πρωτεΐνη BSA, μία αρνητικά φορτισμένη πρωτεΐνη, συνδέθηκε επιτυχώς μέσω αλληλεπιδράσεων Coulomb στο θετικά φορτισμένο NDs/qP2VP. Τα αποτελέσματα από ζ-δυναμικό και DLS έδειξαν την επιτυχή ενσωμάτωση της BSA στο υβριδικό υλικό, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός χιμαιρικού νανοϋλικού, ικανού να αξιοποιηθεί σε μια μεγάλη γκάμα βιο-ιατρικών εφαρμογών.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν φθορίζουσες κβαντικές τελείες άνθρακα, εφαρμόζοντας μία υδροθερμική μέθοδο κατά την οποία χρησιμοποιούνται δύο πρόδρομες ενώσεις, το 1,4-διαμινοβουτάνιο και το μαλεϊκό οξύ. Οι CQDs έδειξαν εξαιρετική διαλυτότητα σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες, όπως το νερό. Ακολούθησε αναλυτικός χαρακτηρισμός τους, με NMR, ATR-FTIR, TGA, DLS, XRD και HR-TEM όπου αποκαλύφθηκε η παρουσία πολλαπλών –NH₂ μονάδων, που εντοπίζονται στην περιφέρεια των μορφολογικά σφαιρικών CQDs. Το φορτίο των αμινομάδων υπολογίστηκε στα 1200 $\mu\text{mol/gr}$

εφαρμόζοντας Kaiser τεστ. Ακολούθως οι πλούσιες σε αμίνες CQDs συμπυκνώθηκαν με ακυλοχλωρίδιο – ενεργοποιημένους MWCNTs, παράγοντας το υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs, που αποτελείται κυρίως από άτομα άνθρακα. Η ομοιοπολική σύνδεση των CQDs και MWCNTs μέσω αμιδικών δεσμών είχε σαν αποτέλεσμα την ισχυρή ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στα δύο συστατικά που συνθέτουν το υβρίδιο. Οι φωτοφυσικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του CQDs–MWCNTs εξετάστηκαν μετά από μελέτες φασματοσκοπίας απορρόφησης UV-Vis, εκπομπής φθορισμού αλλά και ηλεκτροχημείας. Βασιζόμενοι στη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων και ειδικότερα στη σχεδόν ολική απόσβεση της εκπομπής των CQDs, παρουσία των MWCNTs, συλλέχθηκαν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά την αλληλεπίδραση των κβαντικών τελειών και των νανοσωληνών άνθρακα. Επιπλέον οι μετρήσεις χρονο-αναλυτικής φωτοφωταύγειας δείχνουν δύο χρόνους απόσβεσης για το CQDs–MWCNTs, έναν αργό στα 5,8 ns λόγω των μη-αλληλεπιδρώντων CQDs (η απλή διεγερμένη κατάσταση των CQDs είχε χρόνο απόσβεσης 7,3 ns), και έναν πιο γρήγορο στα 300 ps που αποδίδεται στην απόσβεση της έντασης της εκπομπής της απλής διεγερμένης κατάστασης των CQDs που βρίσκονται στο υβριδικό υλικό CQDs–MWCNTs. Τελικά, η οξείδωση των CQDs, συνοδευόμενη με την αναγωγή των MWCNTs στο CQDs–MWCNTs εξακριβώθηκε με συνδυασμό κυκλικής και διαφορικής παλμικής βολταμετρίας, απ' όπου και υπολογίστηκε το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα και βρέθηκε 1,2 eV. Είναι εμφανές ότι το υβριδικό υλικό εμφανίζει ιδανικά χαρακτηριστικά ώστε να αξιοποιηθεί σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας και πιο συγκεκριμένα σε συστήματα που στοχεύουν στη δέσμευση της ηλιακής ενέργειας και την φωτοκατάλυση.

Τέλος, αποδείχθηκε η επιτυχής ηλεκτροστατική πρόσδεση του πολυμερούς CSS-IEO-3 με τα CQDs με τις θετικά φορτισμένες λόγω πρωτονίωσης των αμινομάδων τους, με τεχνικές δυναμικής σκέδασης φωτός και μέτρησης του ζ-δυναμικού. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του υλικού με σειρά τεχνικών μικροσκοπίας (AFM, SEM και HR-TEM), ήταν σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα των άλλων τεχνικών όσον αφορά την επιτυχή δημιουργία του υλικού CQDs/PoI. Σε δεύτερη φάση, ενσωματώθηκε μη – ομοιοπολικά η πρωτεΐνη BSA και επιτεύχθηκε η δημιουργία του χιμαιρικού υλικού

CQDs/Pol•BSA. Το νανοσύστημα αυτό υποβλήθηκε σε πειράματα κυτταρικής βιωσιμότητας, όπου και βρέθηκε βιοσυμβατό, ενώ στη συνέχεια λήφθηκαν φωτογραφίες από συνεστιακό μικροσκόπιο συζευγμένο με πηγή διέγερσης (360 nm) όπου ήταν εμφανής η προσκόλλησή του και η εισαγωγή του στο εσωτερικό των κυττάρων. Η παρουσία της BSA αποδείχθηκε εξαιρετικά σημαντική για την επιτυχή προσρόφηση του υλικού στα κύτταρα. Συμπερασματικά το χημεικτικό υλικό CQDs/Pol•BSA είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα για εφαρμογές βιοαπεικόνισης, διάγνωσης και θεραπείας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Carbon Nanotubes	Νανοσωλήνες άνθρακα
Single Wall Carbon Nanotube	Νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος
Double Wall Carbon Nanotubes	Νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος
Multi Wall Carbon Nanotubes	Νανοσωλήνες πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος
Arc discharge	Ηλεκτρική εκκένωση
Laser ablation	Εξάχνωση με δέσμη λέιζερ
Chemical Vapor Deposition	Χημική εναπόθεση ατμών
Chiral vector	Άνυσμα χειρομορφίας
Graphene oxide	Οξείδιο γραφενίου
Reduced graphene oxide	Ανηγμένο οξειδίου του γραφενίου
Nanodiamonds	Νανοδιαμάντια
High-energy ball milling of high-pressure high-temperature	Άλεση με σφαιρόμυλο σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης
Nanoonions	Νανοκρεμμύδια
Microbead – assisted ultrasonic	Διαχωρισμός με τη βοήθεια υπερήχων

disintegration	παρουσία σφαιριδίων
Carbon Quantum dots	Κβαντικές τελείες άνθρακα
Quantum size effect	Φαινόμενα κβαντικού μεγέθους
Atom transfer radical polymerization	Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου
Reversible addition-fragmentation chain transfer	Αντίστροφης προσθήκης – διάσπασης μέσω μεταφοράς αλυσίδων
Time – resolved Fluorescence Spectroscopy	Χρονο – αναλυτική φασματοσκοπία φθορισμού
Cyclic Voltammetry	Κυκλική βολταμετρία
Differential Pulse Voltammetry	Διαφορική παλμική βολταμετρία
Counter electrode	Βοηθητικό ηλεκτρόδιο
Internal Reflection Element	Στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης
Dynamic Light Scattering	Δυναμική Σκέδαση φωτός
Thermogravimetric analysis	Θερμοσταθμική ανάλυση
Transition metal chalcogenides	Χαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης
Attenuated Total Reflectance Infrared	Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης
X – ray Photoelectron Spectroscopy	Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων – Χ
Electron energy analyzer	Αναλύτης ηλεκτρονίων
Electron detector	Ανιχνευτής ηλεκτρονίων
X – ray Diffraction	Περίθλαση ακτίνων – Χ

Transmission Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας
Atomic Force Microscopy	Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων
Energy Dispersive X – ray Spectroscopy	Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων – X
Size Exclusion Chromatography	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών
Sacrificial agent	Θυσιαζόμενο αντιδραστήριο
Non-invasive back scatter	Μη-διδεισδυτική οπισθοσκέδαση
Time – correlated single photon counting	Χρονο-συσχετιζόμενη μέτρηση απλών φωτονίων
Confocal microscopy	Συνεστιακό μικροσκόπιο
Coverslips	Καλυπτρίδες
Oligolayered graphene	Ολιγοστιβαδικό γραφένιο
Single layer graphene	Απλό φύλλο γραφενίου
Deconvolution	Αποσυνέλιξη
O 1s core level spectra	Φάσμα ενεργειακής κατάστασης 1s του οξυγόνου
Carbonization process	διαδικασίας ανθράκωσης

ΣΥΝΤΗΜΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

SWCNT	Νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχίου
NMP	<i>N</i> -μεθυλο-πυρολιδόνη
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
<i>o</i> -DCB	Ορθο-διχλωροβενζόλιο
CVD	Chemical Vapor Deposition
GO	Graphene oxide
rGO	Reduced graphene oxide
NDs	Νανοδιαμάντια
CQDs	Κβαντικές τελείες άνθρακα
ATRP	Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου
RAFT	Αντίστροφης προσθήκης – διάσπασης μέσω μεταφοράς αλυσίδων
PVA	Πολυβινυλική αλκοόλη
PEO	Πολυαιθυλενοξειδίο
P2VP	Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)
PAA	Πολυ(ακρυλικό οξύ)
TMCs	Transition metal chalcogenides
UV–Vis–NIR	Υπεριώδες–ορατό–εγγύς υπέρυθρο
TCSPC	Time – correlated single photon counting

CV	Cyclovoltammetry
DPV	Differential Pulse Voltammetry
ATR-IR	Attenuated Total Reflectance Infrared
IRE	Internal Reflection Element
DLS	Dynamic Light Scattering
TGA	Thermogravimetric analysis
XPS	X – ray Photoelectron Spectroscopy
UHV	Υπερυψηλό κενό
XRD	X – ray Diffraction
AFM	Atomic Force Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
SEC	Size Exclusion Chromatography
PI- <i>b</i> -PAA	Πολυ(ισοπρένιο- <i>b</i> -ακρυλικό οξύ)
qP2VP	Τεταρτοταγής Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)
PNIPAM	Πολυ(<i>N</i> -ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)
PS-qP2VP	Πολυστυρένιο - <i>b</i> - Τεταρτοταγής Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)
PMAA	Πολυ(μεθακρυλικό οξύ)
PnBA- <i>b</i> -PNIPAM	Πολυ(<i>n</i> -ακρυλικός βουτυλεστέρας) - <i>b</i> - Πολυ(<i>N</i> -ισοπροπυλοακρυλαμίδιο)

PS-PEO	Πολυστυρένιο - <i>b</i> - Πολυαιθυλενοξείδιο
CdS	Νανোসωματίδια θειούχου καδμίου
4-NA	4-νιτροανιλίνη
RhB	Ροδαμίνη Β
AIBN	Αζοδισισοβουτυρονιτρίλιο
PS	Πολυστυρένιο
THF	Τετραϋδροφουράνιο
PVBC	Πολυ(βινυλο-βενζυλοχρωρίδιο)
PVBTMAC	Πολυ(βινυλο-βενζυλο-τριμεθυλο αμμωνιακό χλωρίδιο)
BSA	Αλβουμίνης βόειου ορού
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
CSS-IEO-3	Πολυ[(σουλφαμικό-καρβοξυλικό)νάτριο-ισοπρένιο]- <i>b</i> -πολυ (αιθυλενοξείδιο)
PBS	Αλατούχο φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα
TMS	Τετραμεθυλοσιλάνιο
R _h	Υδροδυναμική ακτίνα
Bu ₄ NPF ₆	Τετραβουτυλοεξαφθοροφωσφορικό αμμώνιο
DMEM	Dulbecco's modified Eagle's medium
PFH	Παραφορμαλδεΰδη
DMSO	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
PL	Φασματοσκοπία εκπομπής

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E. Frieden, The chemical elements of life, *Sci. Am.*, vol. 227, 1972, pp. 52-60.
2. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes, Imperial College Nanotubes, 2003.
3. D. R. Lide, Handbook of chemistry & physics, 90th Edition, American Chemical Society, 2009.
4. K. Kinoshita, CARBON: Electrochemical and physicochemical characteristics, Wiley & Sons, 1988.
5. J. McMurray, Οργανική χημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998.
6. N. Tagmatarchis, Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications, Pan Stanford Publishing, 2012.
7. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Vol: 354, 1991, pp. 56.
8. S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, Vol: 363, 1993, pp. 603.
9. Special issue on carbon nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, 2002, pp. 997.
10. J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, and C.T. White, Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.*, Vol: 68(5), 1992, pp. 631-634.
11. A.K. Geim and K.S. Novoselov, The rise of graphene. *Nat. Mater.*, Vol: 6(3), 2007, pp. 183-191.
12. P.R. Wallace, The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, Vol: 71(9), 1947, pp. 622-634.
13. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, Vol: 321(5887), 2008, pp. 385-388.

14. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C.N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.*, Vol: 8(3), 2008, pp. 902-907.
15. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, and A.K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, Vol: 320(5881), 2008, pp. 1308.
16. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.*, Vol: 8(10), 2008, pp. 3498-3502.
17. M.J. Allen, V.C. Tung, and R.B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, Vol: 110(1), 2010, pp. 132-145.
18. G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 3(5), 2008, pp. 270-274.
19. K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, Vol: 457(7230), 2009, pp. 706-710.
20. X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 3(8), 2008, pp. 491-495.
21. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.*, Vol: 146(9–10), 2008, pp. 351-355.
22. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, Vol: 81(1), 2009, pp. 109.
23. Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao, and L. Dai, Biocompatible Graphene Oxide-Based Glucose Biosensors. *Langmuir*, Vol: 26(9), 2010, pp. 6158-6160.

24. X. Wang, L. Zhi, and K. Mullen, Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.*, Vol: 8(1), 2007, pp. 323-327.
25. Z. Chen, Y.-M. Lin, M.J. Rooks, and P. Avouris, Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol: 40(2), 2007, pp. 228-232.
26. Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science*, Vol: 327(5966), 2010, pp. 662-662.
27. F. Schwierz, Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 5(7), 2010, pp. 487-496.
28. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, Vol: 306(5696), 2004, pp. 666-669.
29. M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, and J.N. Coleman, Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 131(10), 2009, pp. 3611-3620.
30. M. Lotya, P.J. King, U. Khan, S. De, and J.N. Coleman, High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano*, Vol: 4(6), 2010, pp. 3155-3162.
31. B. Zhang, W. Ning, J. Zhang, X. Qiao, J. Zhang, J. He, and C.-Y. Liu, Stable dispersions of reduced graphene oxide in ionic liquids. *J. Mater. Chem.*, Vol: 20(26), 2010, pp. 5401-5403.
32. D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamillo, S.B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, and A. Mariani, High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *J. Mater. Chem.*, Vol: 21(10), 2011, pp. 3428-3431.

33. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, and J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 3(9), 2008, pp. 563-568.
34. S.P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara, and N. Tagmatarchis, Exfoliation and Chemical Modification Using Microwave Irradiation Affording Highly Functionalized Graphene. *ACS Nano*, Vol: 4(12), 2010, pp. 7499-7507.
35. C.E. Hamilton, J.R. Lomeda, Z. Sun, J.M. Tour, and A.R. Barron, High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene. *Nano Lett.*, Vol: 9(10), 2009, pp. 3460-3462.
36. J.Y. Lee and I. In, Enhanced Solvent Exfoliation of Graphite to Graphene Dispersion in the Presence of Polymer Additive. *Chem. Lett.*, Vol: 40(6), 2011, pp. 567-569.
37. A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, and C. Trapalis, Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes. *Solid State Commun.*, Vol: 149(47–48), 2009, pp. 2172-2176.
38. J. Geng, B.-S. Kong, S.B. Yang, and H.-T. Jung, Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 46(28), 2010, pp. 5091-5093.
39. X. An, T. Simmons, R. Shah, C. Wolfe, K.M. Lewis, M. Washington, S.K. Nayak, S. Talapatra, and S. Kar, Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized Graphene from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications. *Nano Lett.*, Vol: 10(11), 2010, pp. 4295-4301.
40. N. Behabtu, J.R. Lomeda, M.J. Green, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, D.V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A.N.G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J.M. Tour, and M. Pasquali,

Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 5(6), 2010, pp. 406-411.

41. S. Ramesh, L.M. Ericson, V.A. Davis, R.K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W.E. Billups, W.W. Adams, R.H. Hauge, and R.E. Smalley, Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation. *J. Phys. Chem. B*, Vol: 108(26), 2004, pp. 8794-8798.
42. C.A. Reed, K.-C. Kim, R.D. Bolskar, and L.J. Mueller, Taming Superacids: Stabilization of the Fullerene Cations HC_{60}^+ and C_{60}^+ . *Science*, Vol: 289(5476), 2000, pp. 101-104.
43. V.V. Singh, G. Gupta, A. Batra, A.K. Nigam, M. Boopathi, P.K. Gutch, B.K. Tripathi, A. Srivastava, M. Samuel, G.S. Agarwal, B. Singh, and R. Vijayaraghavan, Greener Electrochemical Synthesis of High Quality Graphene Nanosheets Directly from Pencil and its SPR Sensing Application. *Adv. Funct. Mater.*, Vol: 22(11), 2012, pp. 2352-2362.
44. C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, and M.A. Hussain, Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon*, Vol: 54(0), 2013, pp. 1-21.
45. K.R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R.J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O.M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S.E. O'Brien, E.K. McGuire, B.M. Sanchez, G.S. Duesberg, N. McEvoy, T.J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, and J.N. Coleman, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat Mater*, Vol: 13(6), 2014, pp. 624-630.
46. E. Varrla, K.R. Paton, C. Backes, A. Harvey, R.J. Smith, J. McCauley, and J.N. Coleman, Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale*, Vol: 6(20), 2014, pp. 11810-11819.

47. A.N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A.V. Tyurnina, and A.A. Zolotukhin, Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon*, Vol: 45(10), 2007, pp. 2017-2021.
48. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, and J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.*, Vol: 9(1), 2009, pp. 30-35.
49. K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, and T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.*, Vol: 8(3), 2009, pp. 203-207.
50. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, and R.S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, Vol: 324(5932), 2009, pp. 1312-1314.
51. S. Park and R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 4(4), 2009, pp. 217-224.
52. J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, and M. Ye, Synthesis of Amphiphilic Graphene Nanoplatelets. *Small*, Vol: 5(1), 2009, pp. 82-85.
53. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, Vol: 45(7), 2007, pp. 1558-1565.
54. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, and G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 3(2), 2008, pp. 101-105.
55. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, Vol: 39(1), 2010, pp. 228-240.

56. S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, Vol: 44(15), 2006, pp. 3342-3347.
57. B.C. Brodie, Sur le Poids Atomique du Graphite. *Ann. Chim. Phys.*, Vol: 591860, pp. 466–472.
58. L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Vol: 311898, pp. 1481–1499.
59. W.S. Hummers and R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 80(6), 1958, pp. 1339-1339.
60. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials. *Nature*, Vol: 442(7100), 2006, pp. 282-286.
61. D.R. Dreyer, A.D. Todd, and C.W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, Vol: 43(15), 2014, pp. 5288-5301.
62. R. Muszynski, B. Seger, and P.V. Kamat, Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 112(14), 2008, pp. 5263-5266.
63. N. Karousis, S. Economopoulos, N. Tagmatarchis, Functionalization of graphene, in handbook of carbon nano materials, vol. 4, Materials and Fundamental Applications, F. D'Souza, K. M. Kadish (eds), Chapter 1, World Scientific 2012
64. Y. Geng, S.J. Wang, and J.-K. Kim, Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol: 336(2), 2009, pp. 592-598.
65. J.N. Coleman, Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.*, Vol: 19(23), 2009, pp. 3680-3695.
66. W. Qian, R. Hao, Y. Hou, Y. Tian, C. Shen, H. Gao, and X. Liang, Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality. *Nano Res.*, Vol: 2(9), 2009, pp. 706-712.

67. O.V. Pupysheva, A.A. Farajian, C.R. Knick, A. Zhamu, and B.Z. Jang, Modeling Direct Exfoliation of Nanoscale Graphene Platelets. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 114(49), 2010, pp. 21083-21087.
68. U. Khan, H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May, and J.N. Coleman, Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration. *Langmuir*, Vol: 27(15), 2011, pp. 9077-9082.
69. N. Karousis, A.S.D. Sandanayaka, T. Hasobe, S.P. Economopoulos, E. Sarantopoulou, and N. Tagmatarchis, Graphene oxide with covalently linked porphyrin antennae: Synthesis, characterization and photophysical properties. *J. Mater. Chem.*, Vol: 21(1), 2011, pp. 109-117.
70. A. Wojcik and P.V. Kamat, Reduced Graphene Oxide and Porphyrin. An Interactive Affair in 2-D. *ACS Nano*, Vol: 4(11), 2010, pp. 6697-6706.
71. J. Malig, A.W.I. Stephenson, P. Wagner, G.G. Wallace, D.L. Officer, and D.M. Guldi, Direct exfoliation of graphite with a porphyrin - creating functionalizable nanographene hybrids. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 48(70), 2012, pp. 8745-8747.
72. J.P. Mensing, T. Kerdcharoen, C. Sriprachuabwong, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, T. Lomas, and A. Tuantranont, Facile preparation of graphene-metal phthalocyanine hybrid material by electrolytic exfoliation. *J. Mater. Chem.*, Vol: 22(33), 2012, pp. 17094-17099.
73. J. Geng and H.-T. Jung, Porphyrin Functionalized Graphene Sheets in Aqueous Suspensions: From the Preparation of Graphene Sheets to Highly Conductive Graphene Films. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 114(18), 2010, pp. 8227-8234.
74. N.V. Kozhemyakina, J.M. Englert, G. Yang, E. Spiecker, C.D. Schmidt, F. Hauke, and A. Hirsch, Non-Covalent Chemistry of Graphene: Electronic Communication with Dendronized Perylene Bisimides. *Adv. Mater.*, Vol: 22(48), 2010, pp. 5483-5487.

75. J. Malig, N. Jux, D. Kiessling, J.-J. Cid, P. Vázquez, T. Torres, and D.M. Guldi, Towards Tunable Graphene/Phthalocyanine–PPV Hybrid Systems. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol: 50(15), 2011, pp. 3561-3565.
76. S.P. Economopoulos and N. Tagmatarchis, Multichromophores Onto Graphene: Supramolecular Non-Covalent Approaches for Efficient Light Harvesting. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 119(15), 2015, pp. 8046-8053.
77. V.V. Danilenko, On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*, Vol: 46(4), 2004, pp. 595-599.
78. V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 7(2012), pp. 11.
79. N.R. Greiner, D.S. Phillips, J.D. Johnson, and F. Volk, Diamonds in detonation soot. *Nature*, Vol: 333(6172), 1988, pp. 440-442.
80. A. Krueger, Beyond the shine: recent progress in applications of nanodiamond. *J. Mater. Chem.*, Vol: 21(34), 2011, pp. 12571-12578.
81. H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa, and D. Ho, Active Nanodiamond Hydrogels for Chemotherapeutic Delivery. *Nano Lett.*, Vol: 7(11), 2007, pp. 3305-3314.
82. M. Chen, E.D. Pierstorff, R. Lam, S.-Y. Li, H. Huang, E. Osawa, and D. Ho, Nanodiamond-Mediated Delivery of Water-Insoluble Therapeutics. *ACS Nano*, Vol: 3(7), 2009, pp. 2016-2022.
83. H. Huang, M. Chen, P. Bruno, R. Lam, E. Robinson, D. Gruen, and D. Ho, Ultrananocrystalline Diamond Thin Films Functionalized with Therapeutically Active Collagen Networks. *J. Phys. Chem. B*, Vol: 113(10), 2009, pp. 2966-2971.
84. O. Faklaris, V. Joshi, T. Irinopoulou, P. Tauc, M. Sennour, H. Girard, C.I. Gesset, J.-C. Arnault, A. Thorel, J.-P. Boudou, P.A. Curmi, and F.o. Treussart, Photoluminescent Diamond Nanoparticles for Cell Labeling: Study of the Uptake Mechanism in Mammalian Cells. *ACS Nano*, Vol: 3(12), 2009, pp. 3955-3962.

85. A. Barras, F.A. Martin, O. Bande, J.-S. Baumann, J.-M. Ghigo, R. Boukherroub, C. Beloin, A. Siriwardena, and S. Szunerits, Glycan-functionalized diamond nanoparticles as potent *E. coli* anti-adhesives. *Nanoscale*, Vol: 5(6), 2013, pp. 2307-2316.
86. L. Moore, E.K.-H. Chow, E. Osawa, J.M. Bishop, and D. Ho, Diamond-Lipid Hybrids Enhance Chemotherapeutic Tolerance and Mediate Tumor Regression. *Adv. Mater.*, Vol: 25(26), 2013, pp. 3532-3541.
87. Y. Xing and L. Dai, Nanodiamonds for nanomedicine. *Nanomedicine*, Vol: 4(2), 2009, pp. 207-218.
88. N. Mohan, C.-S. Chen, H.-H. Hsieh, Y.-C. Wu, and H.-C. Chang, In Vivo Imaging and Toxicity Assessments of Fluorescent Nanodiamonds in *Caenorhabditis elegans*. *Nano Lett.*, Vol: 10(9), 2010, pp. 3692-3699.
89. G.W. Yang, J.B. Wang, and Q.X. Liu, Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching. *J. Phys.: Condes. Matter*, Vol: 101998, pp. 7923.
90. J.P. Boudou, P.A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, and E. Gaffet, High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology*, Vol: 202009, pp. 235602.
91. M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K.E. Spear, and R. Koba, Induced nucleation of diamond powder. *Appl. Phys. Lett.*, Vol: 59(5), 1991, pp. 546-548.
92. Y.G. Gogotsi, K.G. Nickel, D. Bahloul-Hourlier, T. Merle-Mejean, G.E. Khomenko, and K.P. Skjerlie, Structure of carbon produced by hydrothermal treatment of [small beta]-SiC powder. *J. Mater. Chem.*, Vol: 6(4), 1996, pp. 595-604.
93. S. Welz, Y. Gogotsi, and M.J. McNallan, Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides. *J. Appl. Phys.*, Vol: 932003, pp. 4207.

94. T.L. Daulton, M.A. Kirk, R.S. Lewis, and L.E. Rehn, Production of nanodiamonds by high-energy ion irradiation of graphite at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol: 175–177/2001, pp. 12-20.
95. F. Banhart and P.M. Ajayan, Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, Vol: 382/1996, pp. 433.
96. É.M. Galimov, A.M. Kudin, V.N. Skorobogatskii, V.G. Plotnichenko, O.L. Bondarev, B.G. Zarubin, V.V. Strazdovskii, A.S. Aronin, A.V. Fisenko, I.V. Bykov, and A.Y. Barinov, Experimental corroboration of the synthesis of diamond in the cavitation process. *Doklady Physics*, Vol: 49(3), pp. 150-153.
97. M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Krüger, and E. Ōsawa, Preparation and Behavior of Brownish, Clear Nanodiamond Colloids. *Adv. Mater.*, Vol: 19(9), 2007, pp. 1201-1206.
98. A. Pentecost, S. Gour, V. Mochalin, I. Knoke, and Y. Gogotsi, Deaggregation of Nanodiamond Powders Using Salt- and Sugar-Assisted Milling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol: 2(11), 2010, pp. 3289-3294.
99. E. Ōsawa, Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond. *Diamond Relat. Mater.*, Vol: 16(12), 2007, pp. 2018-2022.
100. O. Shenderova, I. Petrov, J. Walsh, V. Grichko, V. Grishko, T. Tyler, and G. Cunningham, Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air. *Diamond Relat. Mater.*, Vol: 15(11–12), 2006, pp. 1799-1803.
101. I. Larionova, V. Kuznetsov, A. Frolov, O. Shenderova, S. Moseenkov, and I. Mazov, Properties of individual fractions of detonation nanodiamond. *Diamond Relat. Mater.*, Vol: 15(11–12), 2006, pp. 1804-1808.

102. Y. Morita, T. Takimoto, H. Yamanaka, K. Kumekawa, S. Morino, S. Aonuma, T. Kimura, and N. Komatsu, A Facile and Scalable Process for Size-Controllable Separation of Nanodiamond Particles as Small as 4 nm. *Small*, Vol: 4(12), 2008, pp. 2154-2157.
103. W. Peng, R. Mahfouz, J. Pan, Y. Hou, P.M. Beaujuge, and O.M. Bakr, Gram-scale fractionation of nanodiamonds by density gradient ultracentrifugation. *Nanoscale*, Vol: 5(11), 2013, pp. 5017-5026.
104. Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Qiu, Y. Zhang, and H. Peng, Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Energy Applications. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, Vol: 115(11), 2015, pp. 5159-5223.
105. B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, and E. Reisner, Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 137(18), 2015, pp. 6018-6025.
106. C.X. Guo, H.B. Yang, Z.M. Sheng, Z.S. Lu, Q.L. Song, and C.M. Li, Layered Graphene/Quantum Dots for Photovoltaic Devices. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol: 49(17), 2010, pp. 3014-3017.
107. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, and W.A. Scrivens, Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 126(40), 2004, pp. 12736-12737.
108. S.-T. Yang, L. Cao, P.G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M.J. Meziani, Y. Liu, G. Qi, and Y.-P. Sun, Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 131(32), 2009, pp. 11308-11309.
109. S.-L. Hu, K.-Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N.-Q. Zhao, and X.-W. Du, One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. *J. Mater. Chem.*, Vol: 19(4), 2009, pp. 484-488.
110. Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K.A.S. Fernando, P. Pathak, M.J. Meziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P.G. Luo, H. Yang, M.E. Kose, B. Chen, L.M. Veca, and S.-Y. Xie, Quantum-Sized Carbon Dots

- for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 128(24), 2006, pp. 7756-7757.
111. J. Lu, J.-x. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, and K.P. Loh, One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*, Vol: 3(8), 2009, pp. 2367-2375.
 112. L. Zheng, Y. Chi, Y. Dong, J. Lin, and B. Wang, Electrochemiluminescence of Water-Soluble Carbon Nanocrystals Released Electrochemically from Graphite. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 131(13), 2009, pp. 4564-4565.
 113. Q.-L. Zhao, Z.-L. Zhang, B.-H. Huang, J. Peng, M. Zhang, and D.-W. Pang, Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: (41), 2008, pp. 5116-5118.
 114. J. Zhou, C. Booker, R. Li, X. Zhou, T.-K. Sham, X. Sun, and Z. Ding, An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 129(4), 2007, pp. 744-745.
 115. S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, and B. Yang, Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol: 52(14), 2013, pp. 3953-3957.
 116. Y. Yang, J. Cui, M. Zheng, C. Hu, S. Tan, Y. Xiao, Q. Yang, and Y. Liu, One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 48(3), 2012, pp. 380-382.
 117. S.K. Bhunia, A. Saha, A.R. Maity, S.C. Ray, and N.R. Jana, Carbon Nanoparticle-based Fluorescent Bioimaging Probes. *Scientific Reports*, Vol: 32013, pp. 1473.
 118. H. Zhu, X. Wang, Y. Li, Z. Wang, F. Yang, and X. Yang, Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with

- electrochemiluminescence properties. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: (34), 2009, pp. 5118-5120.
119. X. Zhai, P. Zhang, C. Liu, T. Bai, W. Li, L. Dai, and W. Liu, Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 48(64), 2012, pp. 7955-7957.
 120. D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R.E. Haddad, H. Fan, and Z. Sun, Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Scientific Reports*, Vol: 42014, pp. 5294.
 121. J. Ju, R. Zhang, S. He, and W. Chen, Nitrogen-doped graphene quantum dots-based fluorescent probe for the sensitive turn-on detection of glutathione and its cellular imaging. *RSC Advances*, Vol: 4(94), 2014, pp. 52583-52589.
 122. D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan, Z. Zhao, Z. Xie, and Z. Sun, Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. *Nanoscale*, Vol: 5(24), 2013, pp. 12272-12277.
 123. S. Kundu, R.M. Yadav, T.N. Narayanan, M.V. Shelke, R. Vajtai, P.M. Ajayan, and V.K. Pillai, Synthesis of N, F and S co-doped graphene quantum dots. *Nanoscale*, Vol: 7(27), 2015, pp. 11515-11519.
 124. L. Lin, M. Rong, S. Lu, X. Song, Y. Zhong, J. Yan, Y. Wang, and X. Chen, A facile synthesis of highly luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots for the detection of 2,4,6-trinitrophenol in aqueous solution. *Nanoscale*, Vol: 7(5), 2015, pp. 1872-1878.
 125. C.-B. Ma, Z.-T. Zhu, H.-X. Wang, X. Huang, X. Zhang, X. Qi, H.-L. Zhang, Y. Zhu, X. Deng, Y. Peng, Y. Han, and H. Zhang, A general solid-state synthesis of chemically-doped fluorescent graphene quantum dots for bioimaging and optoelectronic applications. *Nanoscale*, Vol: 7(22), 2015, pp. 10162-10169.
 126. L. Tang, R. Ji, X. Li, G. Bai, C.P. Liu, J. Hao, J. Lin, H. Jiang, K.S. Teng, Z. Yang, and S.P. Lau, Deep Ultraviolet to Near-Infrared

- Emission and Photoresponse in Layered N-Doped Graphene Quantum Dots. *ACS Nano*, Vol: 8(6), 2014, pp. 6312-6320.
127. P.G. Luo, S. Sahu, S.-T. Yang, S.K. Sonkar, J. Wang, H. Wang, G.E. LeCroy, L. Cao, and Y.-P. Sun, Carbon "quantum" dots for optical bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, Vol: 1(16), 2013, pp. 2116-2127.
 128. C. Shen, J. Wang, Y. Cao, and Y. Lu, Facile access to B-doped solid-state fluorescent carbon dots toward light emitting devices and cell imaging agents. *Journal of Materials Chemistry C*, Vol: 3(26), 2015, pp. 6668-6675.
 129. Y. Du and S. Guo, Chemically doped fluorescent carbon and graphene quantum dots for bioimaging, sensor, catalytic and photoelectronic applications. *Nanoscale*, Vol: 8(5), 2016, pp. 2532-2543.
 130. X.T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K.Q. Luo, and P. Chen, Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Small*, Vol: 11(14), 2015, pp. 1620-1636.
 131. S.N. Baker and G.A. Baker, Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol: 49(38), 2010, pp. 6726-6744.
 132. A. Cayuela, M.L. Soriano, C. Carrillo-Carrion, and M. Valcarcel, Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 52(7), 2016, pp. 1311-1326.
 133. V. Strauss, J.T. Margraf, C. Dolle, B. Butz, T.J. Nacken, J. Walter, W. Bauer, W. Peukert, E. Spiecker, T. Clark, and D.M. Guldi, Carbon Nanodots: Toward a Comprehensive Understanding of Their Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 136(49), 2014, pp. 17308-17316.
 134. P. Yu, X. Wen, Y.-R. Toh, Y.-C. Lee, K.-Y. Huang, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, and J. Tang, Efficient electron transfer in carbon nanodot-graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C*, Vol: 2(16), 2014, pp. 2894-2901.

135. Y. Song, S. Zhu, S. Xiang, X. Zhao, J. Zhang, H. Zhang, Y. Fu, and B. Yang, Investigation into the fluorescence quenching behaviors and applications of carbon dots. *Nanoscale*, Vol: 6(9), 2014, pp. 4676-4682.
136. V. Strauss, J.T. Margraf, T. Clark, and D.M. Guldi, A carbon-carbon hybrid - immobilizing carbon nanodots onto carbon nanotubes. *Chem. Sci.*, Vol: 6(12), 2015, pp. 6878-6885.
137. J. Liu, S. Fu, B. Yuan, Y. Li, and Z. Deng, Toward a Universal "Adhesive Nanosheet" for the Assembly of Multiple Nanoparticles Based on a Protein-Induced Reduction/Decoration of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 132(21), 2010, pp. 7279-7281.
138. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, and S. Nutt, Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. *J. Mater. Chem.*, Vol: 20(10), 2010, pp. 1982-1992.
139. Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, and H. Zhao, Exfoliated Graphite Oxide Decorated by PDMAEMA Chains and Polymer Particles. *Langmuir*, Vol: 25(19), 2009, pp. 11808-11814.
140. Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Niu, Z.-Z. Yu, and J.-Y. Dong, Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization. *Chem. Mater.*, Vol: 22(13), 2010, pp. 4096-4102.
141. Z. Xu and C. Gao, In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites. *Macromolecules*, Vol: 43(16), 2010, pp. 6716-6723.
142. X. Xu, Q. Luo, W. Lv, Y. Dong, Y. Lin, Q. Yang, A. Shen, D. Pang, J. Hu, J. Qin, and Z. Li, Functionalization of Graphene Sheets by Polyacetylene: Convenient Synthesis and Enhanced Emission. *Macromol. Chem. Phys.*, Vol: 212(8), 2011, pp. 768-773.
143. Y. Deng, Y. Li, J. Dai, M. Lang, and X. Huang, An efficient way to functionalize graphene sheets with presynthesized polymer via ATNRC

- chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol: 49(7), 2011, pp. 1582-1590.
144. Y.-J. Wan, L.-C. Tang, L.-X. Gong, D. Yan, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai, Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon*, Vol: 69(0), 2014, pp. 467-480.
 145. C. Wu, X. Huang, G. Wang, X. Wu, K. Yang, S. Li, and P. Jiang, Hyperbranched-polymer functionalization of graphene sheets for enhanced mechanical and dielectric properties of polyurethane composites. *J. Mater. Chem.*, Vol: 22(14), 2012, pp. 7010-7019.
 146. T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, and J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, Vol: 57(7), 2012, pp. 1061-1105.
 147. S.C. Thickett and P.B. Zetterlund, Functionalization of Graphene Oxide for the Production of Novel Graphene-Based Polymeric and Colloidal Materials. *Curr. Org. Chem.*, Vol: 17(9), 2013, pp. 956-974.
 148. Y. Sun and G. Shi, Graphene/polymer composites for energy applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol: 51(4), 2013, pp. 231-253.
 149. J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, Vol: 52(1), 2011, pp. 5-25.
 150. V. Mittal, Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. *Macromol. Mater. Eng.*, Vol: 299(8), 2014, pp. 906-931.
 151. T. Wei, G. Luo, Z. Fan, C. Zheng, J. Yan, C. Yao, W. Li, and C. Zhang, Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ reduction–extractive dispersion. *Carbon*, Vol: 47(9), 2009, pp. 2296-2299.
 152. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, and Y. Chen, Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.*, Vol: 19(14), 2009, pp. 2297-2302.

153. Y. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, and G. Shi, Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon*, Vol: 47(15), 2009, pp. 3538-3543.
154. X. Yang, L. Li, S. Shang, and X.-m. Tao, Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites. *Polymer*, Vol: 51(15), 2010, pp. 3431-3435.
155. J. Xiao, X. Wang, X.-Q. Yang, S. Xun, G. Liu, P.K. Koech, J. Liu, and J.P. Lemmon, Electrochemically Induced High Capacity Displacement Reaction of PEO/MoS₂/Graphene Nanocomposites with Lithium. *Adv. Funct. Mater.*, Vol: 21(15), 2011, pp. 2840-2846.
156. H. Bai, C. Li, and G. Shi, Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Adv. Mater.*, Vol: 23(9), 2011, pp. 1089-1115.
157. G. Eda and M. Chhowalla, Graphene-based Composite Thin Films for Electronics. *Nano Lett.*, Vol: 9(2), 2009, pp. 814-818.
158. J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, and Y. Chen, Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, Vol: 47(3), 2009, pp. 922-925.
159. H.-B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.-W. Wang, Z.-H. Lu, G.-Y. Ji, and Z.-Z. Yu, Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer*, Vol: 51(5), 2010, pp. 1191-1196.
160. T. Skaltsas, N. Tagmatarchis, and S. Pispas, Non-covalent Graphene/Polymer Functional Materials. *Curr. Org. Chem.*, Vol: 19(18), 2015, pp. 1800-1818.
161. T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'Homme, and L.C. Brinson, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.*, Vol: 3(6), 2008, pp. 327-331.

162. D. Barun, K.E. Prasad, U. Ramamurty, and C.N.R. Rao, Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene. *Nanotechnology*, Vol: 20(12), 2009, pp. 125705.
163. S. Ansari and E.P. Giannelis, Functionalized graphene sheet—Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol: 47(9), 2009, pp. 888-897.
164. J. Liang, Y. Xu, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, F. Li, T. Guo, and Y. Chen, Infrared-Triggered Actuators from Graphene-Based Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 113(22), 2009, pp. 9921-9927.
165. T. Ramanathan, S. Stankovich, D.A. Dikin, H. Liu, H. Shen, S.T. Nguyen, and L.C. Brinson, Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites—An investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol: 45(15), 2007, pp. 2097-2112.
166. A.L. Higginbotham, J.R. Lomeda, A.B. Morgan, and J.M. Tour, Graphite Oxide Flame-Retardant Polymer Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol: 1(10), 2009, pp. 2256-2261.
167. K. Paek, H. Yang, J. Lee, J. Park, and B.J. Kim, Efficient Colorimetric pH Sensor Based on Responsive Polymer–Quantum Dot Integrated Graphene Oxide. *ACS Nano*, Vol: 8(3), 2014, pp. 2848-2856.
168. Y. Yang, M. Li, Y. Xie, X. Song, X. Qu, and H. Zhao, Fabrication CdS nanoparticles on the edges of reduced graphene oxide sheets with P2VP polymer brushes. *Mater. Lett.*, Vol: 118, 2014, pp. 184-187.
169. J. Cheng, J. He, C. Li, and Y. Yang, Facile Approach to Functionalize Nanodiamond Particles with V-Shaped Polymer Brushes. *Chem. Mater.*, Vol: 20(13), 2008, pp. 4224-4230.
170. T. Matrab, M.M. Chehimi, J.P. Boudou, F. Benedic, J. Wang, N.N. Naguib, and J.A. Carlisle, Surface functionalization of ultrananocrystalline diamond using atom transfer radical polymerization

- (ATRP) initiated by electro-grafted aryldiazonium salts. *Diamond Relat. Mater.*, Vol: 15(4–8), 2006, pp. 639-644.
171. R. Zhang, Z. Shi, Y. Liu, and J. Yin, Synthesis and characterization of polybenzimidazole–nanodiamond hybrids via in situ polymerization method. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol: 125(4), 2012, pp. 3191-3199.
 172. H. Li, S.I. Song, G.Y. Song, and I. Kim, Non-Covalently Functionalized Carbon Nanostructures for Synthesizing Carbon-Based Hybrid Nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol: 14(2), 2014, pp. 1425-1440.
 173. K.D. Behler, A. Stravato, V. Mochalin, G. Korneva, G. Yushin, and Y. Gogotsi, Nanodiamond-Polymer Composite Fibers and Coatings. *ACS Nano*, Vol: 3(2), 2009, pp. 363-369.
 174. B.T. Branson, M.A. Seif, J.L. Davidson, and C.M. Lukehart, Fabrication and macro/nanoscale characterization of aggregated and highly de-aggregated nanodiamond/polyacrylonitrile composite thick films. *J. Mater. Chem.*, Vol: 21(46), 2011, pp. 18832-18839.
 175. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, Vol: 106(3), 2006, pp. 1105-1136.
 176. V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldi, and M. Prato, Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, Vol: 17(26), 2007, pp. 2679-2694.
 177. V. Strauss, J.T. Margraf, K. Dirian, Z. Syrgiannis, M. Prato, C. Wessendorf, A. Hirsch, T. Clark, and D.M. Guldi, Carbon Nanodots: Supramolecular Electron Donor–Acceptor Hybrids Featuring Perylenediimides. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol: 54(28), 2015, pp. 8292-8297.
 178. S. Mandani, B. Sharma, D. Dey, and T.K. Sarma, Carbon nanodots as ligand exchange probes in Au@C-dot nanobeacons for fluorescent turn-on detection of biothiols. *Nanoscale*, Vol: 7(5), 2015, pp. 1802-1808.

179. R. Liu, J. Liu, W. Kong, H. Huang, X. Han, X. Zhang, Y. Liu, and Z. Kang, Adsorption dominant catalytic activity of a carbon dots stabilized gold nanoparticles system. *Dalton Trans.*, Vol: 43(28), 2014, pp. 10920-10929.
180. A.L. Himaja, P.S. Karthik, and S.P. Singh, Carbon Dots: The Newest Member of the Carbon Nanomaterials Family. *The Chemical Record*, Vol: 15(3), 2015, pp. 595-615.
181. C.-W. Lai, Y.-H. Hsiao, Y.-K. Peng, and P.-T. Chou, Facile synthesis of highly emissive carbon dots from pyrolysis of glycerol; gram scale production of carbon dots/mSiO₂ for cell imaging and drug release. *J. Mater. Chem.*, Vol: 22(29), 2012, pp. 14403-14409.
182. X. Qi, C. Tan, J. Wei, and H. Zhang, Synthesis of graphene-conjugated polymer nanocomposites for electronic device applications. *Nanoscale*, Vol: 5(4), 2013, pp. 1440-1451.
183. H.J. Salavagione, A.M. Diez-Pascual, E. Lazaro, S. Vera, and M.A. Gomez-Fatou, Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: the role of the polymer. *Journal of Materials Chemistry A*, Vol: 2(35), 2014, pp. 14289-14328.
184. A.Y.W. Sham and S.M. Notley, A review of fundamental properties and applications of polymer-graphene hybrid materials. *Soft Matter*, Vol: 9(29), 2013, pp. 6645-6653.
185. Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, and Y. Chen, Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene. *Adv. Mater.*, Vol: 20(20), 2008, pp. 3924-3930.
186. V.C. Tung, J. Kim, L.J. Cote, and J. Huang, Sticky Interconnect for Solution-Processed Tandem Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 133(24), 2011, pp. 9262-9265.
187. J.C. Yu, J.I. Jang, B.R. Lee, G.-W. Lee, J.T. Han, and M.H. Song, Highly Efficient Polymer-Based Optoelectronic Devices Using PEDOT:PSS and a GO Composite Layer as a Hole Transport Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol: 6(3), 2014, pp. 2067-2073.

188. Y.-H. Chou, Y.-C. Chiu, and W.-C. Chen, High-k polymer-graphene oxide dielectrics for low-voltage flexible nonvolatile transistor memory devices. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 50(24), 2014, pp. 3217-3219.
189. A.-D. Yu, C.-L. Liu, and W.-C. Chen, Supramolecular block copolymers: graphene oxide composites for memory device applications. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 48(3), 2012, pp. 383-385.
190. S.-H. Bae, O. Kahya, B.K. Sharma, J. Kwon, H.J. Cho, B. Özyilmaz, and J.-H. Ahn, Graphene-P(VDF-TrFE) Multilayer Film for Flexible Applications. *ACS Nano*, Vol: 7(4), 2013, pp. 3130-3138.
191. X. Yang, F. Zhang, L. Zhang, T. Zhang, Y. Huang, and Y. Chen, A High-Performance Graphene Oxide-Doped Ion Gel as Gel Polymer Electrolyte for All-Solid-State Supercapacitor Applications. *Adv. Funct. Mater.*, Vol: 23(26), 2013, pp. 3353-3360.
192. J. Xu, K. Wang, S.-Z. Zu, B.-H. Han, and Z. Wei, Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage. *ACS Nano*, Vol: 4(9), 2010, pp. 5019-5026.
193. T. Yang, L. Meng, X. Wang, L. Wang, and K. Jiao, Direct Electrochemical DNA Detection Originated from the Self-Redox Signal of Sulfonated Polyaniline Enhanced by Graphene Oxide in Neutral Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol: 5(21), 2013, pp. 10889-10894.
194. D.H. Yi, H.J. Yoo, S.S. Mahapatra, Y.A. Kim, and J.W. Cho, The synergistic effect of the combined thin multi-walled carbon nanotubes and reduced graphene oxides on photothermally actuated shape memory polyurethane composites. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol: 432(0), 2014, pp. 128-134.
195. H. Li, L. Han, J.J. Cooper-White, and I. Kim, A general and efficient method for decorating graphene sheets with metal nanoparticles based

- on the non-covalently functionalized graphene sheets with hyperbranched polymers. *Nanoscale*, Vol: 4(4), 2012, pp. 1355-1361.
196. A. Dato, Z. Lee, K.-J. Jeon, R. Erni, V. Radmilovic, T.J. Richardson, and M. Frenklach, Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: (40), 2009, pp. 6095-6097.
 197. C.S. Boland, U. Khan, C. Backes, A. O'Neill, J. McCauley, S. Duane, R. Shanker, Y. Liu, I. Jurewicz, A.B. Dalton, and J.N. Coleman, Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene–Rubber Composites. *ACS Nano*, Vol: 8(9), 2014, pp. 8819-8830.
 198. E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, Vol: 30(7), 2004, pp. 953-971.
 199. L. Ge, M. Xu, and H. Fang, Photo-catalytic degradation of methyl orange and formaldehyde by Ag/InVO₄–TiO₂ thin films under visible-light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol: 258(1–2), 2006, pp. 68-76.
 200. Z. Zhang, F. Zuo, and P. Feng, Hard template synthesis of crystalline mesoporous anatase TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem.*, Vol: 20(11), 2010, pp. 2206-2212.
 201. T.R. Cook, D.K. Dogutan, S.Y. Reece, Y. Surendranath, T.S. Teets, and D.G. Nocera, Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, Vol: 110(11), 2010, pp. 6474-6502.
 202. J. Barber, Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chem. Soc. Rev.*, Vol: 38(2009), pp. 185.
 203. A.A. Reitinger, N.A. Hutter, A. Donner, M. Steenackers, O.A. Williams, M. Stutzmann, R. Jordan, and J.A. Garrido, Functional Polymer Brushes on Diamond as a Platform for Immobilization and Electrical

- Wiring of Biomolecules. *Adv. Funct. Mater.*, Vol: 23(23), 2013, pp. 2979-2986.
204. A. Krueger, J. Stegk, Y. Liang, L. Lu, and G. Jarre, Biotinylated Nanodiamond: Simple and Efficient Functionalization of Detonation Diamond. *Langmuir*, Vol: 24(8), 2008, pp. 4200-4204.
 205. E. Perevedentseva, P.J. Cai, Y.C. Chiu, and C.L. Cheng, Characterizing Protein Activities on the Lysozyme and Nanodiamond Complex Prepared for Bio Applications. *Langmuir*, Vol: 27(3), 2010, pp. 1085-1091.
 206. S.A. Dahoumane, M.N. Nguyen, A. Thorel, J.-P. Boudou, M.M. Chehimi, and C. Mangeney, Protein-Functionalized Hairy Diamond Nanoparticles. *Langmuir*, Vol: 25(17), 2009, pp. 9633-9638.
 207. L.C.L. Huang and H.-C. Chang, Adsorption and Immobilization of Cytochrome c on Nanodiamonds. *Langmuir*, Vol: 20(14), 2004, pp. 5879-5884.
 208. T.T.-B. Nguyen, H.-C. Chang, and V.W.-K. Wu, Adsorption and hydrolytic activity of lysozyme on diamond nanocrystallites. *Diamond Relat. Mater.*, Vol: 16(4–7), 2007, pp. 872-876.
 209. R.A. Shimkunas, E. Robinson, R. Lam, S. Lu, X. Xu, X.-Q. Zhang, H. Huang, E. Osawa, and D. Ho, Nanodiamond–insulin complexes as pH-dependent protein delivery vehicles. *Biomaterials*, Vol: 30(29), 2009, pp. 5720-5728.
 210. P.H. Chung, E. Perevedentseva, J.S. Tu, C.C. Chang, and C.L. Cheng, Spectroscopic study of bio-functionalized nanodiamonds. *Diamond Relat. Mater.*, Vol: 15(4–8), 2006, pp. 622-625.
 211. Y.-K. Tzeng, O. Faklaris, B.-M. Chang, Y. Kuo, J.-H. Hsu, and H.-C. Chang, Superresolution Imaging of Albumin-Conjugated Fluorescent Nanodiamonds in Cells by Stimulated Emission Depletion. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol: 50(10), 2011, pp. 2262-2265.
 212. J.W. Lee, S. Lee, S. Jang, K.Y. Han, Y. Kim, J. Hyun, S.K. Kim, and Y. Lee, Preparation of non-aggregated fluorescent nanodiamonds (FNDs)

- by non-covalent coating with a block copolymer and proteins for enhancement of intracellular uptake. *Mol. BioSyst.*, Vol: 9(5), 2013, pp. 1004-1011.
213. H. Li, Z. Kang, Y. Liu, and S.-T. Lee, Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.*, Vol: 22(46), 2012, pp. 24230-24253.
 214. X.-Q. Zhang, M. Chen, R. Lam, X. Xu, E. Osawa, and D. Ho, Polymer-Functionalized Nanodiamond Platforms as Vehicles for Gene Delivery. *ACS Nano*, Vol: 3(9), 2009, pp. 2609-2616.
 215. E.K. Chow, X.-Q. Zhang, M. Chen, R. Lam, E. Robinson, H. Huang, D. Schaffer, E. Osawa, A. Goga, and D. Ho, Nanodiamond Therapeutic Delivery Agents Mediate Enhanced Chemoresistant Tumor Treatment. *Science Translational Medicine*, Vol: 3(73), 2011, pp. 73ra21-73ra21.
 216. D. A. Skoog, F. James Holler, T. A. Nieman, Αρχές ενόργανης ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2003.
 217. Θ. Π. Χατζηιωάννου, Μ. Α. Κουππάρης, Ενόργανη ανάλυση, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1997.
 218. Donald T. Sawyer in Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Ed. Analytical Chemistry. Ed. Robert Meyers, Elsevier, 2001.
 219. John McMurrey, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1998.
 220. R. Pecora, Dynamic light scattering: Applications of photon correlation spectroscopy, Plenum Press, 1985.
 221. R. J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Academic Press, 1981.
 222. D. Briggs, J.T. Grant, Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, IMPublications, 2003.
 223. D. Williams, C. Carter, Transmission electron microscopy, Plenum Press, New York, 1996.

224. A.E. Smith, X. Xu, and C.L. McCormick, Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, Vol: 35(1–2), 2010, pp. 45-93.
225. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, and M. Pitsikalis, Anionic polymerization: High vacuum techniques. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol: 38(18), 2000, pp. 3211-3234.
226. K. Orfanou, D. Topouza, G. Sakellariou, and S. Pispas, Graftlike interpolymer complexes from poly(2-vinylpyridine) and end-sulfonic acid polystyrene and polyisoprene: Intermediates to noncovalently bonded block copolymer-like micelles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol: 41(16), 2003, pp. 2454-2461.
227. S. Pispas and N. Hadjichristidis, Micellization Behavior of Poly(butadiene-*b*-sodium methacrylate) Copolymers in Dilute Aqueous Media. *Macromolecules*, Vol: 36(23), 2003, pp. 8732-8737.
228. S. Pispas, Soluble Complexes of Sodium Poly(isoprene-*b*-methacrylate) Micelles with Cationic Surfactants in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. B*, Vol: 110(6), 2006, pp. 2649-2655.
229. G. Mountrichas, S. Pispas, E. Xenogiannopoulou, P. Aloukos, and S. Couris, Aqueous Dispersions of C60 Fullerene by Use of Amphiphilic Block Copolymers: Preparation and Nonlinear Optical Properties. *J. Phys. Chem. B*, Vol: 111(17), 2007, pp. 4315-4319.
230. M. Talelli and S. Pispas, Complexes of Cationic Block Copolymer Micelles with DNA: Histone/DNA Complex Mimetics. *Macromol. Biosci.*, Vol: 8(10), 2008, pp. 960-967.
231. J. Zhao, G. Zhang, and S. Pispas, Morphological transitions in aggregates of thermosensitive poly(ethylene oxide)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) block copolymers prepared via RAFT polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol: 47(16), 2009, pp. 4099-4110.
232. J. Škvarla, J. Zedník, M. Šlouf, S. Pispas, and M. Štěpánek, Poly(*N*-isopropyl acrylamide)-block-poly(*n*-butyl acrylate) thermoresponsive

- amphiphilic copolymers: Synthesis, characterization and self-assembly behavior in aqueous solutions. *Eur. Polym. J.*, Vol: 61(0), 2014, pp. 124-132.
233. T. Skaltsas, X. Ke, C. Bittencourt, and N. Tagmatarchis, Ultrasonication Induces Oxygenated Species and Defects onto Exfoliated Graphene. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 117(44), 2013, pp. 23272-23278.
 234. S. Niyogi, M.A. Hamon, D.E. Perea, C.B. Kang, B. Zhao, S.K. Pal, A.E. Wyant, M.E. Itkis, and R.C. Haddon, Ultrasonic Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, Vol: 107(34), 2003, pp. 8799-8804.
 235. D.S. Kim, D. Nepal, and K.E. Geckeler, Individualization of Single-Walled Carbon Nanotubes: Is the Solvent Important? *Small*, Vol: 1(11), 2005, pp. 1117-1124.
 236. K.R. Moonosawmy and P. Kruse, To Dope or Not To Dope: The Effect of Sonicating Single-Wall Carbon Nanotubes in Common Laboratory Solvents on Their Electronic Structure. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 130(40), 2008, pp. 13417-13424.
 237. A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, Vol: 97(18), 2006, pp. 187401.
 238. L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.*, Vol: 473(5–6), 2009, pp. 51-87.
 239. B. Das, R. Voggu, C.S. Rout, and C.N.R. Rao, Changes in the electronic structure and properties of graphene induced by molecular charge-transfer. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: (41), 2008, pp. 5155-5157.
 240. C.N.R. Rao, K. Biswas, K.S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, Graphene, the new nanocarbon. *J. Mater. Chem.*, Vol: 19(17), 2009, pp. 2457-2469.

241. Z.H. Ni, H.M. Wang, Y. Ma, J. Kasim, Y.H. Wu, and Z.X. Shen, Tunable Stress and Controlled Thickness Modification in Graphene by Annealing. *ACS Nano*, Vol: 2(5), 2008, pp. 1033-1039.
242. V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, and K.S. Kim, Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, Vol: 112(11), 2012, pp. 6156-6214.
243. C. Bittencourt, C. Navio, A. Nicolay, B. Ruelle, T. Godfroid, R. Snyders, J.F. Colomer, M.J. Lagos, X. Ke, G. Van Tendeloo, I. Suarez-Martinez, and C.P. Ewels, Atomic Oxygen Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 115(42), 2011, pp. 20412-20418.
244. Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, and S. Huang, Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances*, Vol: 2(3), 2012, pp. 032146.
245. T. Skaltsas, N. Karousis, H.-J. Yan, C.-R. Wang, S. Pispas, and N. Tagmatarchis, Graphene exfoliation in organic solvents and switching solubility in aqueous media with the aid of amphiphilic block copolymers. *J. Mater. Chem.*, Vol: 22(40), 2012, pp. 21507-21512.
246. T. Skaltsas, N. Karousis, S. Pispas, and N. Tagmatarchis, Photocatalytic applications with CdS • block copolymer/exfoliated graphene nanoensembles: hydrogen generation and degradation of Rhodamine B. *Nanotechnology*, Vol: 25(44), 2014, pp. 445404.
247. T. Watanabe, T. Takizawa, and K. Honda, Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide. *J. Phys. Chem.*, Vol: 81(19), 1977, pp. 1845-1851.
248. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, Vol: 95(1), 1995, pp. 69-96.

249. T. Skaltsas, G. Mountrichas, S. Zhao, H. Shinohara, N. Tagmatarchis, and S. Pispas, Single-Step Functionalization and Exfoliation of Graphene with Polymers under Mild Conditions. *Chem.–Eur. J.*, Vol: 21(51), 2015, pp. 18841-18846.
250. N. Karousis, N. Tagmatarchis, and D. Tasis, Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, Vol: 110(9), 2010, pp. 5366-5397.
251. X. Lou, C. Detrembleur, V. Sciannamea, C. Pagnouille, and R. Jérôme, Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, Vol: 45(18), 2004, pp. 6097-6102.
252. X. Lou, C. Detrembleur, C. Pagnouille, R. Jérôme, V. Bocharova, A. Kiriya, and M. Stamm, Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Poly(2-vinylpyridine): Dispersion, Selective Deposition, and Decoration of the Nanotubes. *Adv. Mater.*, Vol: 16(23-24), 2004, pp. 2123-2127.
253. V. Datsyuk, C. Guerret-Piécourt, S. Dagréou, L. Billon, J.-C. Dupin, E. Flahaut, A. Peigney, and C. Laurent, Double walled carbon nanotube/polymer composites via in-situ nitroxide mediated polymerisation of amphiphilic block copolymers. *Carbon*, Vol: 43(4), 2005, pp. 873-876.
254. J. Chen, H. Iwata, N. Tsubokawa, Y. Maekawa, and M. Yoshida, Novel vapor sensor from polymer-grafted carbon black: effects of heat-treatment and γ -ray radiation-treatment on the response of sensor material in cyclohexane vapor. *Polymer*, Vol: 43(8), 2002, pp. 2201-2206.
255. X. Li, W. Guan, H. Yan, and L. Huang, Fabrication and atomic force microscopy/friction force microscopy (AFM/FFM) studies of polyacrylamide–carbon nanotubes (PAM–CNTs) copolymer thin films. *Mater. Chem. Phys.*, Vol: 88(1), 2004, pp. 53-58.
256. D. Yang, J. Hu, and C. Wang, Synthesis and characterization of pH-responsive single-walled carbon nanotubes with a large number of carboxy groups. *Carbon*, Vol: 44(15), 2006, pp. 3161-3167.

257. M. Liu, T. Zhu, Z. Li, and Z. Liu, One-Step in Situ Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-Grafted Single-Walled Carbon Nanotube Composites. *J. Phys. Chem. C*, Vol: 113(22), 2009, pp. 9670-9675.
258. G. Mountrichas, S. Pispas, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, and N. Tagmatarchis, Polymer Covalent Functionalization of Carbon Nanohorns Using Bulk Free Radical Polymerization. *Chem.–Eur. J.*, Vol: 16(20), 2010, pp. 5927-5933.
259. S.J. Park, M.S. Cho, S.T. Lim, H.J. Choi, and M.S. Jhon, Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by In-Situ Bulk Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, Vol: 24(18), 2003, pp. 1070-1073.
260. A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and Eklund, Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. *Nano Lett.*, Vol: 6(12), 2006, pp. 2667-2673.
261. T. Skaltsas, S. Pispas, and N. Tagmatarchis, Non-covalent nanodiamond–polymer dispersions and electrostatic immobilization of bovine serum albumin protein. *Materials Research Express*, Vol: 2(11), 2015, pp. 115005.
262. A. Krueger, Diamond Nanoparticles: Jewels for Chemistry and Physics. *Adv. Mater.*, Vol: 20(12), 2008, pp. 2445-2449.
263. Skaltsas, T.; Stergiou, A.; Chronopoulos, D. D.; Zhao, S.; Shinohara, H.; Tagmatarchis, N., All-carbon nanosized hybrid materials: Fluorescent carbon dots conjugated to multi-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, Accepted Manuscript, 2016.
264. S. Sahu, B. Behera, T.K. Maiti, and S. Mohapatra, Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol: 48(70), 2012, pp. 8835-8837.
265. X. Li, S. Zhang, S.A. Kulinich, Y. Liu, and H. Zeng, Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-

- luminescent composites and sensitive Be²⁺ detection. *Scientific Reports*, Vol: 42014, pp. 4976.
266. Y. Han, D. Tang, Y. Yang, C. Li, W. Kong, H. Huang, Y. Liu, and Z. Kang, Non-metal single/dual doped carbon quantum dots: a general flame synthetic method and electro-catalytic properties. *Nanoscale*, Vol: 7(14), 2015, pp. 5955-5962.
 267. Z.-Q. Xu, J.-Y. Lan, J.-C. Jin, T. Gao, L.-L. Pan, F.-L. Jiang, and Y. Liu, Mechanistic studies on the reversible photophysical properties of carbon nanodots at different pH. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol: 130(0), 2015, pp. 207-214.
 268. D. Cohn and H. Younes, Biodegradable PEO/PLA block copolymers. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol: 22(11), 1988, pp. 993-1009.
 269. T.M. Allen and C. Hansen, Pharmacokinetics of stealth versus conventional liposomes: effect of dose. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, Vol: 1068(2), 1991, pp. 133-141.