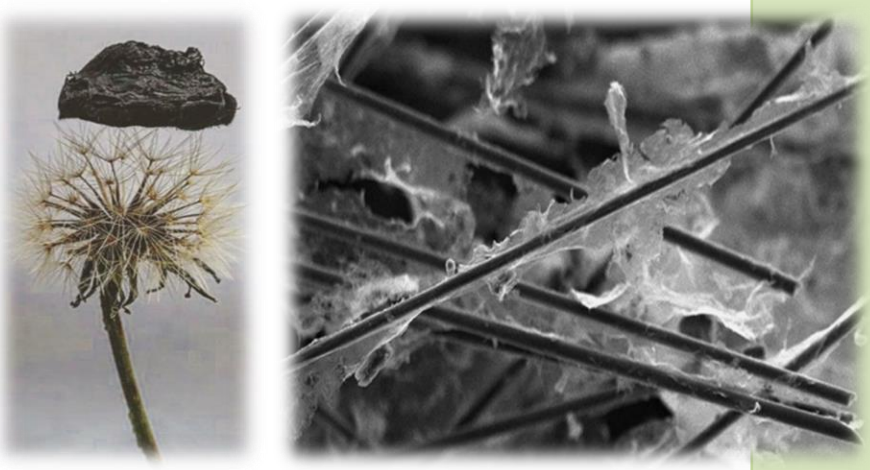
Πανεπιστήμιο Πατρών
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών

Διδακτορική Διατριβή

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Τρισδιάστατων Υβριδικών Δομών Γραφενίου με Τροποποιημένες Ίνες Άνθρακα. Εφαρμογή σε Ενεργειακές Διατάξεις.



Βρεττού Κατερίνα

Επιστήμονας των Υλικών

Επιβλέπων Καθηγητής Βασίλειος Γεωργακίλας

Πάτρα,

Απρίλιος

2020

Πανεπιστήμιο Πατρών
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Τρισδιάστατων Υβριδικών Δομών Γραφενίου με Τροποποιημένες Ίνες Άνθρακα. Εφαρμογή σε Ενεργειακές Διατάξεις

Συγγραφέας:

Βρεττού Κατερίνα

Επιβλέπων Καθηγητής:

Βασίλειος Γεωργακίλας

Πάτρα
Απρίλιος 2020

Οι εικόνες του εξώφυλλου προέρχονται από τα αποτελέσματα της Διδακτορικής Διατριβής.

University of Patras

Department of Materials Science

DOCTORAL THESIS

Synthesis and Characterization of 3D Graphene Hybrid Structures with modified Carbon Fibers. Application on Energy Technology

---

VRETTOS KATERINA

MATERIALS SCIENTIST

Supervisor
Asoc. Prof. V. Georgakilas

PATRAS 2020

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Τρισδιάστατων Υβριδικών Δομών Γραφενίου με Τροποποιημένες Ίνες Άνθρακα. Εφαρμογή σε Ενεργειακές Διατάξεις.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβλήθηκε στο τμήμα Επιστήμης των Υλικών
του Πανεπιστημίου Πατρών
για την απόκτηση του τίτλου της Διδάκτορος

Υπό της

ΒΡΕΤΤΟΥ ΚΑΤΕΡΙΝΑ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Βασίλειος Γεωργακίλας (V. Georgakilas) - Επιβλέπων Καθηγητής
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμη των Υλικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

Γεώργιος Αυγουρόπουλος (G. Avgouropoulos)
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμη των Υλικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

Μιχαήλ Καρακασίδης (M. Karakassides)
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμη των Υλικών
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Βασίλειος Γεωργακίλας (V. Georgakilas) - Επιβλέπων Καθηγητής
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

Γεώργιος Αυγουρόπουλος (G. Avgouropoulos)
Επίκουρος Καθηγητής , Τμήμα Επιστήμης των Υλικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

Μιχαήλ Καρακασίδης (M. Karakassides)
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Νικόλαος Μπουρόπουλος (N. Bouropoulos)
Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμη των Υλικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

Κωνσταντίνος Δήμος (K. Dimos)
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

Αθανάσιος Μπουρλίνος (A.B. Bourlinos)
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σπυρίδων Γιαννόπουλος (S.N. Yannopoulos)
Διευθυντής Ερευνών, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ
Πάτρα

……

Copyright ©Katerina Vrettos, 2020.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

……

«Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»

«This research is co-financed by Greece and the European Union (European Social Fund-ESF) through the Operational Program «Human Resources Development, Education and Lifelong Learning» in the context of the project “Strengthening Human Resources Research Potential via Doctorate Research” (MIS-5000432), implemented by the State Scholarships Foundation (IKY)»







"If your dreams do not scare you, they are not big enough"

Ellen Johnson Sirleaf – Nobel Peace Prize 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της Διδακτορικής Διατριβής οφείλω να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους για την συνεισφορά τους κατά την διάρκεια εκπόνησης της. Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή Βασίλη Γεωργακίλα για την διαρκή βοήθεια και καθοδήγηση του, τις επιστημονικές υποδείξεις και την αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη προς το πρόσωπο μου, που μου παρείχε κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας τα τελευταία εφτά χρόνια.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της Τριμελής Επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών Αυγουρόπουλο Γιώργο και τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Καρακασίδη Μιχαήλ για την συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή και καθοδήγηση τους.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς μου επιτροπής, για το χρόνο που αφιέρωσαν για τη διδακτορική μου διατριβή, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών Κωνσταντίνο Δήμο, τον Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών Νικόλαο Μπουρόπουλο, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Αθανάσιο Μπουρλίνο και τον Διευθυντή Ερευνών ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ Σπυρίδων Γιαννόπουλο.

Για την διεκπεραίωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής συνέβαλλαν επίσης και άλλα μέλη του Πανεπιστημίου Πατρών τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω εδώ, τον Δρ. Καρούτσο Βαγγέλη για τις μετρήσεις AFM και SEM και την Διδάκτορα Πηνελόπη Αγγελοπούλου για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνήτρια του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ Δρ. Παπαβασιλείου Ιωάννα, τον Δρ. Κωνσταντίνο Σπύρου από το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων καθώς και τον Δρ. Θεόδωρο Στεριώτη Ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος», για την επιστημονική συνεργασία που μου πρόσφεραν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους φοιτητές, μεταπτυχιακούς και υποψήφιους Διδάκτορες με τους οποίους μοιραστήκαμε το χώρο του εργαστηρίου. Για την συνεργασία και την βοήθεια, που μου πρόσφεραν κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας Διατριβής .

Συνεχίζοντας, ξεχωριστές ευχαριστίες οφείλω στους φίλους και συνεργάτες, την Ελεάννα, τη Χρύσα και τον Δρ. Σαραντινό τόσο για την επιστημονική και ψυχολογική στήριξη όσο και για την υπομονή τους όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος από τα βάθη της καρδίας μου, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, τον πατέρα μου Γιώργο, τη μητέρα μου Ιρίνα, τον αδερφό μου Φραγκίσκο και τον Πάνο, που τόσα χρόνια με την αγάπη τους, την αμέριστη συμπαράσταση, κατανόηση και στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια, τόσο με υλικά εφόδια όσο και σε πνευματικά συνέβαλαν σε αυτό που είμαι σήμερα.

Κατερίνα Βρεττού



Πάτρα 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εκρηκτική ανάπτυξη των νανοδομημένων υλικών του άνθρακα, όπως το γραφένιο καθώς και τα παράγωγα και τα υβρίδια που βασίζονται σε αυτό, έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας. Ειδικότερα, η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν οι τρισδιάστατες γραφενικές δομές σε συνδυασμό με την πορώδη αρχιτεκτονική τους, καθιστούν τα υλικά αυτά μεταξύ άλλων ένα πολλά υποσχόμενο νέο είδος ηλεκτροδίου καθώς μπορούν να παρέχουν πολυδιάστατες διαδρομές μεταφοράς ηλεκτρονίων και να αυξήσουν την επαφή μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη μειώνοντας την απόσταση τόσο για τα ιόντα όσο και για τα ηλεκτρόνια.

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη των μπαταριών ιόντων λιθίου ως μέσω αποθήκευσης ενέργειας είναι τεράστιας σημασίας καθώς πλέον αποτελούν το πιο διαδεδομένο μέσω αποθήκευσης ενέργειας για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Όπως είναι γνωστό, η αύξηση της ειδικής χωρητικότητας σε συνδυασμό με την αύξηση του ρυθμού φόρτισης/αποφόρτισης αποτελούν το κλειδί για την βελτίωση των ιδιοτήτων των μπαταριών.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή έχει ως αντικείμενο την παρασκευή και την μελέτη υβριδικών τρισδιάστατων δομών, που προκύπτουν από παράγωγα γραφενίου με άλλες γραφενικές δομές, όπως ίνες άνθρακα με σκοπό την εφαρμογή και τη μελέτη τους ως σύστημα για ενεργειακές εφαρμογές.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η παρασκευή γραφενικών αεροπηκτωμάτων, τα οποία σχηματίστηκαν από φύλλα οξειδίου του γραφενίου διεσπαρμένα σε υδατική φάση που συνενώθηκαν με κατάλληλα μόρια ‘γέφυρες’. Τα μόρια ‘γέφυρες’ που μελετήθηκαν διέφεραν ως προς την δομή τους, ενώ αποτελούσαν μια σειρά από αρωματικές και αλειφατικές αμίνες. Η πρώτη ομάδα αμινών περιλαμβάνει τα σχετικά άκαμπτα παράγωγα ανιλίνης όπως η ορθο-φαινυλενοδιαμίνη (OPD), η παρα-φαινυλενοδιαμίνη (PPD), η 3,3-διαμινοβενζιδίνη (DAB), και η ημι-εύκαμπτη 4,4'-μεθυλενοδιανιλίνη (MDA). Η δεύτερη ομάδα των αρωματικών αμινών περιλαμβάνει την αιθυλενοδιαμίνη (EDA), το 1,6-διαμινοεξάνιο (HDA), την τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA) και την παρα-ξυλενοδιαμίνη (PXDA). Από τις αμίνες που δοκιμάστηκαν μόνον η EDA[22] και η PPD [23] είχαν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων γραφενίου. Τα παραγόμενα υλικά χαρακτηρίστηκαν πλήρως με έναν συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού (SEM, FT-IR, XRD, Raman, TGA κ.α.).

Στη συνέχεια τα αεροπηκτώματα που παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες ενισχύθηκαν με ίνες άνθρακα και μελετήθηκαν ως προς την σταθερότητα που παρουσίασαν αλλά και ως προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

Για να επιτευχθεί χημική πρόσδεση των ινών με τα γραφενικά φύλλα του αεροπηκτώματος, καθώς η επιφάνεια των πρώτων είναι ομαλή, λεία και χημικά αδρανής, μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές χημικές κατεργασίες με σκοπό τον εμπλουτισμό της επιφάνειας τους με λειτουργικές ομάδες. Τα παραγόμενα ενισχυμένα με ίνες αεροπηκτώματα χαρακτηρίστηκαν πλήρως με ένα συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού (SEM, FT-IR, XRD, Raman, XPS, DTA/TG κ.α.) ενώ μελετήθηκαν ως ηλεκτρόδια για ενεργειακές εφαρμογές. Για την περαιτέρω ενίσχυση της ηλεκτροχημικής απόδοσης των ηλεκτροδίων και την αύξηση των θέσεων αποθήκευσης, τα υβριδικά αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν εμπλουτίστηκαν με ιόντα θείου. Τα τελικά προϊόντα χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου παρουσιάζοντας αυξημένη χωρητικότητα, σε υψηλούς ρυθμούς, συγκριτικά με τον απλό εμπορικό γραφίτη και εξαιρετική σταθερότητα κατά την διάρκεια 200 κύκλων αποφόρτισης- φόρτισης.

Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αεροπήκτωμα γραφενίου εμποτισμένο με ιόντα θείου χωρίς ίνες άνθρακα προκειμένου να τονιστεί η συνεισφορά τους. Το αυξημένο πορώδες των αεροπηκτωμάτων ενισχύει την επιφάνεια επαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη ευνοώντας την μεταφορά των ιόντων λιθίου. Παρόλα αυτά το ενισχυμένο με τροποποιημένες ίνες άνθρακα (υβριδικό) αεροπήκτωμα δίνει υψηλότερη χωρητικότητα από το μη ενισχυμένο, ύστερα από τους πρώτους 20 κύκλους υποδεικνύοντας ότι το ενισχυμένο αεροπήκτωμα παρουσιάζει καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα .

ABSTRACT

The electrical properties of the 3D graphene structures combined with their porous architecture make these materials, among other things, a promising new kind of electrode as they can provide multidimensional electron transfer paths and increase the contact between the electrode and the electrolyte, reducing the distance for both ions and electrons.

Owing to their long lifetime energy density and flexibility, lithium-ion batteries (LIBs) are today's most widely used energy storage media, which supply portable electric/electronic products. It is well known that increasing the specific capacity coupled with increasing the charge/discharge rate are the keys to improving the properties of batteries.

The purpose of this Ph.D. thesis is to prepare, and study three-dimensional hybrid structures that combine graphene derivatives and other graphitic structures, such as carbon fibers, for their potential application for energy applications.

More specific, Graphene aerogels (GA) are lightweight porous nanostructures, with a high specific area, remarkable electrical conductivity, and mechanical stability. The macroporous and mesoporous network of GA as well as their low density, chemical inertness, electrical conductivity makes them very important candidates as the basic substrate for LIB electrodes.

Usually, graphene gelation is assisted by hydrophilic polymers or small organic molecules. One particular class of such promoters, organic diamines, can act effectively as nucleophiles, attacking the epoxy groups of GO. In that regard, they get covalently bonded on the surface of GO, effectively bridging (cross-linking) graphene nanosheets. Furthermore, diamines, being well-known reducing agents, become responsible for a partial reconstruction of the aromatic system on rGO.

Given the aforementioned, this study describes the preparation and characterization of a series of graphene aerogels derived with several aliphatic and aromatic diamines (aniline derivatives). Those diamines were selected based on their solubility in water, their molecular size, and flexibility, their number of nitrogen atoms, their basicity, and their nucleophilicity. The effectiveness of those diamines as gelation promoters was investigated via the morphology and other material properties of the final products (aerogels). Graphene aerogels were initially prepared from graphene oxide sheets dispersed in aqueous phase joined with suitable 'bridge' molecules. The studied 'bridge' molecules were a series of aromatic and aliphatic amines and differed in their structure. The first group of amines comprises rigid aniline derivatives such as ortho-

phenylenediamine (OPD), para-phenylenediamine (PPD), 3,3-diaminobenzidine (DAB), and the semi-flexible 4,4'-methylene diamine (MDA). The second group of aromatic amines includes ethylenediamine (EDA), 1,6-diamino hexane (HDA), triethylenetetramine (TETA) and para-xylenediamine (PXDA). The materials produced were fully characterized by a combination of characterization techniques (SEM, FT-IR, XRD, Raman, TGA, etc.).

Subsequently, the aerogels that exhibited the optimum properties were reinforced with carbon fibers and studied for their stability as well as their electrical properties. To achieve chemical bonding of the fibers to the graphite sheets of the plane, since the surface of the former is smooth and generally chemically inert; four different chemical treatments were designed to enrich their surface with functional groups. The decoration of CFs with coupling agents increases the wettability and chemical reactivity of CFs, and this improves the adhesion between the CFs and matrice materials and provides the successful incorporation in GA, forming a 3D structured monolithic aerogel composite with improved electrical and mechanical properties. The as produced fiber-reinforced aerogels were fully characterized by a combination of characterization techniques (SEM, FT-IR, XRD, Raman, XPS, DTA / TG, etc.) and were potentially studied as electrodes for energy applications.

To further enhance the electrochemical performance of the electrodes and increase the storage positions, the as prepared hybrid aerogels were reinforced with sulfur ions. The final products were used as electrodes in lithium-ion batteries, showing high capacity at high rates compared to plain commercial graphite and excellent stability during 200 discharge-charge cycles.

Κατάλογος συντομογραφιών

Ακρωνύμιο	Αγγλική Ορολογία	Ελληνική Ορολογία
GO	Graphene Oxide	Οξείδιο του Γραφενίου
rGO	Reduced Graphene Oxide	Αναγόμενο Οξείδιο του Γραφενίου
$rGO_{AEROGEL}$ (GA)	Graphene Aerogel	Αεροπήκτωμα Γραφενίου
HDA	1,6-Hexanodiamine	1,6-Διαμινοεξάνιο
EDA	Ethylenediamine	Αιθυλενοδιαμίνη
TETA	Triethylenetetramine	Τριαιθυλενοτετραμίνη
PXDA	α,α'-Diamino-p-Xylene	παρα-Ξυλενοδιαμίνη
PPD	1,4-Phenylenediamine	1,4-Φαινυλενοδιαμίνη
OPD	1,2-Phenylenediamine	1,2-Φαινυλενοδιαμίνη
MDA	4,4-Diaminodephenylmethane	4,4-Διαμινοδιφαινυλομεθάνιο
DAB	3,3-Diaminobezidine	3,3-Διαμινοβενζιδίνη
DMF	N,N-Dimethylformamide	Διμεθυλομεθαναμίδιο
$CHCl_3$	Chloroform	Χλωροφόρμιο
S-GA	Sulfur Doped Graphene Aerogel	Αεροπήκτωμα Γραφενίου ενισχυμένο με θείο
CF	Carbon Fibers	Ίνες Άνθρακα

T- CF	Chemically Treated Carbon Fibers	Χημικά κατεργασμένες Ίνες Άνθρακα
Na_2S	Sodium Sulfide	Θειούχο Νάτριο
$SOCl_2$	Thionyl chloride	Θειονυλοχλωρίδιο

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 21

ABSTRACT 23

Κεφάλαιο 1ο

Εισαγωγή

Αεροπηκτώματα. 33

Ιστορική Αναδρομή. 33

Είδη και Εφαρμογές Αεροπηκτωμάτων. 35

Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής. 39

Καινοτόμα Στοιχεία της Διατριβής. 40

Κεφάλαια Διατριβής. 41

Κεφάλαιο 2ο

Γραφένιο

Εισαγωγή 45

Οξείδιο του Γραφενίου. 48

Αναγωγή του GO. 53

Μέθοδοι παραγωγής rGO. 54

Κριτήρια χαρακτηρισμού του rGO. 57

Επιφανειακή τροποποίηση του GO. 59

Βιβλιογραφία. 63

Κεφαλαιο 3ο

Αεροπηκτώματα Γραφενίου

Εισαγωγή 68

Παρασκευή και δομή τρισδιάστατων γραφενικών δομών. 69

Ιδιότητες Γραφενικών Αεροπηκτωμάτων.....72

Εφαρμογές των Γραφενικών Αεροπηκτωμάτων. 73

Βιβλιογραφία.....74

Κεφαλαιο 4ο

Ίνες Άνθρακα

Εισαγωγή.....76

Παραγωγή Ινών Άνθρακα. 76

Επίστρωση (Sizing) των ινών άνθρακα 78

Απογύμνωση της ίνας άνθρακα από το πολυμερές. 79

Μέθοδοι τροποποίησης επιφάνειας ινών άνθρακα. 80

Οξειδωτική Κατεργασία. 80

Αποτελέσματα της επιφανειακής τροποποίησης. 81

Ιδιότητες Ινών Άνθρακα 82

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ινών άνθρακα. 84

Βιβλιογραφία.....86

Κεφαλαιο 5ο

Μπαταρίες ιόντων Λιθίου

Γενική Επισκόπηση 88

Η Ιστορία και η εξέλιξη της μπαταρίας.....88

Μπαταρίες ιόντων Li (Lithium-ion batteries, LIBs). 90

Αρχή λειτουργίας κελιού – υλικά. 91

Γραφένιο σε Μπαταρίες και Υπερπυκνωτές. 93

Πορώδεις δομές γραφενίου και μπαταρίες. 96

Βιβλιογραφία 98

Κεφάλαιο 6ο

Πειραματικό Μέρος

6.1 Περιγραφή παρασκευής αεροπηκτωμάτων. 102

6.2 Περιγραφή χημικών κατεργασιών ινών άνθρακα - Υβριδικά αεροπηκτώματα. 103

6.3 Περιγραφή παρασκευής υβριδικών αεροπηκτωμάτων με ιόντα θείου. 104

6.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων : Αναλυτικές τεχνικές και αρχές λειτουργίας. 105

6.4.1 Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDX) 105

6.4.2 Τεχνική Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM) 106

6.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (FT-IR/ATR). 107

6.4.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS). 108

6.4.5 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). 108

6.4.6 Φασματοσκοπία Raman. 109

6.4.7 Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA/DTA). 109

6.4.8 Ηλεκτρικές και Μηχανικές μετρήσεις. 110

6.4.9 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός. 111

6.5 Επισκόπηση αποτελεσμάτων. 112

Κεφάλαιο 7ο

Αεροπηκτώματα οξειδίου του γραφενίου με αμίνες

7.1 Εισαγωγή 114

7.2 Παρασκευή αεροπηκτωμάτων. 114

7.3 Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα. 115

7.4 Συμπεράσματα 130

7.5 Βιβλιογραφία.....132

Κεφάλαιο 8ο

Χημική τροποποίηση ινών άνθρακα και η ενσωμάτωση τους σε αεροπηκτώματα GO

8.1 Εισαγωγή.....134

8.2 Χημική τροποποίηση των ινών. 138

8.4 Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων αεροπηκτωμάτων GO.....155

8.5 Συμπεράσματα. 161

8.6 Βιβλιογραφία.....162

Κεφάλαιο 9ο

Αεροπηκτώματα γραφενίου ενισχυμένα με Θειούχο Νάτριο (Na_2S)

9.1 Εισαγωγή.....164

9.2 Παρασκευή των Δειγμάτων. 166

9.3 Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα.....167

9.4 Συμπεράσματα. 175

9.5 Βιβλιογραφία.....177

Κεφάλαιο 10ο

Συμπεράσματα της παρούσας Διατριβής – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

10.1 Συμπεράσματα της παρούσας Διατριβής 180

10.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....182

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Κατάλογος Εξισώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή.....185

Κατάλογος Εικόνων.....187

Λίστα Πινάκων.....191

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ 193

Κεφάλαιο 1ο

Εισαγωγή

Στο 1ο κεφάλαιο της Διδακτορικής Διατριβής παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο γύρω από τα πορώδη νανοϋλικά γνωστά με το όρο ‘’αεροπηκτώματα’’ ή αλλιώς αερογέλες (aerogels). Μεταξύ άλλων γίνεται αναφορά στα είδη των αεροπηκτωμάτων που συναντώνται και τις ιδιότητες και εφαρμογές τους. Η παρασκευή, ο χαρακτηρισμός, καθώς και η εφαρμογή των ενισχυμένων με ίνες αεροπηκτωμάτων γραφενίου ως ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, αποτελούν το κύριο αντικείμενο μελέτης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής .

Αεροπηκτώματα.

Με τον όρο αεροπήκτωμα χαρακτηρίζεται κάθε υλικό το οποίο έχει παραχθεί μέσω της διαδικασίας λυοφιλοποίησης ή της διαδικασίας υπερκρίσιμης ξήρανσης, με τέτοιο τρόπο ώστε να μην καταρρέει η πορώδης δομή του υλικού στο στάδιο απομάκρυνσης του διαλύτη[1-2]. Ένα αεροπήκτωμα είναι ένας μεσοπορώδης στερεός αφρός και παρουσιάζει πορώδες όχι μικρότερο από 50%. Ο όρος "μεσοπορώδες" αναφέρεται σε ένα υλικό που περιέχει πόρους με διάμετρο που κυμαίνεται μεταξύ 2 και 50 nm. Σε γενικές γραμμές, οι περισσότεροι πόροι σε μια αερογέλη εμπίπτουν σε αυτό το εύρος μεγέθους. Στην πράξη, οι περισσότερες αερογέλες εμφανίζουν πορώδες μεταξύ 90 έως 99,8% και επίσης περιέχουν σημαντική ποσότητα μικροπορώδους (πόρους μικρότερους από 2 nm διάμετρο)[3].

Ιστορική Αναδρομή.

Ο όρος αεροπήκτωμα εισήχθη για πρώτη φορά από τον Kistler το 1932 για να ορίσει γέλες στις οποίες το υγρό αντικαταστάθηκε με αέριο, χωρίς να καταρρεύσει το στερεό δίκτυο του υλικού.

«Προφανώς, εάν κάποιος επιθυμεί να παράγει αεροπήκτωμα [ο Kistler πιστώνεται με τον όρο "aerogel"], θα πρέπει να αντικαταστήσει το υγρό με αέρα με τέτοιο τρόπο ώστε να μην επιτρέπεται στην επιφάνεια του υγρού να παραμένει μέσα στο πήκτωμα. Εάν ένα υγρό κρατιέται υπό πίεση πάντα μεγαλύτερη από την τάση ατμών και η θερμοκρασία αυξάνεται, θα μεταβεί στην κρίσιμη

θερμοκρασία αερίου χωρίς να υπάρχουν δύο φάσεις ανά πάσα στιγμή. » (SS Kistler, J. Phys. Chem., 34, 52, 1932)[3].

Ενώ οι υγρές γέλες είχαν προηγουμένως ξηραθεί με εξάτμιση, ο Kistler εφάρμοσε μια νέα τεχνική υπερκρίσιμης ξήρανσης. Τα ξηρά δείγματα που δημιουργήθηκαν είχαν μια υψηλή πορώδης δομή, παρόμοια με εκείνη που είχαν στο υγρό στάδιο τους. Ο Kistler συνέθεσε μια σειρά αερογελών πολύ διαφορετικής φύσης, ενώ τελικά αντιλήφθηκε τη δυνατότητα βιομηχανικών εφαρμογών των αεροπηκτωμάτων [1].

Ωστόσο, ο Kistler σύντομα έστρεψε την προσοχή του σε άλλους τομείς αφήνοντας την ανάπτυξη των αεροπηκτωμάτων στάσιμη. Η παραγωγή τους σταμάτησε το 1970, όταν αντικαταστάθηκαν από φθηνότερες εναλλακτικές. Παρόλα αυτά, αυτό δεν ήταν το τέλος της εξέλιξης τους. Λίγο αργότερα επιστήμονες ανέπτυξαν μια διαδικασία που καθιστούσε την παραγωγή αερογελών λιγότερο τοξική χρησιμοποιώντας μια ασφαλέστερη ένωση αλκοξειδίου. Επίσης καθιστούσαν λιγότερο επικίνδυνη την αντικατάσταση της υπερκρίσιμης αλκοόλης με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα στη διαδικασία ξήρανσης. Αυτές οι εξελίξεις μείωσαν το χρόνο ξήρανσης των αερογελών και την επικίνδυνη και εύφλεκτη φύση της παραγωγής τους. Τέτοιες πρόοδοι έκαναν την αερογέλη λίγο πιο εμπορικά βιώσιμη.

Η δεκαετία του 1980 έφερε τρόπους παραγωγής αερογελών, 30 φορές ελαφρύτερων από ό,τι είχε προηγουμένως επιτευχθεί καθώς επίσης και ένα νέο είδος αεροπηκτωμάτων, τα οργανικά αεροπηκτώματα και αεροπηκτώματα άνθρακα, υλικά πολλά υποσχόμενα για το μέλλον με διαφορετικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά από αυτά που μέχρι στιγμής οι επιστήμονες γνώριζαν. Δέκα χρόνια μετά, τη δεκαετία του 1990 οι αερογέλες γίνονται ευρέως γνωστές στη κοινή γνώμη για τις μοναδικές τους ιδιότητες καθώς πλέον τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά τους προκαλούν το ενδιαφέρον της NASA. Το 1992, η NASA άρχισε να επιδιώκει την ανάπτυξη μιας πρακτικής μορφής αεροπηκτωμάτων. Μέχρι τότε τα πηκτώματα υστερούσαν μηχανικά καθώς ήταν πολύ εύθραυστα στο χειρισμό τους, και η κατασκευή τους αποτελούσε μια πολύ χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία. Λόγω της αυξημένης δημοσιότητας, η έρευνα γύρω από την παρασκευή πηκτωμάτων εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς[4].

Σήμερα τα πηκτώματα αποτελούν «το υλικό του 21ου αιώνα» καθώς δικαιωματικά φαίνεται να κατέχουν το τίτλο του ελαφρύτερου υλικού στο κόσμο. Για το λόγο αυτό μεγάλο μέρος της

επιστημονικής κοινότητας έχει στρέψει την προσοχή του στην παρασκευή, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη διαφόρων ειδών πορώδων υλικών[5].

Είδη και Εφαρμογές Αεροπηκτωμάτων.

Ο όρος αεροπήκτωμα δεν αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη ουσία αλλά σε μια γεωμετρία-δομή την οποία μπορεί να πάρει μια ευρεία ποικιλία υλικών. Τα πιο κοινά αεροπηκτώματα αποτελούνται από πυρίτιο, οξείδια μετάλλων, οργανικά πολυμερή, άνθρακα και γραφένιο.

Από την αρχή της δημιουργίας τους τα αεροπηκτώματα διατέθηκαν στο εμπόριο ως πηκτικά μέσα ενώ πλέον βρίσκουν εφαρμογή σε ποικίλους τομείς. Συγκεκριμένα μπορούν να βρεθούν σε μια σειρά προϊόντων όπως: στολή δύτη και πυροσβέστη, φωτιστικά, παράθυρα, χρώματα, καλλυντικά, πύραυλοι και πυρηνικά όπλα. Επιπλέον χρησιμοποιούνται από κατασκευαστικές εταιρείες, εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και διυλιστήρια. Το αεροπήκτωμα αρχίζει να γίνεται απαραίτητο υλικό στη βιομηχανία μόνωσης και χρησιμοποιείται για μόνωση σε τοιχώματα και μονωτικές πλάκες. Η χρήση αεροπηκτωμάτων με αυτόν τον τρόπο είναι εξαιρετικά ενεργειακά αποδοτική και περιβαλλοντικά επωφελής, καθώς θα μειώσει σημαντικά τη χρήση ορυκτών καυσίμων στη θέρμανση[7]. Οι ερευνητές αναζητούν επίσης τις ιδιότητες απορρόφησης ενέργειας των αεροπηκτωμάτων για νέες χρήσεις, όπως αποσβεστήρας κραδασμών στα αυτοκίνητα, ακινητοποίηση καταγραφικών στοιχείων αεροσκαφών και προστασία εύθραυστων ηλεκτρονικών, όπως σκληρών δίσκων και φορητών υπολογιστών. Έχουν ακόμη δοκιμαστεί αεροπηκτώματα με βάση την κυτταρίνη για την απομάκρυνση περιβαλλοντολογικών ρύπων. Στη συνέχεια, υπάρχουν αεροπηκτώματα με βάση τα πολυμερή, τα οποία είναι ουσιαστικά κατασκευασμένα από πλαστικά και αποτελούν εξαιρετικούς μονωτές όχι μόνο για ηλεκτρικές συσκευές αλλά και ενδύματα[8].

Τα κυριότερα είδη αεροπηκτωμάτων αναφέρονται παρακάτω[1]:

Αεροπηκτώματα Πυριτίου: Αποτελούν τα πλέον διαδεδομένα αεροπηκτώματα και είναι ευρέως γνωστά για το εξαιρετικά μικρό βάρος και την χαμηλή πυκνότητα που παρουσιάζουν. Είναι βασισμένα σε πυρίτιο και διαθέτουν μια πορώδη, σπογγώδη δομή η οποία πάνω από 98 % του όγκου τους είναι κενός χώρος (αέρας). Επιπλέον διαθέτουν υψηλή οπτική μετάδοση, χαμηλό δείκτη διάθλασης και αξιοσημείωτες θερμομονωτικές ιδιότητες.

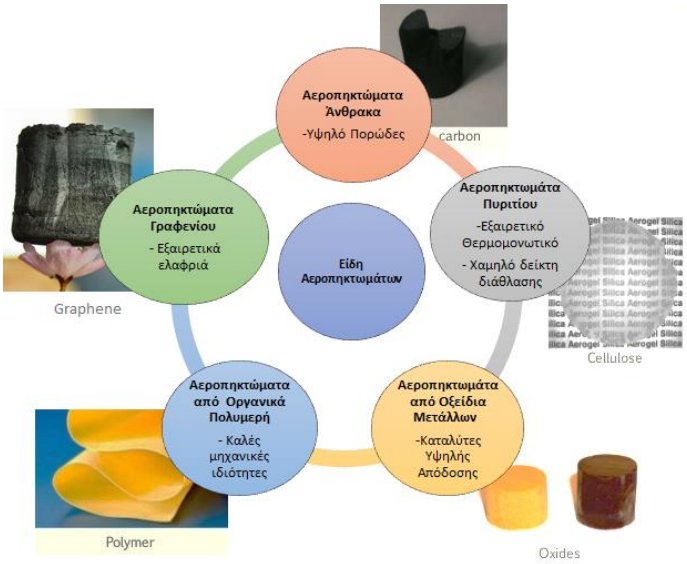
Αεροπηκτώματα οξείδιων μετάλλων: Χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε διάφορες χημικές αντιδράσεις/μετασχηματισμούς ή ως πρόδρομες δομές για άλλα υλικά. Για την δημιουργία τέτοιου

είδους αερογελών, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται το νικέλιο και το αργίλιο. Αεροπηκτώματα κατασκευασμένα με οξείδιο αργιλίου είναι γνωστά ως αεροπηκτώματα αλουμίνας.

Αεροπηκτώματα από οργανικά πολυμερή: Τα πλεον διαδεδομένα αεροπηκτώματα από οργανικά πολυμερή αποτελούν τα εύκαμπτα αεροπηκτώματα απο κυτταρίνη[23].

Αεροπηκτώματα άνθρακα: Αποτελούνται από σωματίδια μεγέθους στην περιοχή των νανομέτρων, ομοιοπολικά συνδεδεμένων μεταξύ τους. Έχουν πολύ υψηλό πορώδες (πάνω από 50%, με διάμετρο πόρων κάτω από 100 nm) και επιφανειακές περιοχές κυμαινόμενες μεταξύ 400-1000 m^2g^{-1}. Συνήθως παρασκευάζονται με ανθρακοποίηση μιγμάτων ρεσορκινόλης/ φορμαλδεϋδης ή φαινόλης/φουρφουράλης σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Αεροπηκτώματα γραφενίου: Είναι ο νεότερος τύπος αεροπηκτωμάτων που έχουν παρασκευαστεί σε μορφή μονόλιθου και αποτελούν τρισδιάστατες δομές γραφενίου. Συγκεκριμένα παρασκευάζονται με τη χρήση συνδετικών υλικών ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα μέσω υδροθερμικής μεθόδου ή χημικής αναγωγής. Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα αεροπηκτώματα γραφενίου που έχει παρασκευαστεί, είναι το λιγότερο πυκνό στερεό που είναι γνωστό, με πυκνότητα 160 g m^{-3}. Είναι περίπου 7,5 φορές λιγότερο πυκνό από τον αέρα.



Εικόνα 1. Είδη Αεροπηκτωμάτων.

Τα τελευταία χρόνια και μετά την εκρηκτική τους ανάπτυξη, τα νανοδομημένα υλικά του άνθρακα και ιδιαίτερα του γραφενίου, φαίνεται να εμφανίζουν τεράστιο ενδιαφέρον όσο αφορά τις εφαρμογές τους[15]. Τα αεροπηκτώματα γραφενίου φέρουν εφαρμογές τόσο στην αποθήκευση όσο

και στη μεταφορά ενέργειας, επιτρέποντας τη δημιουργία ελαφρύτερων μπαταριών υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας για το λόγο αυτό σήμερα η επιστημονική κοινότητα διεξάγει έντονη έρευνα γύρω από το θέμα αυτό[8].

Το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα παράγωγα του γραφενίου, χάρη στην ιδιότητα του να διασπείρεται ικανοποιητικά στο νερό και μάλιστα αποτελούμενο σε μεγάλο βαθμό από μονήρη γραφενικά φύλλα πλούσια σε οξυγόνο.

Η ύπαρξη των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου προσφέρει τη δυνατότητα για την πραγματοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας από χημικές τροποποιήσεις και αντιδράσεις που οδηγούν σε ανάλογα γραφενικά παράγωγα με πολύ σημαντικές ιδιότητες και εφαρμογές. Μια από αυτές είναι και ο σχηματισμός τρισδιάστατων κατασκευών με δομική μονάδα το γραφενικό φύλλο, που συχνά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως αεροπηκτώματα *(graphene aerogels),* νανοαφροί (*foams*) ή σπόγγοι (*sponges*). Κατά βάση πρόκειται για πορώδεις τρισδιάστατες σταθερές δομές με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαφοροποιούνται ανάλογα με τη μηχανική τους σταθερότητα ή την ελαστικότητα τους[15-17]. Ένα αεροπήκτωμα γραφενίου που παρασκευάστηκε πρόσφατα από τον *Gao* και τους συνεργάτες του κατέχει το ρεκόρ του πιο ελαφρού υλικού που έχει αναφερθεί ποτέ με πυκνότητα που αγγίζει το 0,16 mg cm^{-3}[15].

Τα αεροπηκτώματα γραφενίου σχηματίζονται όταν φύλλα οξειδίου του γραφενίου (*graphene oxide, GO*) διεσπαρμένα σε μια υδατική φάση συνενώνονται μεταξύ τους με κατάλληλα οργανικά μόρια γέφυρες, που παράλληλα εμποδίζουν τα γραφενικά φύλλα να συμπυκνωθούν όπως στο γραφίτη, σχηματίζοντας σταθερές τρισδιάστατες δομές[10].

Το οξείδιο του γραφενίου σχηματίζεται έπειτα από κατεργασία γραφίτη με ισχυρά οξέα και διασπορά του γραφιτικού οξειδίου στο νερό με τη βοήθεια υπερήχων. Πρόκειται για γραφενικό φύλλο εμπλουτισμένο με επόξυ και υδρόξυ ομάδες στην επιφάνεια του και καρβοξυλικές ομάδες στην περιφέρεια[11-13]. Η ύπαρξη αυτών των ομάδων προσδίδει στο GO σημαντική υδροφιλικότητα αλλά περιορίζει στο ελάχιστο την ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Ωστόσο η κατεργασία του στη συνέχεια με αναγωγικά μέσα (βοροϋδρίδιο του νατρίου, υδραζίνη κλπ.) επιφέρει σημαντική αρωματικοποίηση στο οξείδιο του γραφενίου με απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων, με αποτέλεσμα αυτό να αποκτά αγωγιμότητα συγκρίσιμη πολλές φορές με αυτή του καθαρού γραφενίου. Για το λόγο αυτό μετά την αναγωγή του αναφέρεται σαν μερικώς αναγόμενο ή χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου (*reduced GO or chemically modified*

GO). Εκτός των άλλων, η πολύ καλή απόδοση στην παραγωγή του από γραφίτη και η εύκολη αναγωγή του έχει διευρύνει το ερευνητικό ενδιαφέρον.

Τα αεροπηκτώματα γραφενίου, εκτός από την πολύ μεγάλη επιφάνεια και το πορώδες που διαθέτουν, έχουν και πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ιδιαίτερα όταν κατά τη διάρκεια του σχηματισμού τους επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα γραφενικά φύλλα εν μέρει ανάγονται και ανακτούν με αυτό τον τρόπο ένα μεγάλο μέρος της αρωματικότητας του καθαρού γραφενίου και κατά συνέπεια και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του. Ένα ακόμη σημαντικό τους πλεονέκτημα σε σχέση με τα αεροπηκτώματα πυριτίου ή άνθρακα είναι η οργανική τους φύση και η δυνατότητα να τροποποιούνται χημικά χάρη στις οργανικές ομάδες που υπάρχουν στις γραφενικές επιφάνειες. Έτσι συχνά έχουν τροποποιηθεί με μαγνητικά νανοσωματίδια, μεταλλικά ιόντα, πολυμερή και έχουν μελετηθεί σε εφαρμογές όπως η προσρόφηση οργανικών ρύπων για καθαρισμό υδατικών και αέριων ρύπων, οι υπερπυκνωτές, οι μπαταρίες λιθίου, οι κυψέλες καυσίμων[15-19].

Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής.

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η παρασκευή και η μελέτη νέων υβριδικών τρισδιάστατων δομών, που προκύπτουν από παράγωγα γραφενίου με άλλες δομές άνθρακα, όπως τροποποιημένες ίνες άνθρακα. Τα υβριδικά αεροπηκτώματα ενισχύθηκαν με ιόντα θείου και μελετήθηκαν ως ηλεκτρόδια για μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Αναλυτικότερα οι στόχοι της παρούσας Διατριβής περιγράφονται όπως παρακάτω :

- Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός διαφορετικών γραφενικών αεροπηκτωμάτων που παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής μεθόδου και λυοφιλοποίησης.
- Η μελέτη μιας σειράς από αλειφατικές και αρωματικές διαμίνες ως προς την ικανότητα τους να ανάγουν αποτελεσματικά το οξείδιο του γραφενίου αλλά και να σχηματίζουν σταθερά υδροπηκτώματα (hydrogels) και στη συνέχεια αεροπηκτώματα, δρώντας ως παράγοντες πήξης (gelators).
- Η μελέτη μιας σειράς από χημικές αντιδράσεις για την χημική τροποποίηση ινών άνθρακα, με κατάλληλες οργανικές ομάδες με στόχο την χημική τους πρόσδεση στα αεροπηκτώματα γραφενίου.
- Η μελέτη των ενισχυμένων αεροπηκτωμάτων ως προς την μορφολογία, τη δομή, τις ηλεκτρικές και μηχανικές τους ιδιότητες.
- Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός αεροπηκτωμάτων ενισχυμένων με χημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα και εμποτισμένων με θειούχα ιόντα.
- Η μελέτη των τελικών προϊόντων ως ηλεκτρόδια για μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Καινοτόμα Στοιχεία της Διατριβής.

- Αεροπηκτώματα γραφενίου που παρασκεάστηκαν με τη χρήση μορίων γέφυρες που δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως τώρα. Οι διαμίνες που επιλέχθησαν για την διεξαγωγή της διατριβής διαιρούνται σε δυο κατηγορίες, τις αλειφατικές και τις αρωματικές. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τις ευέλικτες από άποψη δομής, αιθυλενοδιαμίνη (EDA), 1,6-διαμινοεξάνιο (HDA), την τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA) και μία ημι-εύκαμπτη διαμίνη την παρα-ξυλενοδιαμίνη (PXDA). Η δεύτερη ομάδα των αρωματικών αμινών περιλαμβάνει άκαμπτα παράγωγα ανιλίνης όπως την ορθο-φαινυλενοδιαμίνη (OPD), την παρα-φαινυλενοδιαμίνη (PPD), την 3,3-διαμινοβενζιδίνη (DAB), και μια ημι εύκαμπτη την 4,4'-μεθυλενοδιανιλίνη (MDA). Από τις αμίνες που δοκιμάστηκαν μόνον η EDA[20] και η PPD[21] είχαν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων γραφενίου.

- Νέες μέδοδοι για την χημική τροποποίηση της επιφάνειας των ινών άνθρακα με σκοπό τη πρόσδεση γραφενικών φύλλων στην επιφάνεια των ινών. Συγκεκριμένα η κατεργασία με θειονυλοχλωρίδιο έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την τροποποίηση ινών άνθρακα ενώ δεν έχει ξαναδοκιμαστεί ο εμπλουτισμός της επιφάνειας τους με επόξυ ομάδες με τη χρήση επιχλωρυδρίνης[23].

- Υβριδικά αεροπηκτώματα γραφενίου ενισχυμένα με χημικά τροποιημένες στην επιφάνεια τους ίνες άνθρακα.

- Εφαρμογή του πρότυπου υβριδικού υλικού ως ηλεκτρόδιο για μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Κεφάλαια Διατριβής.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελείται από τρία μέρη και 10 κεφάλαια. Το 1ο μέρος αποτελείται από τα κεφάλαια 1-5 και εκεί παρουσιάζονται οι στόχοι και τα καινοτόμα στοιχεία της διατριβής όπως επίσης και μια εισαγωγή στα αεροπηκτώματα γραφενίου. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η θεωρητική προσέγγιση σχετικά με το αντικείμενο της διατριβής, όπως οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ως μέσω ενίσχυσης καθώς και η εφαρμογή πορώδη γραφενικών δομών σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής παρατίθεται στο κεφάλαιο 6, στο οποίο γίνεται αναφορά των υλικών και των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης παρουσιάζονται αναλυτικά οι παρασκευές και οι χημικές κατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής .

Στο 7^{ο} κεφάλαιο παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός, τα αποτελέσματα και συζήτηση επί αυτών, γύρω από τη παρασκευή αεροπηκτωμάτων γραφενίου με μια σειρά από αρωματικές και αλειφατικές αμίνες.

Τα αεροπηκτώματα που παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες ενισχύθηκαν με τροποποιημένες ίνες άνθρακα με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται αναλυτικά οι χημικές κατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν για την χημική τροποποίηση ινών άνθρακα καθώς γίνεται και σύγκριση αυτών. Επιπλέον παρουσιάζεται η επιτυχής ενσωμάτωση τους στα αεροπηκτώματα γραφενίου που επιλέχθηκαν.

Τα υβριδικά αεροπηκτώματα μελετήθηκαν ως προς την εφαρμογή τους ως ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Για την περαιτέρω ενίσχυση της ηλεκτροχημικής απόδοσης των ηλεκτροδίων και την αύξηση των θέσεων αποθήκευσης, τα αεροπηκτώματα ενισχύθηκαν με θειούχα μόρια. Στο 9^{ο} κεφάλαιο πραγματοποιείται ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός και ανάλυση των συμπερασμάτων που προκύπτουν από τη χρήση των ενισχυμένων υβριδικών αεροπηκτωμάτων ως ηλεκτρόδια.

Τέλος η διατριβή ολοκληρώνεται με το 10^{ο} κεφάλαιο που περιλαμβάνει τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη μελέτη ενώ αναφέρονται οι προοπτικές καθώς και κάποιες νέες ιδέες για μελλοντική εργασία.

Κατά την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, μέρος των αποτελεσμάτων δημοσιεύτηκε σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και συνέδρια. Από την διατριβή έχουν προκύψει ως τώρα, οι παρακάτω δημοσιεύσεις:

1. **Vrettos K**., Karouta N., Loginos P., Donthula S, Gournis D., Georgakilas V. **The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels**. Frontiers in Materials 5: 20 (2018).
2. **Vrettos K.**, Angelopoulou P., Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Georgakilas V. **Sulfur doped Graphene Aerogels reinforced with Carbon Fibers as Electrode Materials**. Journal of Materials Science (2020).
3. **Vrettos K**., K. Spyrou, Georgakilas V., **Graphene Aerogel Growth on Functionalized Carbon Fibers.** Molecules (2020).

Από την Διατριβή έχουν προκύψει οι παρακάτω ανακοινώσεις σε επιστημονικά συνέδρια:

1. **Synthesis of Sodium Sulfide - Reduced Graphene Oxide Aerogels enhanced with Surface Treated Carbon Fibers as Electrode Materials**. **K. Vrettos**, P. Angelopoulou, G. Avgouropoulos, V. Georgakilas. 14th International conference on Advanced Nanomaterials (ANM2019), Aveiro Portugal 2019.
2. **Enrichment of Carbon Fiber Surface with Functional Groups by Chemical Treatment**. **K. Vrettos**, N. Argalias, V. Georgakilas. XXXIV Pan-Hellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Patras, Greece 2019.
3. **Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Aerogels with Different Promoters and Potential Application**. **K. Vrettos**, N. H. Zigra, V. Georgakilas. XXXIV Pan-Hellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Patras, Greece 2019.

Βιβλιογραφία.

[1] Pierre A., Pajonk G.M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem Rev* 102: 4243 (2002).

[2] Pekala R.W., Mayer S.T., Kaschmitter J.L., Kong. F.M. Carbon aerogels: an update on structure, properties, and applications. Sol-gel Process Appls 369-377 (1994).

[3] Kistler SS. Coherent expanded aerogels. *J Phys Chem* 36: 52-64 (1932).

[4] Sun Y., Yang M., Yu F., Chen J. Synthesis of Graphene Aerogel Adsorbents and Their Applications in Water Treatment. *J Progress in Chemistry* 27(8): 1133-1146 (2015).

[5] Calderone J. This cloud – like futuristic material life since 1931. Business Insider (2015).

[6] Ratke L. Aerogels – Structure, properties and applications, Institut fur Materialphysik im Weltraum, 51147 Koln. https://elib.dlr.de/72455/1/Aerogel-Applications-2011_k.pdf

[7] Xu Z., Sun H., Gao C. Perspective: Graphene aerogel goes to super elasticity and ultra-flyweight. *APL Materials* 1:3 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4820426.

[8] Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., Nadargi D.Y. Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials* (2010) doi.org/10.1155/2010/409310.

[9] Hrubesh L.W. Aerogel applications. *J Non-Cryst Solids* 225: 335-342 (1998).

[10] Li C., Shi G., Functional Gels Based on Chemically Modified Graphene. *Adv Mater* 26: 3992–4012 (2014).

[11] Cai W, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ^{13}C-labeled graphite oxide. *Science* 321: 1815 (2008).

[12] Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* 1: 403 (2009).

[13] Chen D., Feng H., Li J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem Rev* 112: 6027-6053 (2012).

[14] Stankovich S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45: 1558–1565 (2007).

[15] Ji H. et al. Ultrathin Graphite Foam: A Three-Dimensional Conductive Network for Battery Electrodes. *Nano Lett*. 12: 2446-2451 (2012).

[16] Sun H., Xu Z., Gao C. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Adv Mater* 25: 2554-2560 (2013).

[17] Cong H.P., Ren X.C, Wang P., Yu S.H. Macroscopic Multifunctional Graphene-Based Hydrogels and Aerogels by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process. *ACS Nano* 6: 2693–2703 (2002).

[18] Jun Y.S. et al. Highly conductive interconnected graphene foam-based polymer composite. *Carbon* 95: 653-658 (2015).

[19] Georgakilas V., Perman J.A., Tucek J., Zboril R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nano diamonds, and Combined Superstructures. *Chem Rev* 115: 4744-4822 (2015).

[20] Kim N.H., Kuila T., Lee J.H. Simultaneous reduction, functionalization and stitching of graphene oxide with ethylene diamine for composites application. *J Mater Chem* A1: 1349–1358 (2013).

[21] Ma H. et al. Functionalization and reduction of graphene oxide with p-phenylene Diamine for electrically conductive and thermally polystyrene composites. *Appl Mater Interfaces* 4:1948-53 (2012).

[22] Gao B., et al. Effect of a multiscale reinforcement by carbon fiber surface treatment with graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties of reinforced carbon/carbon composites. *Composites: Part A* 90: 433-440 (2016).

[23] Kobayashi Y., Saito T., Isogai A. Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 53(39): 10394-7 (2014).

Κεφάλαιο 2ο

Γραφένιο

Εισαγωγή

Ο άνθρακας (C) αποτελεί το έκτο στη σειρά στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα. Έχει την ικανότητα να σχηματίζει ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες, ενώ συνδυάζει τον εαυτό του και άλλα χημικά στοιχεία με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Στη φύση υπάρχει σε αφθονία σε διάφορες μορφές, σε οργανικές ενώσεις, σαν γαιάνθρακας ή κάρβουνο, σαν φυσικός γραφίτης και σε μικρότερες ποσότητες σαν αδάμας. Ως αποτέλεσμα, αποτελεί τη βάση της οργανικής χημείας και της ζωής.

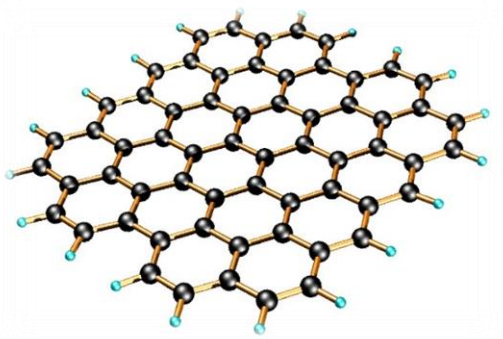
Ο γραφίτης είναι ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα. Η προέλευση του ονόματός του είναι το ελληνικό *γράφειν*, λόγω της ιδιότητας του να αφήνει ίχνος όταν τρίβεται σε μαλακή επιφάνεια όπως το χαρτί. Ο γραφίτης αποτελεί την τρισδιάστατη δομή του άνθρακα, ενώ το φουλερένιο θεωρείται το πρώτο μηδενικών διαστάσεων υλικό άνθρακα που ανακαλύφθηκε. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν την μονοδιάστατη δομή του, και τέλος η δομική μονάδα όλων των γραφιτικών υλικών είναι η δισδιάστατη μορφή του, το γραφένιο.

Το 1985 ο Harold Kroto και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν το φουλερένιο (C_{60}). Το φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας πεντάγωνα και εξάγωνα και ονομάστηκε μπάλα του Μπάκυ ή «φουλλερίνη μπακμίνστερ» προς τιμή του R. Buckminster Fuller[1-2]. Για αυτή την ανακάλυψη, τους απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996. Ακολούθησε, το 1991, η ανακάλυψη των νανοσωλήνων από τον Iijima[3]. Οι νανοσωλήνες είναι δομές μιας διάστασης (1D) οι οποίες αποτελούνται από ομόκεντρα γραφιτικά επίπεδα, τα οποία τυλίγονται σχηματίζοντας μορφές σωλήνων.

Η μελέτη του γραφενίου είχε ξεκινήσει τα τελευταία 60 χρόνια σε θεωρητικό και μόνο επίπεδο, κυρίως για την περιγραφή των ιδιοτήτων υλικών που είχαν σαν βάση τον άνθρακα. Η μελέτη έμενε σε θεωρητικά επίπεδα διότι επικρατούσε η άποψη ότι κρύσταλλοι δύο διαστάσεων είναι θερμοδυναμικά ασταθείς και δεν μπορούν να υπάρξουν ως μεμονωμένα στοιχεία στη φύση αφού έχουν την τάση να τυλίγονται και να σχηματίζουν δομές όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες[4-6]. Αυτή η άποψη καταρρίφτηκε το 2004 όταν στο Πανεπιστήμιο του Manchester,

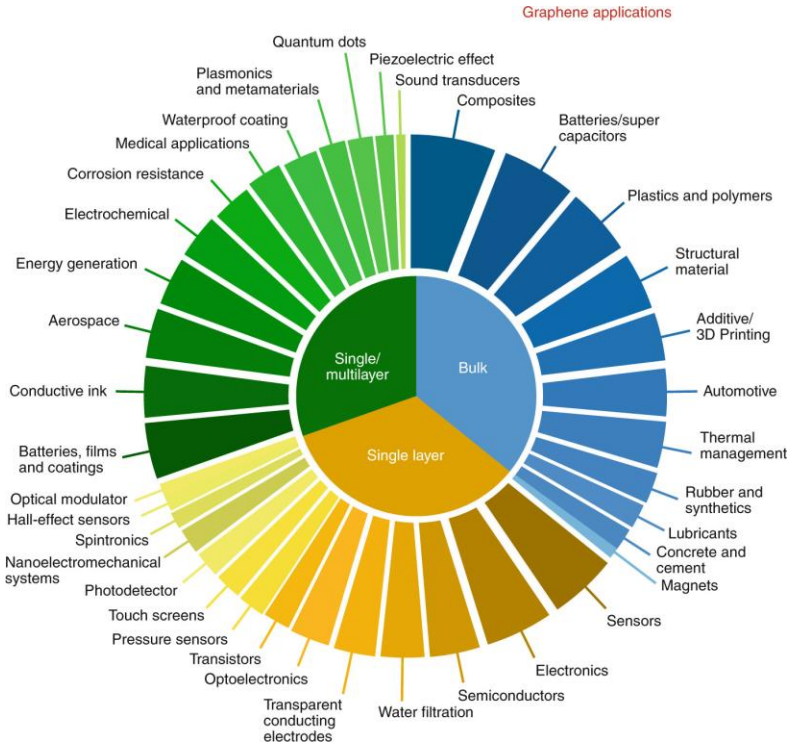
οι Andre K. Geim και Konstantin S. Novoselov δημοσιεύουν στο περιοδικό Science την εργασία με τίτλο 'Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films'[7]. Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η απομόνωση μονατομικών φύλλων γραφενίου με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης (Scotch tape method). Γι' αυτή τους την ανακάλυψη το 2010 τους απονεμήθηκε το Nobel Φυσικής[8].

Μετά την επιτυχία της απλής αυτής μεθόδου για την απομόνωση γραφενίου, ξεκίνησε διεξοδική έρευνα πάνω στο νέο αυτό υλικό και άνοιξε ένας νέος δρόμος με τεράστιες δυνατότητες στην περιοχή της νανοτεχνολογίας. Έκτοτε έχουν δημοσιευθεί χιλιάδες εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά διαφόρων κλάδων που έδειξαν τις εξαιρετικές ιδιότητες που κατέχει το γραφένιο.



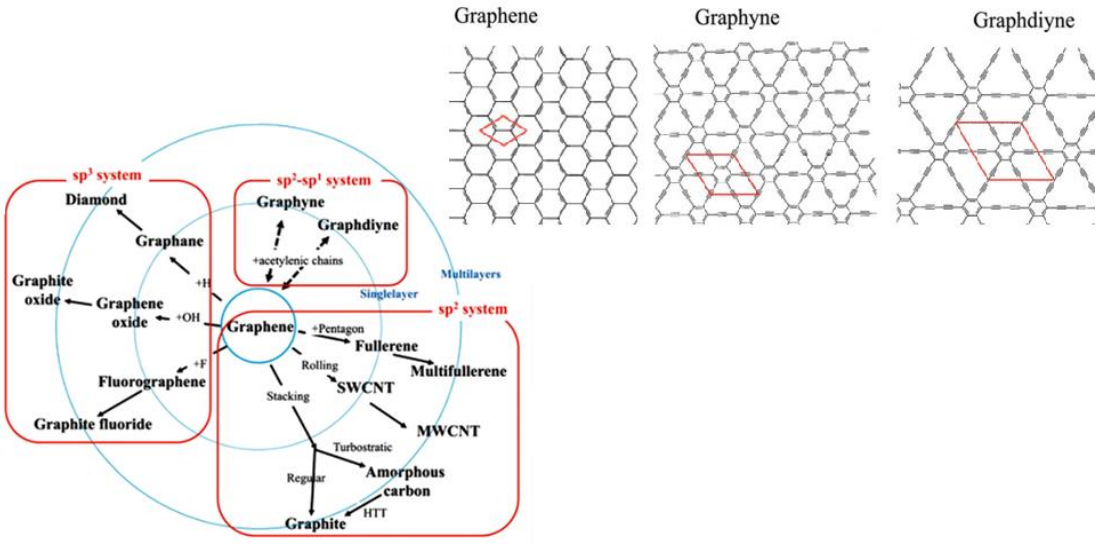
Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση του Γραφενίου[8].

Το γραφένιο είναι ένας δισδιάστατος κρύσταλλος μονατομικού πάχους (~0.334 nm) που αποτελείται από άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό, διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Τα τρία από τα τέσσερα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου είναι ενωμένα με ισχυρό ομοιοπολικό *σ* δεσμό με τα γειτονικά άτομα. Το ηλεκτρόνιο στο p τροχιακό σχηματίζει έναν *π* δεσμό με το γειτονικό άτομο άνθρακα. Στον *σ* δεσμό αποδίδεται η ελαστικότητα και η δύναμη της κυψελίδας ενώ ο *π* δεσμός ευθύνεται για τις μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου[9]. Ο όρος γραφένιο εμφανίσθηκε πρώτη φορά το 1987, ενώ θεωρητικές μελέτες πάνω στο γραφένιο εμφανίσθηκαν το 1859[10-11]. Σήμερα οι πιο συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή του γραφενίου είναι: η μηχανική αποφλοίωση, η παρεμβολή μικρών μορίων και μηχανική απολέπιση στα φύλλα γραφίτη, η χημική εναπόθεση από ατμό οργανικών μορίων (Chemical Vapor Deposition, CVD) και οι παραλλαγές του, η θερμική σύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες και η σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών.



Εικόνα 3. Εφαρμογές γραφενίου[62].

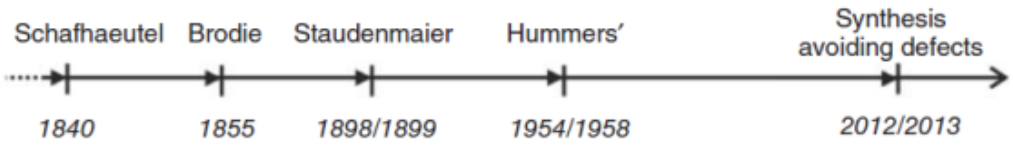
Μετά την επιτυχημένη ανακάλυψη του γραφενίου, οι έρευνες έχουν επεκταθεί στην ανάπτυξη νέων μορφών του άνθρακα ανάλογων του γραφενίου. Τέτοιες δομές του άνθρακα αποτελούν αλλότροπες μορφές γραφενίου και έχουν οριστεί ως *graphyne* και *graphdiyne*. Επιπλέον τα υδρογονωμένα παράγωγα γραφενίου ονομάζονται *graphone* και *graphane*, ενώ και το φθοριομένο γραφένιο αποτελεί άλλο ένα σημαντικό δομικό παράγωγο. Τέλος και η οξειδωμένη μορφή του γραφενίου μπορεί επίσης να θεωρηθεί παράγωγο του γραφενίου[12-17].



Εικόνα 4. Παράγωγα Γραφενίου[14].

Οξείδιο του Γραφενίου.

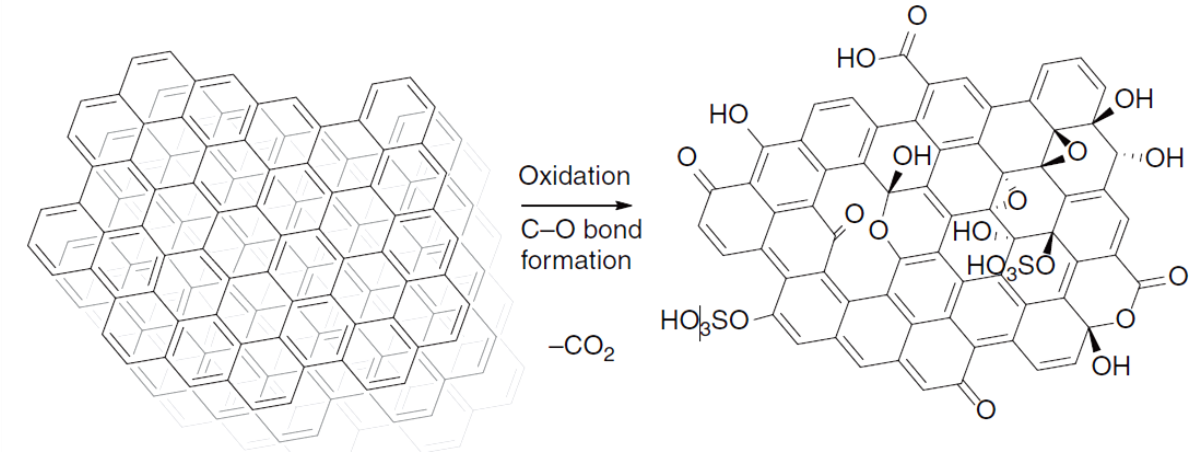
Ο όρος οξείδιο του γραφίτη, χαρακτηρίζει μια ένωση άνθρακα, οξυγόνου και υδρογόνου σε μεταβλητές αναλογίες και αναφέρεται πρώτη φορά από τον Schafhaeutel το 1840, όταν παρατήρησε την διαφοροποίηση του γραφίτη μέσα σε θειικό οξύ με την προσθήκη νιτρικού οξειδίου. Ωστόσο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1859 από τον χημικό Benjamin C. Brodie με κατεργασία γραφίτη, από μίγμα χλωρικού καλίου και ατμίζοντος νιτρικού οξέος[11]. Το 1957 οι Hummers και Offman ανέπτυξαν μια ασφαλέστερη, ταχύτερη και αποτελεσματικότερη διαδικασία, χρησιμοποιώντας μείγμα θειικού οξέος (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$), και υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$)[18].



Εικόνα 5. Εξέλιξη των μεθόδων παρασκευής οξειδίου του γραφίτη με το πέρασμα των χρόνων[19].

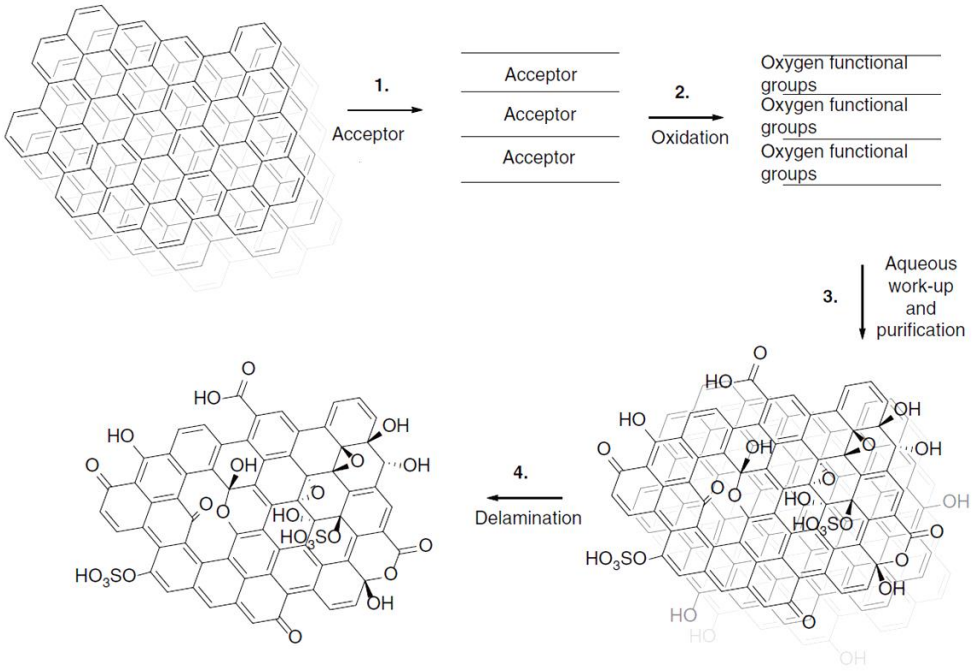
Το οξείδιο του γραφίτη παράγεται από την ισχυρή οξείδωση του γραφίτη, με αποτέλεσμα την ενσωμάτωση οξυγονούχων ομάδων στο βασικό επίπεδο και στην περιφέρεια του γραφενίου. Ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, προκαλεί τα άτομα του οξυγόνου να εισάγονται στα κενά μεταξύ των δομικών στιβάδων του γραφίτη, γεγονός που οδηγεί στη διάσπαση των εντοπισμένων π δεσμών

των στιβάδων και το σχηματισμό δεσμών μεταξύ των ατόμων του οξυγόνου και των ατόμων άνθρακα στο δίκτυο ατόμων άνθρακα, με τη μορφή λειτουργικών ομάδων. όπως εποξυ, καρβόξυ, καρβονυλο και υδροξυλικές ομάδες.

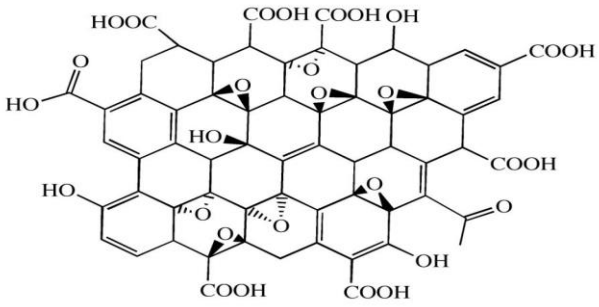


Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση μετατροπής γραφίτη σε οξείδιο του γραφίτη[19].

Η παρουσία των λειτουργικών ομάδων προκαλεί αύξηση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου από περίπου 3 με 4 έως 6-12 Å, ανάλογα με το βαθμό οξείδωσης και το επίπεδο ενυδάτωσης. Η παρουσία οξυγονούχων ομάδων προσδίδει στο οξείδιο του γραφίτη υδροφιλικότητα, δυνατότητα διασποράς και συμβατότητα με το πολυμερές[20]. Το οξείδιο του γραφενίου (GO) είναι χημικά παρόμοιο με το οξείδιο του γραφίτη και παράγεται με διασπορά το οξειδίου του γραφίτη στο νερό. Ωστόσο, υπάρχουν βασικές δομικές διαφορές μεταξύ του GO και του οξειδίου του γραφίτη. Για παράδειγμα, το οξείδιο του γραφίτη διαθέτει φυλλόμορφη δομή, ενώ το ίδιο δεν ισχύει για το GO. Το οξείδιο του γραφενίου έχει δομή που αποτελείται από μία ή περισσότερες στοιβάδες/φύλλα GO.



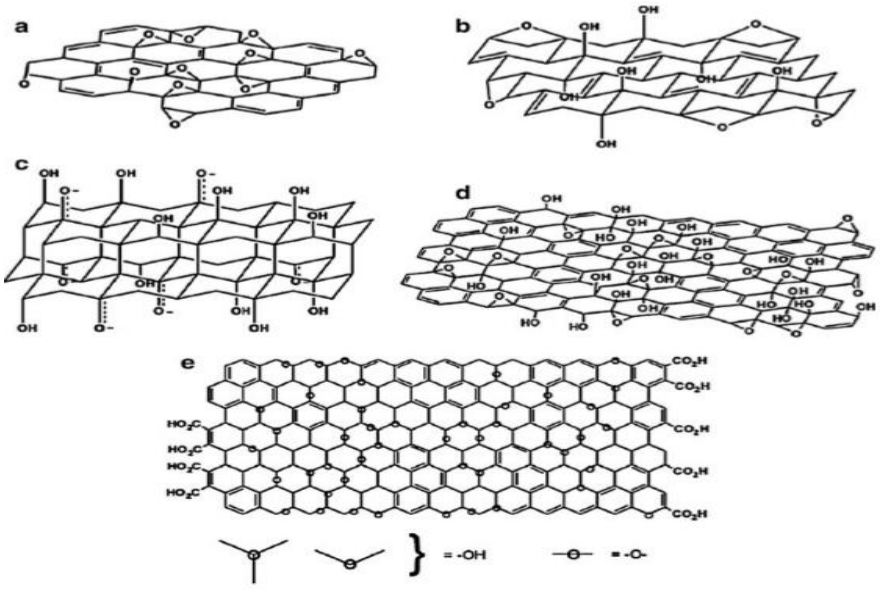
Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής GO από γραφίτη[19].



Εικόνα 8. Η χημική δομή του GO[20].

Η συγκεκριμένη χημική δομή του GO δεν είναι πλήρως κατανοητή, λόγω των οξυγόνων που τοποθετούνται σε τυχαίες θέσεις επάνω στην δομή του γραφενίου καθώς και λόγω του ακανόνιστου στοιβάγματος των στρωμάτων. Η δομή του GO σχετίζεται άμεσα με την μέθοδο παρασκευής του. Για αυτό τον λόγο, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παραγωγής του για να γίνει κατανοητή η δομή του. Οι Hofman–Holst (2006)[21], Ruess (1946)[22] και Nakajima–Matsuo (1996) εισήγαγαν μοντέλα για την δομή του GO. Επίσης τα μοντέλα των Lerf–Klinowski (1998) και Dekany (2006)[23] είναι τα πιο γνωστά μοντέλα, χρησιμοποιώντας πυρηνικό μαγνητικό

συντονισμό (NMR) για την μελέτη της δομής του. Ο Cai (2008)[24] χρησιμοποίησε γραφίτη για την παρασκευή του GO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μοντέλα των Lerf–Klinowski και Dekany είναι οι προτιμότερες δομές για το οξείδιο του γραφενίου. Στην εικόνα 9 φαίνονται τα διάφορα μοντέλα και η τοποθέτηση των οξυγόνων στα άκρα, κάτω και πάνω από το βασικό επίπεδο.



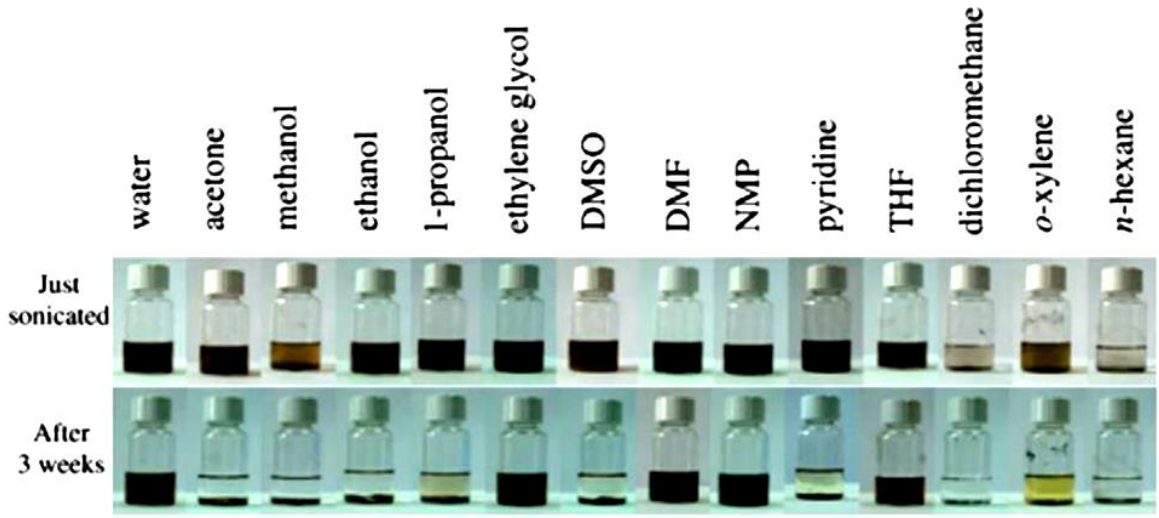
Εικόνα 9. Διαφορετικά μοντέλα της δομής του οξειδίου του γραφενίου, α) Hoffman–Holst, β) Ruess, γ) Nakajima–Matsuod) και δ) Lerf–Klinowski και Dekany[29].

Κατά την διάρκεια των ετών, έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες στην κατανόηση της δομής του GO. Στο GO, τα άτομα του άνθρακα συνδέονται ομοιοπολικά με ομάδες που περιέχουν οξυγόνα (είναι συνδεδεμένα με sp^3 υβριδικά, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν τα sp^2 συζευγμένα συστήματα του πλέγματος του γραφενίου)[24]. Οι sp^3 υβριδοποιημένες περιοχές, είναι τυχαία κατανεμημένες μέσα ή έξω από το βασικό επίπεδο ή στα άκρα των γραφενικών φύλλων και για αυτό δεν έχουμε ακριβώς την δομή του (Schniepp, 2006)[25]. Αυτό είναι λογικό, δεδομένου του ότι κάθε φορά οι ομάδες που περιέχουν οξυγόνα δεν ενώνονται με τους ίδιους άνθρακες όταν οξειδώνεται το γραφένιο για την παραγωγή του GO και έτσι προκύπτουν διαφορετικές δομές. Λόγω αυτών των ομάδων, το GO διασπείρεται καλά στο νερό, κάτι που το καθιστά ελκυστικό για ποικίλες διάφορες εφαρμογές.

Το GO σχηματίζει σταθερά κολλοειδή αιωρήματα λεπτών φύλλων σε νερό, ιδιότητα που οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες που φέρει και καθιστούν εύκολη την απολέπιση του στο νερό μετά από την κατάλληλη κατεργασία με υπερήχους[26]. Αυτά τα φύλλα ωστόσο λόγω της χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους είναι διαφορετικά από το γραφίτη ή τα φύλλα γραφενίου.

Το GO λειτουργεί πρακτικά ως μονωτής με τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας περίπου 10^{-9} S cm^{-1} έως $5x10^{-3}$ S cm^{-1} ανάλογα με το ποσοστό οξείδωσης, ενώ καθώς ανάγεται προς γραφένιο και απομακρύνονται οι υδρόφιλες ομάδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται από 3 έως 9 τάξεις μεγέθους και φτάνει στα 1.2 S cm^{-1}. Η αγωγιμότητα του γραφενίου βασίζεται κυρίως στη μεγάλη έκταση του αρωματικού δικτύου του γραφενικού πλέγματος[27]. Κατά την οξείδωση του γραφενίου, το αρωματικό δίκτυο αλλοιώνεται, γεγονός που οδηγεί στη μείωση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης του φορτίου. Αν και υπάρχουν αρωματικές περιοχές στο GO μεγάλης έκτασης, η αγωγιμότητα είναι αποκλεισμένη από την απουσία οδών μεταξύ sp^2 συμπλεγμάτων άνθρακα για να επιτρέψει την κλασική μεταφορά φορτίου. Ως εκ τούτου, όπως παράγονται, τα φύλλα GO είναι τυπικά μονωτικά[28]. Επιπλέον, οι προσκολλημένες ομάδες και οι ατέλειες του πλέγματος, τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου και λειτουργούν ως κέντρα ισχυρής σκέδασης που επηρεάζουν την ηλεκτρική μεταφορά. Κατ' επέκταση, η αναγωγή του GO δεν αποσκοπεί μόνο στην απομάκρυνση των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο συνδεδεμένων με το γραφένιο και την αφαίρεση άλλων ελαττωμάτων του πλέγματος, αλλά και στην ανάκτηση του αρωματικού δικτύου του γραφενικού πλέγματος. Αυτές οι αλλαγές στην δομή έχουν ως αποτέλεσμα την ανάκτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και άλλες ιδιότητες.

Μία άλλη σημαντική ιδιότητα του GO είναι η διόγκωση (ενυδάτωση) και η ένθεση. Επίσης, η παρουσία των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του, το καθιστά ένα εξαιρετικό υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει ένα πλήθος από μόρια (οργανικά και ανόργανα). Η διασπορά του GO σε υγρή φάση, είναι σημαντική για την σχηματισμό των παράγωγων και εξαρτάται από το είδος του διαλύτη, αλλά και από την επιφανειακή τροποποίηση του, που συμβαίνει κατά την διάρκεια της οξείδωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η διασπορά[29].

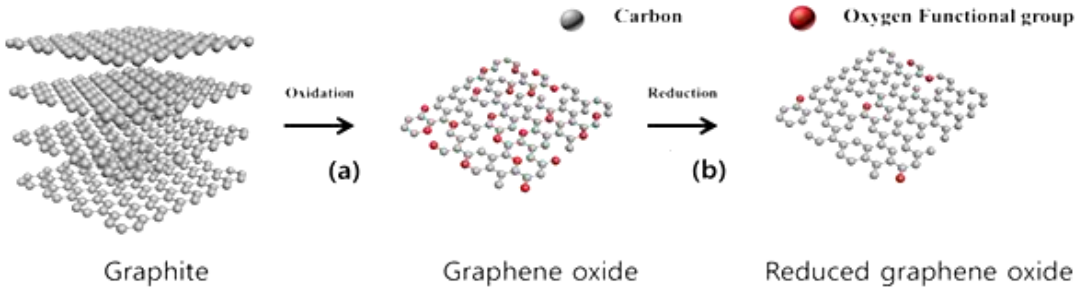


Εικόνα 10. GO διασπαρμένο σε νερό και σε οργανικούς διαλύτες με τη χρήση λουτρού υπερήχων [30].

Αναγωγή του GO.

Η αναγωγή του GO, αποσκοπεί στην επίτευξη δύο στόχων: την εξάλειψη των λειτουργικών ομάδων και την 'επούλωση' των δομικών ατελειών. Για την εξάλειψη των λειτουργικών ομάδων, υπάρχουν επίσης δύο αποτελέσματα που πρέπει να εξεταστούν: αν το οξυγόνο που περιέχει ομάδες μπορεί να απομακρυνθεί και εάν οι περιοχές μετά την απομάκρυνση, μπορούν να επαναφέρονται σε μεγάλη έκταση σε αρωματική δομή, έτσι ώστε να υπάρχουν οδοί για τη μεταφορά φορτίου μέσα στο φύλλο του rGO. Για την επούλωση των δομικών ελαττωμάτων, υπάρχουν δύο δυνατότητες, γραφιτοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία και επιταξιακή ανάπτυξη ή CVD στην ελαττωματική περιοχή με μία επιπλέον παροχή άνθρακα[31].

Αναγωγή μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως για παράδειγμα χημική αναγωγή, αναγωγή με την χρήση πηγών laser, αναγωγή μέσω θέρμανσης κ.α. Μερικές από τις παραπάνω μεθόδους είναι ικανές να παράγουν πολύ υψηλής ποιότητας rGO, παρόμοιο με το καθαρό γραφένιο, αλλά μπορεί να είναι περίπλοκες ή χρονοβόρες για να πραγματοποιηθούν[32-36].



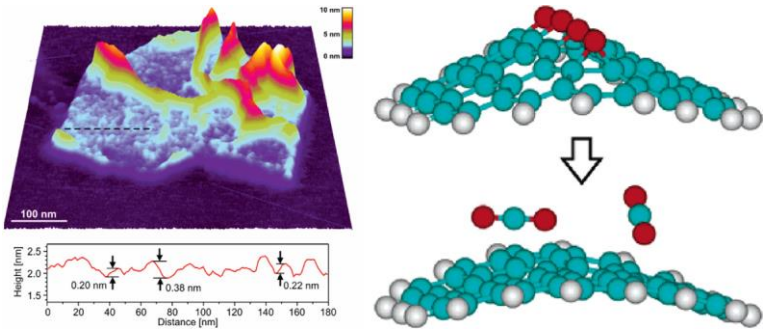
Εικόνα 11. Διαδικασία σχηματισμού rGO[32].

Μέθοδοι παραγωγής rGO.

Οι μέθοδοι αναγωγής, δηλαδή απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του GO ποικίλουν. Οι σημαντικότερες είναι η αναγωγή μέσω θέρμανσης (Thermal Reduction), καθώς επίσης και η χημική αναγωγή μέσω ενός χημικού αντιδραστηρίου (Chemical Reduction), όπως το βοροϋδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$), το υδροξείδιο του καλίου (KOH), η υδραζίνη (N_2H_4) κ.α.

Θερμική αναγωγή (Thermal Reduction). Η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του GO μέσω θέρμανσης, ονομάζεται θερμική αναγωγή. Στα πρώιμα στάδια της έρευνας για την παραγωγή του γραφενίου, η ταχεία θέρμανση (>2000 $^oC\ min^{-1}$) του οξειδίου του γραφίτη ήταν η μέθοδος που χρησιμοποιούταν για την αποφλοίωση του. Ο μηχανισμός αποφλοιοποίησης προκαλεί την απελευθέρωση αερίων μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα (CO και CO_2), από τις συνδεδεμένες στον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφίτη οξυγονούχες ομάδες, ανάμεσα στα στρώματα των ατόμων άνθρακα τα οποία διαστέλλονται και δημιουργούν τεράστιες πιέσεις. Στους 300 ^oC δημιουργείται μια πίεση της τάξεως των 40 MPa, ενώ στους 1000 ^oC οι πιέσεις φθάνουν τα 130 MPa. Όμως για την αποκοπή ενός φύλλου GO, είναι απαραίτητη μια πίεση της τάξεως των 2,5 MPa[37].

Τα αποφλοιωμένα φύλλα που προκύπτουν αποτελούν το χημικώς αναγόμενο οξειδίου του γραφενίου, rGO. Αυτή η διπλή λειτουργία, αποφλοιοποίησης και αναγωγής, καθιστά την θερμική ανόπτηση μια καλή μέθοδο για την παραγωγή γραφενίου. Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή, παρόλο που είναι εξαιρετικά απλή ως προς την παραγωγή rGO, εμφανίζει και ελαττώματα αφού παράγει φύλλα rGO πολύ μικρού μεγέθους τα οποία εμφανίζουν και στρεβλώσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αποσύνθεση των οξυγονούχων ομάδων συνήθως οδηγεί και στην απομάκρυνση ατόμων άνθρακα, η οποία προκαλεί σπάσιμο των επιπέδων των ατόμων άνθρακα σε πολλά μικρά κομμάτια[25].



Εικόνα 12. Ψευδο-3D αναπαράσταση μιας ανίχνευσης AFM ενός μεμονωμένου φύλλου γραφενίου και ένα ατομικό μοντέλο της απομάκρυνση ατόμων C και στρέβλωση των φύλλων rGO[25].

Η έκλυση αερίων οδηγεί στην απώλεια του 30% της μάζας του GO, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πολλές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του rGO που προκύπτει. Οι ατέλειες στον κρύσταλλο δημιουργούν κέντρα σκέδασης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή κατά την βαλλιστική μετάδοση των φορέων αγωγιμότητας, επηρεάζοντας έτσι τις ηλεκτρικές ιδιότητες αυτού του γραφενίου, με συνέπεια την μειωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 10 και 23 S cm^{-1}, σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από αυτήν του καθαρού γραφενίου.

Ένας εναλλακτικός τρόπος είναι η αποφλοιοποίηση του οξειδίου του γραφίτη σε υγρή φάση, η οποία επιτρέπει την παραγωγή μεγαλύτερων γραφενικών φύλλων. Η αναγωγή πραγματοποιείται μετά από το σχηματισμό μικροσκοπικού υλικού (σε μορφή φιλμ ή σκόνης) σε αδρανή ατμόσφαιρα. Εδώ η θερμοκρασία επηρεάζει δραματικά την αναγωγή του GO[37]. Οι Schniepp et al.[19] διαπίστωσαν ότι αν η θερμοκρασία ήταν μικρότερη από τους 500 ºC, ο λόγος C/O δεν ήταν μεγαλύτερος από 7, ενώ εάν η θερμοκρασία έφθασε τους 750 ºC, ο λόγος C/O θα μπορούσε να είναι υψηλότερος[25]. Οι Li et al.[37] έχουν παρακολουθήσει τη μεταβολή της χημικής δομής σε σχέση με την θερμοκρασία ανόπτησης και η εξέλιξη του φάσματος XPS αποκαλύπτει ότι απαιτείται υψηλή θερμοκρασία για να επιτευχθεί η καλή αναγωγή του GO.

Με βάση τα παραπάνω, η αναγωγή με χημική ανόπτηση είναι εξαιρετικά αποτελεσματική, φέρει ωστόσο μειονεκτήματα αρχικά την υψηλή θερμοκρασία που απαιτεί υψηλή κατανάλωση

ενέργειας και κρίσιμες συνθήκες επεξεργασίας και έπειτα, αποτελεί μια μέθοδο που φέρει ατέλειες στη δομή του προϊόντος.

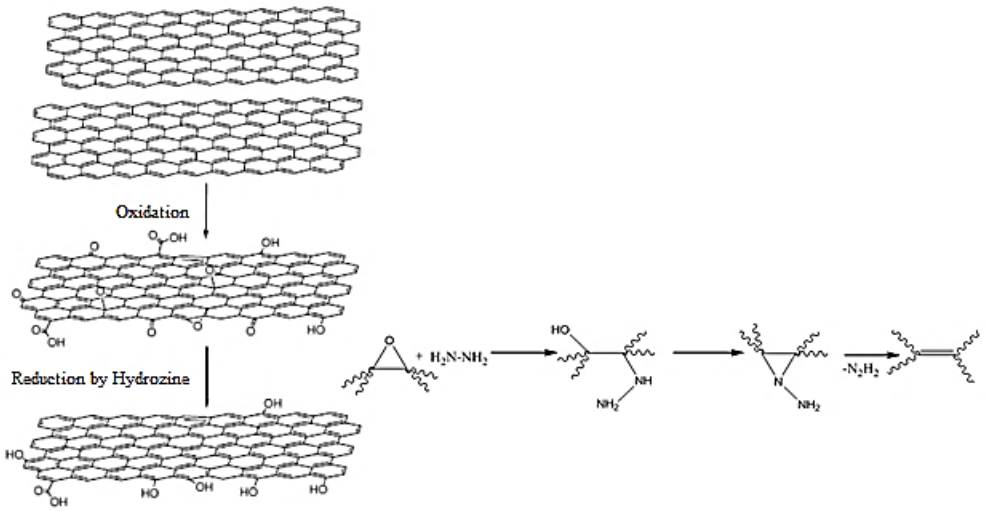
Χημική αναγωγή με τη χρήση αναγωγικού μέσου. Η χημική αναγωγή βασίζεται στην αντίδραση του GO με ένα αναγωγικό αντιδραστήριο και συνήθως λαμβάνει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος ή κάτω από ήπια θέρμανση. Αυτό προϋποθέτει τη χρήση εξοπλισμού χαμηλού κόστους, σε σχέση με τη θερμική αναγωγή, γεγονός το οποίο μετατρέπει την χημική αναγωγή σε μια ευκολότερη και φθηνότερη διαδικασία, σε αντίθεση με τη θερμική αναγωγή.

Η υδραζίνη αποτελεί ένα πολύ καλό χημικό αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να ανάγει αποτελεσματικά το οξείδιο του γραφενίου και αναφέρεται πρώτη φορά από τον Stankovich [32]. Επίσης το ασκορβικό οξύ είναι μια πρόσφατη αναφορά, σαν αντιδραστήριο για την αναγωγή του GO και θεωρείται ιδανικό για την αντικατάσταση της υδραζίνης[39].

Η υδραζίνη ‘ανοίγει’ δακτυλίους εποξειδικών ομάδων σχηματίζοντας υδραζινοαλκοόλες[40]. Παρόλο που μια τέτοια αντίδραση μπορεί να συμβεί σε φύλλα GO, το άνοιγμα του δακτυλίου των εποξειδικών ομάδων με τη χρήση υδραζίνης δεν θα μπορούσε να αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό, καθώς η αντίδραση δεν φέρει ως αποτέλεσμα οποιαδήποτε αφαίρεση οξυγόνου. Είναι πιθανό ωστόσο ότι το αρχικό παράγωγο που παράγεται από το ‘άνοιγμα’ του δακτυλίου των εποξειδίων με υδραζίνη να αντιδρά περαιτέρω με τον σχηματισμό αμινο-αζιριδίνης η οποία στη συνέχεια να απομακρύνεται θερμικά σαν διαζενιο (HN=NH) αφήνοντας πίσω διπλό δεσμό [34,14]. Μια τέτοια αντίδραση θα μπορούσε να οδηγήσει εκ νέου στην αποκατάσταση του δικτύου του GO. Τελικά αυτή η ανάλυση αφήνει ακόμα ανοιχτό το ζήτημα, με ποιον τρόπο και αν αφαιρείται το οξυγόνο από τα υδροξύλια. Η απάντηση στο ερώτημα αυτό αποτελεί ακόμα μια εύφορη περιοχή έρευνας που χρήζει διερεύνησης τόσο απο θεωρητικούς όσο και από πειραματικούς επιστήμονες. Επιπλέον ενδελεχής μελέτη μπορεί να διεξαχθεί γύρω από τον τρόπο που πραγματοποιείται η αναγωγή του GO προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα ο μηχανισμός της αντίδρασης.

Μια άλλη πιθανή διαδρομή για την αναγωγή του GO είναι το βοροϊδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$) σε υδατικά διαλύματα όπου αυτό είναι πιο αποτελεσματικό από την υδραζίνη ως αναγωγικό, παρόλο που υδρολύεται αργά με το νερό. Το $NaBH_4$ εξαλείφει όλα τα οξυγόνα που περιέχουν οι

ομάδες. Η στοιχειακή ανάλυση άνθρακα αποκάλυψε την πλήρη αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με αυτή τη διαδικασία[20].



Εικόνα 13. Οξείδωση του γραφίτη σε GO και αναγωγή σε rGO με υδραζίνη[31,38].

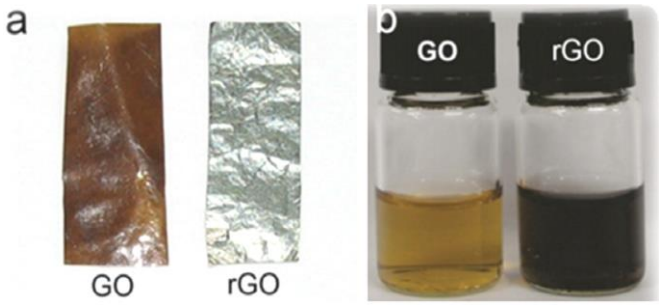
Κριτήρια χαρακτηρισμού του rGO.

Δεδομένου ότι η αναγωγή μπορεί να κάνει μεγάλες αλλαγές στη μικροδομή και τις ιδιότητες, αλλαγές μπορούν να παρατηρηθούν και στο αποτέλεσμα της αναγωγής ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

- **Οπτικό κριτήριο.**

  Η οπτική παρατήρηση αποτελεί έναν άμεσο τρόπο για την πιστοποίηση δημιουργίας GO, μετά την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων. Η απομάκρυνση των ομάδων αυτών, αυξάνει δραματικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού, πράγμα το οποίο σημαίνει αύξηση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των φορέων αγωγιμότητας. Η αύξηση των δύο παραπάνω χαρακτηριστικών θα οδηγήσει στη βελτίωση της ανακλαστικότητας του υλικού στο προσπίπτων φως, με αποτέλεσμα ένα φιλμ rGO να αποκτά ένα αστραφτερό μεταλλικό χρώμα (εικόνα 14), σε αντίθεση με το καφέ χρώμα που έχει το πρότερο φιλμ GO[42]. Η χημική αναγωγή σε κατάσταση ζελατινοποίησης όπως για παράδειγμα η αναγωγή με τη χρήση υδραζίνης, συνήθως έχει ως αποτέλεσμα μια μαύρη καθίζηση από το αρχικό καφέ/κίτρινο χρώμα του αιωρήματος το οποίο πιθανώς να οφείλεται στην

υδροφοβικότητα του υλικού που προκαλείται από την μείωση της πολικότητας, από την τροποποιημένη επιφάνεια των φύλλων[41].



Εικόνα 14. Η αλλαγή του χρώματος του GO μετά την αναγωγή και τη μετατροπή του σε rGO, a) GO φιλμ και rGO φίλμ, b) διάλυμα GO και διάλυμα rGO[43].

- **Ηλεκτρική αγωγιμότητα**

Το γραφένιο φέρει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Φύλλα γραφενίου (<3 nm πάχους) παρουσιάζουν επιφανειακή αντίσταση (sheet resistance, R_s) περίπου 400 Ω sq^{-1} σε θερμοκρασία δωματίου. Δεδομένου ότι, σκοπός της αναγωγής είναι κυρίως η αποκατάσταση της υψηλής αγωγιμότητας του γραφενίου, η αγωγιμότητα του rGO είναι ένα άμεσο κριτήριο για να κρίνουμε την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αναγωγής.

- **Κριτήριο αναλογίας ατόμων C/O.**

Ανάλογα με τη μέθοδο οξείδωσης, δημιουργείται GO με διαφορετικούς μοριακούς. Δηλαδή οι αναλογίες ατόμων C/O μπορούν να ποικίλουν από 4:1 έως 2:1. Στη συνέχεια το GO μπορεί να υποστεί αναγωγή για την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων, οπότε η αναλογία ατόμων C/O θα βελτιωθεί προς όφελος του άνθρακα. Η βέλτιστη αναλογία C/O που έχει επιτευχθεί έως τώρα σε φύλλο rGO είναι 246:1[35]. Ο λόγος των ατόμων C/O μπορεί να ληφθεί μέσω XPS, ενώ Raman, NMR, TEM και AFM είναι επίσης τεχνικές χαρακτηρισμού που μπορούν να δείξουν την αναγωγή του GO δίνοντας πληροφορίες για τη μικροδομή του υλικού[38].

Επιφανειακή τροποποίηση του GO.

Καθώς το γραφένιο έχει προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των δομικών χαρακτηριστικών του, αυξημένο ενδιαφέρον υπάρχει και για την διερεύνηση των διαφόρων πτυχών του, ιδιαίτερα στην επιφανειακή τροποποίηση του. Η επιφανειακή τροποποίηση και η διασπορά των φύλλων γραφενίου παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της απολέπισης του GO και του rGO αλλά είναι και ζωτικής σημασίας για τις εφαρμογές τους. Η σωστή χημική ενεργοποίηση του γραφενίου εμποδίζει επίσης τη συσσωμάτωση των ενιαίων στρωμάτων γραφενίου κατά τη διάρκεια της αναγωγής στη φάση του διαλύτη και βοηθά στη διατήρηση των εγγενών ιδιοτήτων του γραφενίου. Οι επιφάνειες των φύλλων GO είναι ιδιαίτερα οξυγονωμένες και φέρουν υδροξύλια, επόξυ, διόλες, κετόνες, και καρβονύλια, λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αλλάξουν σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals και να οδηγήσουν σε διαφορετικές ικανότητες διασποράς στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες[43-47]. Η παρουσία των πρόσθετων καρβονυλίων και καρβοξυλομάδων που βρίσκονται στην άκρη των φύλλων, καθιστούν τα φύλλα GO έντονα υδρόφιλα, επιτρέποντάς τους να διογκώνονται εύκολα και να διασπείρονται στο νερό [42-43]. Η επιφανειακή τροποποίηση του GO έχει λάβει δύο προσεγγίσεις: ομοιοπολική και μη-ομοιοπολική τροποποίηση.

Ομοιοπολική τροποποίηση

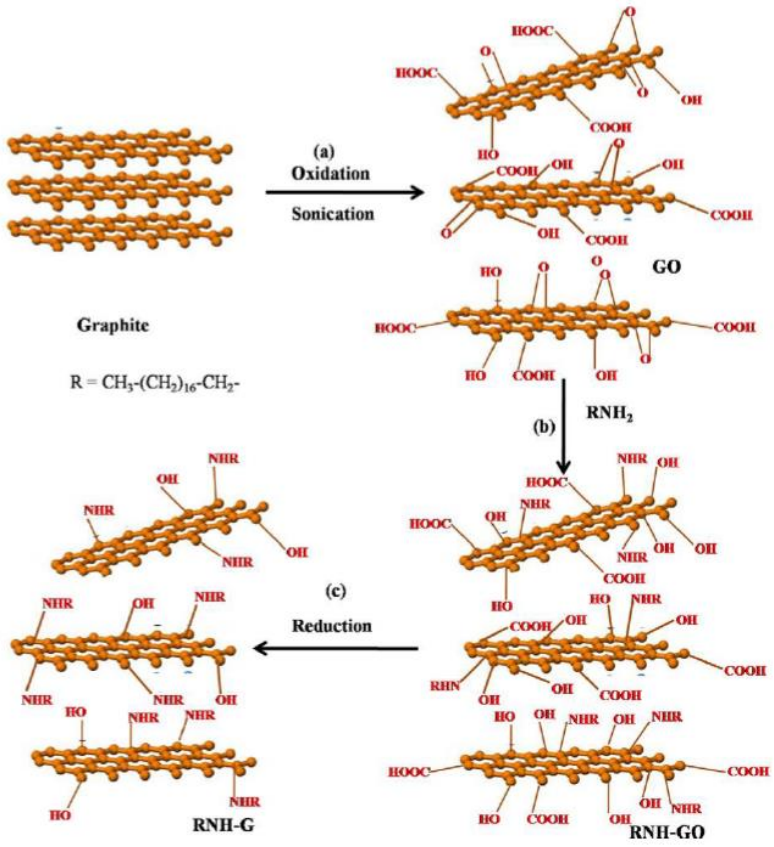
Η δομική μεταβολή μπορεί να λάβει χώρα στις άκρες των φύλλων ή και στην επιφάνεια. Η επιφανειακή τροποποίηση σχετίζεται με τον επανυβριδισμό ενός ή περισσοτέρων ατόμων sp^2 ανθράκων στο δίκτυο των sp^3 διαμορφωμένων ανθράκων με ταυτόχρονη απώλεια της ηλεκτρονικής τους σύζευξης[49]. Η ομοιοπολική τροποποίηση του γραφενίου μπορεί να επιτευχθεί με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους: πυρηνόφιλη υποκατάσταση, ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, συμπύκνωση και προσθήκη.

Πίνακας 1. Μέθοδοι ομοιοπολικών τροποποιήσεων του GO με διαφορετικούς παράγοντες για την τροποποίηση, τη σταθερότητα της διασποράς σε διάφορους διαλύτες, την διαλυτότητα του σε νερό και την ηλεκτρική αγωγιμότητα[50-66].

Μέθοδοι Τροποποίησης	*Παράγοντες Τροποποίησης*	*Μέσο Διασποράς*	*Διαλυτότητα (mg/ml)*	*Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (Sm^{-1})*	*Αναφορά*
Πυρηνόφιλη Υποκατάσταση	Alkyl amine/ amino acid	*$CHCl_3$, THF*	-	-	*50*
	4,4 aminobenzene sulfonic acid	*Water*	*0,2*	-	*51*
	4.4 diaminodiphenyl ether	*Xylene, methanol*	*0,1*	-	*51*
	POA	*THF*	*0,2*	-	*52*
	allylamine	*Water, DMF*	*1,5*	-	*53*
	APTS	*Water, DMF, Ethanol, DMSO*	*0,5*	-	*54*
	IL-NH_2	*Water DMF, DMSO*	*0,5*	-	*55*
	PLI	*Water*	*0,5*	-	*56*
	Dopamine	*Water*	*0,05*	-	*57*
	Polyglycerol	*Water DMF, Ethanol, Acetone, NMP*	*3*	-	*58*
Ηλεκτρόφιλη προσθήκη	*4- Bromoaniline*	*DMF*	*0.02*	-	*59*
	Sulfanic acid	*Water*	*2*	*1250*	*60*
	NMP	*Ethanol, DMF, NMP*	*0.2-1.4*	*21*	*61*
Συμπύκνωση	*ODA*	*THF*	*0.5*	-	*62*
	PEG-NH_2	*Water*	*1*	-	*63*
	PVA	*Water*	-	-	*64*
Προσθήκη	*polyacetylene*	*o-Dichlorobenzene*	*0.1*	-	*65*
	POA	*THF*	*0.5*	-	*66*

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση

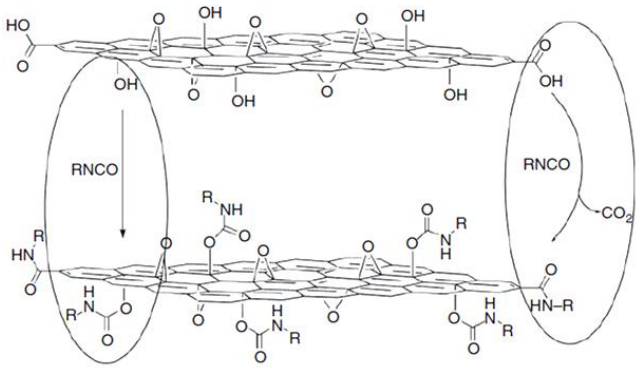
Οι κύριες δραστικές θέσεις στην αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι οι εποξυ ομάδες του GO. Η τερματική αμίνη (-NH_2) διάφορων οργανικών τροποποιητών φέρει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που επιδρά στις εποξυ ομάδες του GO. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, η πυρηνόφιλη υποκατάσταση συμβαίνει πολύ εύκολα τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε ένα υδατικό μέσο. Ως εκ τούτου, η μέθοδος αυτή είναι μία υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας τροποποιημένου γραφενίου. Όλοι οι τύποι από αλειφατικές και αρωματικές αμίνες, αμινοξέα, ιοντικά υγρά, πολυμερή μικρού μοριακού βάρους, ενώσεις πυριτίου έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την παρασκευή τροποποιημένου γραφενίου[53,66].



Εικόνα 15. Τα στάδια παρασκευής τροποποιημένων φύλλων γραφενίου από γραφίτη: a) Οξείδωση νιφάδας γραφίτη σε οξείδιο του γραφίτη που ακολουθείται από κατεργασία με υπερήχους, b) το διασπαρμένο GO στο νερό κατεργάζεται με αλκυλαμίνη για τη λήψη αμίνη-τροποποιημένου GO (RNH-GO), c) το RNH-GO ανάγεται με υδραζίνη για την παραγωγή αμινο-τροποποιημένου γραφενίου (RNH-G)[36].

Συμπύκνωση

Σε μία αντίδραση συμπύκνωσης δύο μόρια (λειτουργικές ομάδες) συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα μόνο μόριο με απώλεια ενός μορίου νερού. Τα οργανικά μόρια συνδέονται ομοιοπολικά με τις καρβοξυλικές ομάδες του GO. Οι αντιδράσεις αυτές συχνά απαιτούν την ενεργοποίηση των όξινων θέσεων. Με τη προσθήκη πυρηνόφιλων ομάδων [αμίνες ή υδροξύλια] δημιουργούνται ομοιοπολικοί δεσμοί με τις ενεργές ομάδες των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου μέσω των σχηματισμένων αμιδίων ή εστέρων[36]



Εικόνα 16. Αντίδραση στην οποία οργανικά ισοκυανικά αντιδρούν με τα υδροξύλια και τις καρβοξυλικές ομάδες στο φύλλο του GO για να σχηματίσει καρβαμίδιο και αμίδιο αντίστοιχα[30].

Τέλος στις αντιδράσεις προσθήκης δύο ή περισσότερα μόρια συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα μεγαλύτερο μόριο και στην ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση εκτοπίζεται ένα άτομο υδρογόνου από ένα ηλεκτρονιόφιλο.

Μη ομοιοπολική τροποποίηση

Οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις κατά κύριο λόγο περιλαμβάνουν υδροφοβικές, Van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις και απαιτούν τη φυσική προσρόφηση των κατάλληλων μορίων στην επιφάνεια του γραφενίου. Τέτοιου είδους δεσμοί δημιουργούνται ανάμεσα σε βιομόρια ή αρωματικά παράγωγα και στα φύλλα του GO μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων. Τα υλικά αυτά συχνά βρίσκουν βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές[36].

Βιβλιογραφία.

[1] Dai H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science* 500: 218-241 (2002).

[2] Kroto H.W., Heath J.R, O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318: 162-163 (1985).

[3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354: 56–5 (1991).

[4] Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* 43: 6515-6530 (2010).

[5] Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J., Lopez-Manchado M.A. Graphene filled polymer nanocomposites. *J Mater Chemistry* 21: 3301-3310 (2011).

[6] Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite. *Progress in Polymer Science* 36: 638-670 (2011).

[7] Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306: 666-669, (2004).

[8] Geim A.K, Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nature Materials* 6: 183-191 (2007).

[9] Nemes-Incze P., Osvath Z., Kamaras K., Biro L.P. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. *Carbon* 46: 1435-42 (2008).

[10] Hamwi A., Mouras S., Djurado D., Cousseins J.C. Synthesis of 1st Stage Graphite Intercalation Compounds with Fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry* 35(1): 151 (1987).

[11] Brodie B.C. et al. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149: 249-259 (1859).

[12] Ma H.L. et al. Enhanced mechanical properties of poly (vinyl alcohol) nanocomposites with glucose-reduced graphene oxide. *Mater Lett* 102: 18 (2013).

[13] Kumar S.K., et al. Development of poly (isobutylene-co-isoprene)/reduced graphene oxide nanocomposites for barrier, dielectric and sensing applications. *Mater Lett* 96, 109-112 (2013).

[14] Wang J. et al. Preparation and mechanical and electrical properties of graphene nanosheets–poly (methyl methacrylate) nanocomposites via in situ suspension polymerization. *J Appl Polym Sci* 122: 1871 (2011).

[15] Guo J. et al. Water dispersible graphene noncovalently functionalized with tryptophan and its poly (vinyl alcohol) nanocomposite. *Comp Part B: Eng* 42: 2130 (2011).

[16] Fang M., Wang K., Lu H., Yang Y., Nutt S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *J Mater Chem* 19: 7105 (2009).

[17] Aldosari M., Othman A.A, Alsharaeh E.H. Synthesis and characterization of the in-situ bulk polymerization of PMMA containing graphene sheets using microwave irradiation. *Molecules* 18: 3167 (2013).

[18] Hummers J.R., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 80: 1339-1339 (1958).

[19] An Z., Compton O.C, Putz K.W, Brinson L.C, Nguyen S.T. Bio-inspired borate cross-linking in ultrastiff graphene oxide thin films. *Adv Mater* 23: 3842-3846 (2011).

[20] Bourlinos A., et al. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* 19: 6050-6055 (2003).

[21] Hofmann U., et al. Uber die Saurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber Dtsch Chem Ges* 72: 754-771 (2006).

[22] Ruess G., et al. Uber das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatsh Chem* 76: 381-417 (1946).

[23] Kun R., Mogyorosi K., Dékány I. Synthesis and Structural and Photocatalytic Properties of TiO_2/Mont-morillonite Nanocomposites. *Applied Clay Science* 32: 99-110 (2006).

[24] Cai W., et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of 13C-labeled graphite oxide. *Science* 321: 1815-1817 (2008).

[25] Schiniepp H.C., et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* 110: 8535-8539 (2006).

[26] Titelman G.I, Gelman V., Bron S., Khalfin R.L, Cohen Y., Bianco-Peled H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon* 43: 641-9 (2005).

[27] Kopelevich Y., Esquinazi P. Graphene physics in graphite. *Adv Mater* 19: 4559-63 (2007).

[28] Becerril H.A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* 2: 463–70 (2008).

[29] Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 24: 10560-10564 (2008).

[30] Kuila T., et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science* 57: 1061-1105 (2012).

[31] Pei S., Chen H.M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50: 3210-3228 (2012).

[32] Duncan R. The dawning era of polymer therapeutics. *Nature reviews Drug discovery* 2: 347-360 (2003).

[33] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *European Journal of Inorganic Chemistry* 31: 1481-1487 (1898).

[34] Spasenovic M., et al. Reduced Graphene Oxide: Properties, Applications and Production Methods. AZoNano (2016).

[35] Byung L.S., et al. Structural properties of reduced graphene oxides prepared using various reducing agents. *Carbon Letters* 16: 255-259 (2015).

[36] Ferrari A.C., et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals and hybrid systems. *Nanoscale* 7: 4598-4810 (2015).

[37] Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol* 3: 101–5 (2008).

[38] Stankovich S., et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45: 1558–65 (2007).

[39] Pei S., et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon* 48: 4466-74 (2010).

[40] Zhou Y., Bao Q., Tang L.A.L., Zhong Y., Loh K.P. Hydrothermal dehydration for the ‘‘green’’ reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chem Mater* 21: 2950-6 (2009).

[41] Su Q., et al. Composites of graphene with large aromatic molecules. *Adv Mater* 21: 3191-3195 (2009).

[42] Pei S., et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon* 48: 4466-74 (2010).

[43] Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 24: 10560-10564 (2008).

[44] Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem* B 102: 4477-82 (1998).

[45] Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* 1: 403-8 (2009).

[46] Park S., Ruoff R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 4: 217–24 (2009).

[47] Dikin A.K., et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 448: 457-60 (2007).

[48] Nethravathi C., Rajamathi J., Ravishankar N., Shivakumara C., Rajamathi M. Graphite oxide-intercalated anionic clay and its decomposition to graphene–inorganic material nanocomposites. *Langmuir* 24: 8240-4 (2008).

[49] Szabo T., Szeri A., Dekany I. Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer. *Carbon* 43: 87-94 (2005).

[50] Park M.J., Lee J.K., Lee B.S., Lee Y.W., Choi I.S., Lee S. Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with imidazoliumbased ionic liquids: effect of anions on solubility. *Chem Mater* 18: 1546-51 (2009).

[51] Shin H.J., et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv Funct Mater* 19: 1987 (2009).

[52] Hsiao M.C., et al. Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups. *ACS Appl Mater Interfaces* 2: 3092-9 (2010).

[53] Wang G., et al. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method. *Carbon* 47: 68-72 (2009).

[54] Yang H., et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. *J Mater Chem* 19: 4632-8 (2009).

[55] Yang H., et al. Covalent functionalization of polydisperse chemically converted grapheme sheets with amine-terminated ionic liquid. *Chem Commun* 25: 3880-2 (2009).

[56] Xu L.Q., Yang W.J., Neoh K.G., Kang E.T., Fu G.D. Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets. *Macromolecules* 43: 8336-9 (2010).

[57] Si Y., Samulski E.T. Synthesis of water-soluble graphene. *Nano Lett* 8: 1679-82 (2008).

[58] Pham T.A., Kumar N.A., Jeong Y.T. Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles. *Syn Met* 160: 2028-36 (2010).

[59] Kang S.M., Park S., Kim D., Park S.Y., Ruoff R.S., Lee H. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide by mussel-inspired chemistry. *Adv Funct Mater* 21: 108-12 (2011).

[60] Pham V.H., et al. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone. *J Mater Chem* 21: 3371-7 (2011).

[61] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications. *Adv Mater* 22: 3906-3924 (2010).

[62] Zhang D.D., Zu S.Z., Han B.H. Inorganic–organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets. *Carbon* 47: 2993-3000 (2009).

[63] Worsley K.A., et al. Soluble graphene derived from graphite fluoride. *ChemPhys Lett* 445: 51-6 (2007).

[64] Hu H., et al. Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics. *Appl Surf Sci* 257: 2637-42 (2011).

[65] Xu Y., et al. A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property. *Adv Mater* 21: 1275-9 (2009).

[66] Zhong X., et al. Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene. *Chem Commun* 46: 7340-2 (2010).

[67] Xu X., et al. Functionalization of graphene sheets by polyacetylene: convenient synthesis and enhanced emission. *Macromol Chem Phys* 212: 768-73 (2011).

[68] Kuila T., et al. Preparation of water-dispersible graphene by facile surface modification of graphite oxide. *Nanotechnology* 22: 305710 (2011).

[69] Barkan T. Graphene: the hype versus commercial reality. *Nature Nanotechnology* 14: 904-906 (2019).

Κεφαλαιο 3ο

Αεροπηκτώματα Γραφενίου

Εισαγωγή

Οι τρισδιάστατες δομές γραφενίου αποτελούν το νεότερο τύπο αεροπηκτώματος που έχει παρασκευαστεί σε μορφή μονόλιθου. Εκτός από τις αναμενόμενες ιδιότητες που έχουν ως αεροπηκτώματα, παρουσιάζουν επιπλέον σημαντικές ιδιότητες που οφείλονται στη δομική τους μονάδα, το γραφένιο. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από την υψηλή ειδική επιφάνεια, το υψηλό πορώδες που αγγίζει το 99 %, καθώς και το εξαιρετικά χαμηλό τους βάρος.

Μέχρι τώρα τα γραφενικά αεροπηκτώματα μπορούν να παρασκευαστούν με τη χρήση συνδετικών υλικών ή χωρίς, μέσω υδροθερμικής μεθόδου ή μέσω χημικής αναγωγής. Ωστόσο ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής που θα χρησιμοποιηθεί, προκειμένου να αφαιρεθεί το νερό από το υδροπήκτωμα πρέπει να εφαρμοστεί ξήρανση είτε με τη μέθοδο υπερκρίσιμου σημείου, είτε με τη μέθοδο λυοφιλοποίησης. Τα αεροπηκτώματα προσφέρουν μια σειρά από εξαιρετικές ιδιότητες ανάλογα την μέθοδο παρασκευής τους και έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε διάφορες εφαρμογές όπως σε ηλεκτρονικά, σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, σε σύνθετα υλικά, ως καταλυτικά ηλεκτρόδια ή ακόμα και για περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Παρασκευή και δομή τρισδιάστατων γραφενικών δομών.

Άμεση αυτοσυναρμολόγηση των φύλλων GO.

Τα φύλλα GO λόγω των λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν σε αφθονία στην επιφάνεια τους, παρουσιάζουν υδρόφιλο χαρακτήρα και εμποδίζουν την συσσωμάτωση των φύλλων, συμπεριφορά που εμφανίζεται στο υδρόφοβο γραφένιο. Για το λόγο αυτό, το GO προτιμάται έναντι του γραφενίου για την παρασκευή υδατικών αιωρημάτων ως πρόδρομο υλικό για την παρασκευή τρισδιάστατων γραφενικών δομών[1-2].

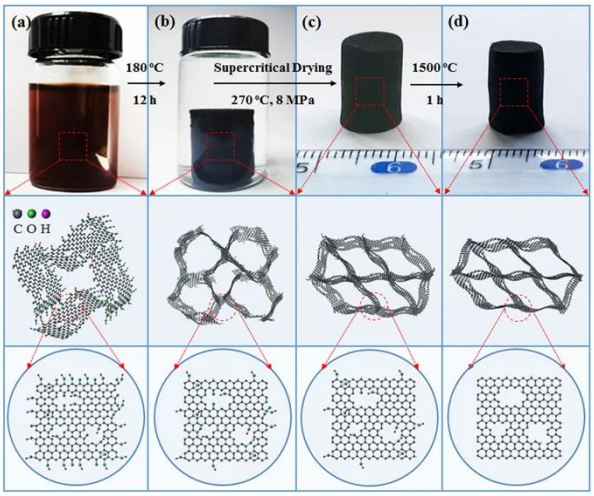
Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία (Li et al)[3], χημικώς τροποποιημένο γραφένιο παρατηρείται να αυτοσυναρμολογείται χωρίς πρόσθετους παράγοντες ζελατινοποίησης, όταν η διασπορά ξεπερνάει την κρίσιμη συγκέντρωση. Η συμπεριφορά αυτή της αυτοσυναρμολόγησης βασίζεται στην π-π στοίβαξη των φύλλων γραφενίου[4]. Επιπλέον είναι γνωστό ότι η διαδικασία ζελατινοποίησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση GO στο υδατικό διάλυμα, ωστόσο υπάρχει απόκλιση στη κρίσιμη συγκέντρωση για το σχηματισμό γέλης λόγω της διαφοράς των οξυγονούχων ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του GO. Το GO σε υδατικό διάλυμα μπορεί να αυτοσυναρμολογηθεί ωστόσο είναι δύσκολο να επιτευχθεί ταυτόχρονα χαμηλή πυκνότητα και υψηλή αντοχή. Ως εκ τούτου η υδροθερμική και χημική αναγωγή αποτελούν τις πλέον δημοφιλής μεθόδους για την παρασκευή τρισδιάστατων γραφενικών δομών.

Υδροθερμική μέθοδος.

Ο Xu και οι συνεργάτες του το 2010 ανέπτυξαν μια απλή υδροθερμική μέθοδο για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων χωρίς πρόσθετους παράγοντες ζελατινοποίησης[5]. Ένα υδατικό αιώρημα GO σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και θερμάνθηκε στους 180 ºC για 12 ώρες. Ύστερα από αυτήν την υδροθερμική διαδικασία, σχηματίστηκε πήκτωμα γραφενίου ως αποτέλεσμα της υδροθερμικής αναγωγής και των φυσικών δεσμών μέσω αλληλεπίδρασης π-π στοίβαξης. Τέλος, τα υδροπηκτώματα υπέστησαν ξήρανση μέσω λυοφιλοποίησης. Βάσει αυτής της υδροθερμικής μεθόδου, ο Nguyen διεξήγαγε μια παρόμοια διαδικασία παρασκευής αεροπηκτωμάτων για την διερεύνηση της επίδρασης των συγκεντρώσεων GO και του χρόνου της υδροθερμικής διαδικασίας στην μορφολογία των τελικών προϊόντων[6]. Διαπιστώθηκε πως η ειδική επιφάνεια παρουσίαζε αύξηση, αυξανομένης της συγκέντρωσης GO, αλλά μειωνόταν με την αύξηση του χρόνου

κατεργασίας. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση ήταν μικρότερη από 0.5 mg ml^{-1}, τα αεροπηκτώματα γραφενίου δεν μπορούσαν να σχηματιστούν κατά την διάρκεια της υδροθερμικής μεθόδου[7].

Από την ανάπτυξη της, η υδροθερμική μέθοδος θεωρήθηκε μια πολύ αποτελεσματική τεχνική για την παρασκευή τρισδιάστατων γραφενικών δομών. Ωστόσο οι απαιτήσεις της για υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις ενδέχεται να περιορίζουν σημαντικά τις δυνατότητες της.



Εικόνα 17. Στάδια παρασκευής γραφενικού αεροπηκτώματος μέσω υδροθερμικής κατεργασίας, χωρίς πρόσθετους παράγοντες ζελατινοποίησης. a) υδατικό διάλυμα GO, b) υδροπήκτωμα γραφενίου c) αεροπήκτωμα d) αεροπήκτωμα μετά από θερμική κατεργασία [8].

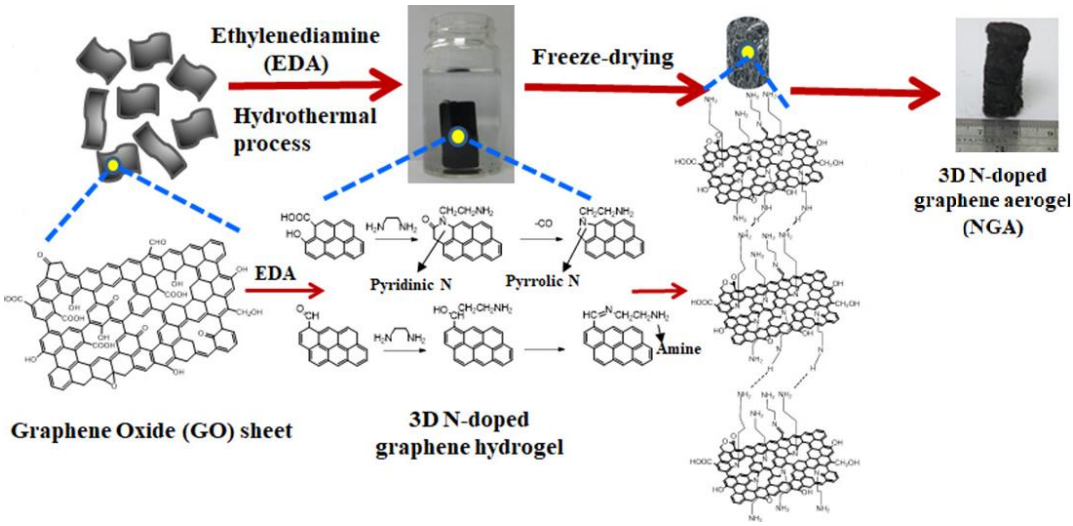
Χημική Αναγωγή.

Ο Zhang και οι συνεργάτες του αναφέρουν μια εύκολη και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων γραφενίου[8]. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά απλή καθώς το GO διασπείρεται σε υδατικό διάλυμα μαζί με κάποιον αναγωγικό παράγοντα. Αφού το αιώρημα διατηρηθεί για κάποιες ώρες σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται ο σχηματισμός υδροπηκτώματος. Στην συνέχεια πραγματοποιείται λυοφιλοποίησης για την απομάκρυνση του διαλύτη από τους πόρους του υδροπηκτώματος. Όπως και στην υδροθερμική μέθοδο που παρουσιάστηκε παραπάνω, οι συνθήκες της αντίδρασης αυτής της διαδικασίας χημικής αναγωγής επηρεάζουν επίσης σημαντικά την μορφολογία του τελικού προϊόντος. Ο Chen διερεύνησε τις επιδράσεις των διαφόρων αναγωγικών παραγόντων επί το χρόνο πήξης που απαιτείται για το

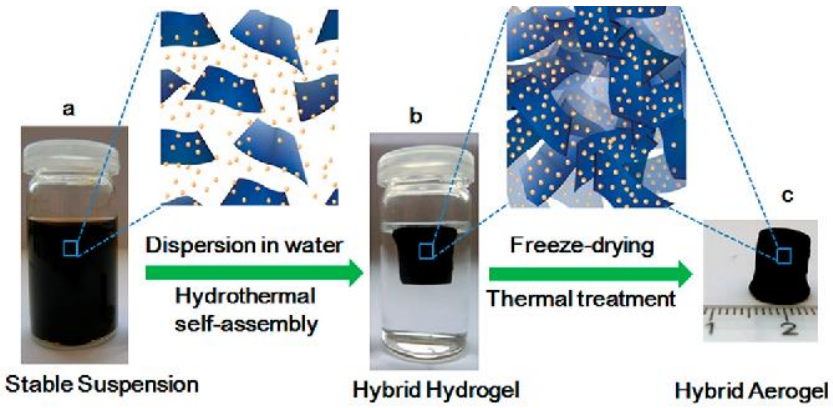
σχηματισμό υδροπηκτωμάτων[10]. Επιπλέον με την χρήση αυτής της μεθόδου ο Zhang κατάφερε να παρασκευάσει αεροπηκτώματα γραφενίου μειώνοντας την απαιτούμενη συγκέντρωση του GO σε 1 g L^{-1}, χρησιμοποιώντας οξαλικό οξύ και ιωδιούχο νάτριο[11]. Αυτή η μέθοδος χημικής αναγωγής θεωρείται ένας ήπιος και 'πράσινος' τρόπος για την παρασκευή γραφενικών αεροπηκτωμάτων. Ωστόσο η επίδραση διαφορετικών αναγωγικών παραγόντων στις νανοδομές των αεροπηκτωμάτων χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Μέθοδος παρασκευής αεροπηκτωμάτων με τη χρήση σταυροδεσμών.

Ο Worsley αναφέρει την παρασκευή πολύ χαμηλής πυκνότητας αεροπηκτωμάτων με την προσθήκη σταυροδεσμών στο αιώρημα κατά την διάρκεια παρασκευής[11]. Σήμερα πολυσθενή ιόντα, βιομόρια, μονομερή, πολυμερή και άλλα μικρά οργανικά μόρια έχουν μελετηθεί και δρουν επιτυχώς ως παράγοντες ζελατινοποίησης προσφέροντας σταθερές τρισδιάστατες δομές γραφενίου. Οι ιδιότητες κάθε προϊόντος διαφέρουν ανάλογα το μόριο σταυροδεσμό που έχει χρησιμοποιηθεί κατά την διαδικασία παρασκευής.



Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής γραφενικού αεροπηκτώματος με την προσθήκη EDA, μέσω υδροθερμικής μεθόδου[12].

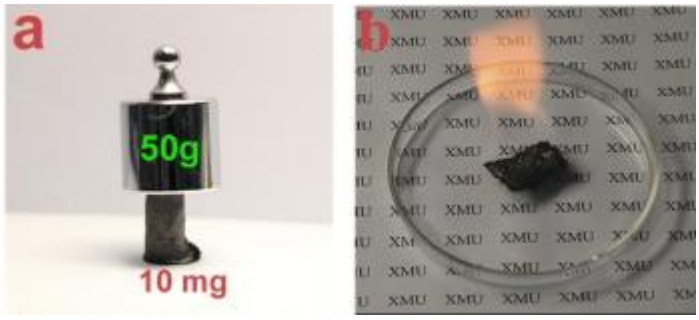


Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής γραφενικού αεροπηκτώματος με την προσθήκη νανοσωματιδίων Fe_3O_4, μέσω υδροθερμικής μεθόδου. a) Διάλυμα GO και σωματιδίων σιδήρου b) σχηματισμός υδροπηκτώματος μετά από υδροθερμική μέθοδο c) αεροπήκτωμα μετά από λυοφιλοποίησης [13].

Ιδιότητες Γραφενικών Αεροπηκτωμάτων.

Τα τελευταία χρόνια με την εκρηκτική ανάπτυξη των νανοδομημένων υλικών του άνθρακα και ιδιαίτερα του γραφενίου, ένα από τα παράγωγα που φαίνεται να έχει τεχνολογικό ενδιαφέρον είναι τα αεροπηκτώματα γραφενίου. Αυτά, εκτός από τις αναμενόμενες ιδιότητες που έχουν ως αεροπηκτώματα, παρουσιάζουν επιπλέον σημαντικές ιδιότητες που οφείλονται στη δομική τους μονάδα, το γραφένιο. Συγκεκριμένα εμφανίζουν πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και έχουν τη δυνατότητα ως οργανικά κατά βάση παράγωγα να τροποποιηθούν χημικά με διάφορες οργανικές ομάδες και να αποκτήσουν ανάλογη λειτουργικότητα. Λόγω των διαφορετικών μεθόδων παρασκευής και των τεχνικών μέτρησης, οι ηλεκτρική αγωγιμότητα των αεροπηκτωμάτων στην βιβλιογραφία αναφέρεται μεταξύ 0.1 και 100 S m^{-1} [8,9,13].

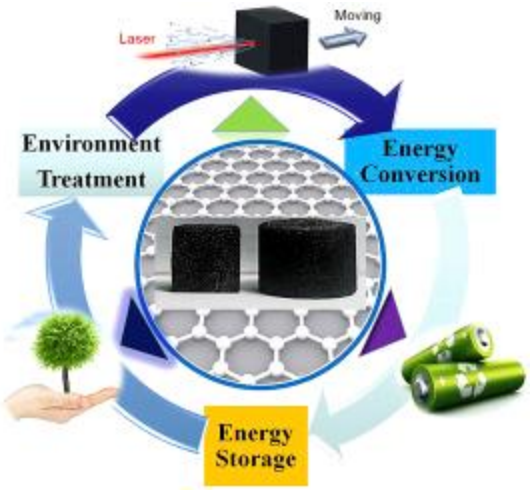
Οι μηχανικές αλλά και προσροφητικές τους ιδιότητες εξαρτώνται επίσης από τη μέθοδο παρασκευής του αεροπηκτώματος καθώς τα διαφορετικά μόρια γέφυρες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους επιφέρουν αλλαγές καθοριστικής σημασίας για τις ιδιότητες τους.



Εικόνα 20. Αεροπήκτωμα γραφενίου που a) υποστηρίζει 5000 φορές το βάρος του χωρίς να καταρρεύσει, αναδεικνύοντας τις μηχανικές του ιδιότητες, b) παρουσιάζει πυρίμαχη συμπεριφορά[14].

Εφαρμογές των Γραφενικών Αεροπηκτωμάτων.

Λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν τα αεροπηκτώματα γραφενίου έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας, ειδικά ως υλικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά[16], αισθητήρες[16] και ανθεκτικά στα πυρίμαχα υλικά[17]. Μέχρι τώρα καταβάλλονται προσπάθειες για τη βελτίωση των πολυλειτουργικών ιδιοτήτων των αεροπηκτωμάτων, οι οποίες θα προωθήσουν με ενδιαφέρον σε πιο πρακτικές εφαρμογές στο μέλλον. Τα αεροπηκτώματα μπορούν επίσης να αποτελέσουν ένα υλικό ενίσχυσης για σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, παρόλα αυτά η ανάπτυξη των νανοσύνθετων με βάση τα γραφενικά αεροπηκτώματα δεν έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής ευρέως.



Εικόνα 21. Πληθώρα εφαρμογών των αερογελών[18].

Βιβλιογραφία.

[1] Fang Q., Chen B. Self-assembly of graphene oxide aerogels by layered double hydroxides cross-linking and their application in water purification. *J Mater Chem* A 2: 8941-8951 (2014).

[2] Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 39: 228-240 (2010).

[3] Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol* 3: 101-105 (2008).

[4] Yang X., Qiu L., Cheng C., Wu Y., Ma Z.F., Li D. Ordered gelation of chemically converted graphene for next generation electroconductive hydrogel films. *Angew Chem Int Ed* 50: 7325-7328 (2011).

[5] Xu Y., Sheng K., Li C., Shi G. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano* 4: 4324-4330 (2010).

[6] Nguyen S.T., et al. Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. *Colloids Surf A* 414: 352-358 (2012).

[7] Cheng Y., et al. Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction. *Scientific Reports* 7: 1 (2017).

[8] Sui Z., Zhang X., Lei Y., Yunjun L. Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels. *Carbon* 49: 4314-4321 (2011).

[9] Chen W., Yan L. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale* 3: 3132-3137 (2011).

[10] Zhang L., Chen G., Hedhili M.N., Zhang H., Wang P. Three-dimensional assemblies of graphene prepared by a novel chemical reduction-induced self-assembly method. *Nanoscale* 4: 7038-7045 (2012).

[11] Worsley M.A., et al. High surface area, sp2-cross-linked three-dimensional graphene monoliths, *J Phys Chem Lett* 2: 921-925 (2011).

[12] Wu Z.S., Yang S., Sun Y., Parvez K., Feng X., Müllen K. 3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Support. *J Am Chem Soc* 134: 9082-9085 (2012).

[13] Song X., et al. Mussel-inspired, ultralight, multifunctional 3D nitrogen-doped graphene aerogel. *Carbon* 80: 174-182 (2014).

[14] Worsley M.A., et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. *J Am Chem Soc* 132: 14067-14069 (2010).

[15] Li R., Chen C., Li J., Xu L., Xiao G., Yan D.A facile approach to superhydrophobic and superoleophilic graphene/polymer aerogels. *J Mater Chem* A 2: 3057 (2014).

[16] Gui X., et al. Three-dimensional carbon nanotube sponge–array architectures with high energy dissipation. *Adv Mater* 26: 1248-1253 (2014).

[17] Li J., et al. Ultra-light compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids. *J Mater Chem A* 2: 2934-2941(2014).

[18] Yingpeng W., et al. A review of three-dimensional graphene-based materials: Synthesis and applications to energy conversion/storage and environment. *Carbon* 43: 610-640 (2019).

Κεφαλαιο 4ο

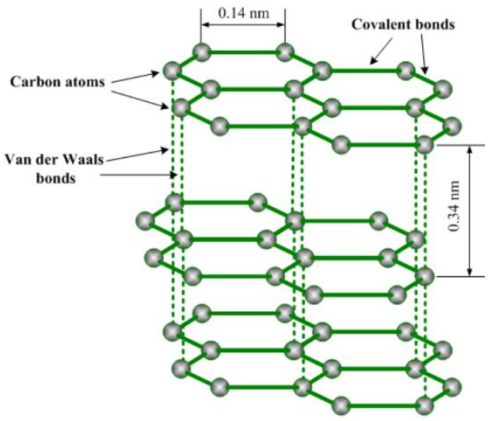
Ίνες Άνθρακα

Εισαγωγή

Οι ίνες άνθρακα (carbon fibers), λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν μελετώνται εκτενώς από το 1960. Εμφανίστηκαν για πρώτη φορά το 1879 όταν οι Edison και Swan ανθρακοποίησαν καλάμια μπαμπού, προκειμένου να παρασκευάσουν νήματα πυρακτώσεως σε λαμπτήρες. Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, έχουν διάμετρο 7-8 μm και αποτελούνται από κρυσταλλίτες γραφίτη του τύπου ‘’turbostatic’’ που είναι μια αλλότροπη μορφή του άνθρακα. Οι ίνες άνθρακα προέρχονται από διάφορες πρόδρομες ουσίες, συμπεριλαμβανομένων ισότροπων και μεσοφασικών υλικών, αλλά και πολυακριλονιτριλίου (PAN). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τελευταίες είναι και οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες σήμερα. Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα τις καθιστούν χρήσιμα ενισχυτικά μέσα για σύνθετες εφαρμογές. Επιπλέον έχουν μετατραπεί σε ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στην αεροδιαστημική βιομηχανία, ενώ η χρήση τους σε αυτοκίνητα, αθλητικά είδη και άλλες βιομηχανίες συνεχίζει να κατακτά όλο και περισσότερο έδαφος όσο το κόστος τους εξακολουθεί να μειώνεται[1,2].

Παραγωγή Ινών Άνθρακα.

Οι ίνες άνθρακα είναι ένα γραφιτικό υλικό με κατά κάποιο τρόπο δομή πολυμερούς. Στον γραφίτη, ως γνωστόν, τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα με την μορφή φύλλων από εξαγωνικούς αρωματικούς δακτυλίους. Οι ίνες άνθρακα είναι γραφίτης στον οποίον τα φύλλα είναι μακριά και λεπτά, σαν ταινίες. Ένα σύνολο από τέτοιες ταινίες μαζί αποτελούν μια ίνα άνθρακα. Οι ίνες αυτές δεν χρησιμοποιούνται από μόνες τους, αλλά για να ενισχύσουν άλλα υλικά, όπως εποξειδικές ρητίνες κ.α. Τα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα σύνθετα υλικά είναι πολύ ισχυρά σε μηχανική αντοχή σε σχέση με το βάρος τους[3].



Εικόνα 22. Δομή Γραφίτη.

Ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη:

- Ίνες πολυακριλονιτριλίου (PAN),
- Ίνες κυτταρίνης (Rayon),
- Πίσσα (κατόπιν κατάλληλης νηματοποίησης) .

Για την παραγωγή όλων των παραπάνω κατηγοριών ινών άνθρακα απαιτείται να ακολουθηθεί μία σειρά βημάτων. Αναλυτικά,

1. Αρχικά πραγματοποιείται διαδικασία νηματοποίησης - οξείδωσης για την παραγωγή ενός πρόδρομου σταδίου. Αυτό συμπεριλαμβάνει υγρό και στεγνό στροβιλισμό ακολουθούμενο από επιμήκυνση των ινών.

2. Έπειτα πραγματοποιείται μια διαδικασία σταθεροποίησης της ίνας, η οποία την προστατεύει από πιθανή τήξη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν κατά την διάρκεια της επεξεργασίας.

3. Στη συνέχεια υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία που καλείται ανθρακοποίηση με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων.

4. Τέλος, υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία που καλείται γραφιτοποίηση, η οποία πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και βελτιώνει τις ιδιότητες οι οποίες σχετίζονται με την υψηλή αντοχή που παρουσιάζουν[3].

Αξίζει εδώ να σημειωθεί πως για να παραχθεί ίνα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας, θα πρέπει να προσανατολιστούν κατάλληλα οι γραφιτικοί κρύσταλλοι. Το γεγονός αυτό επιτυγχάνεται από

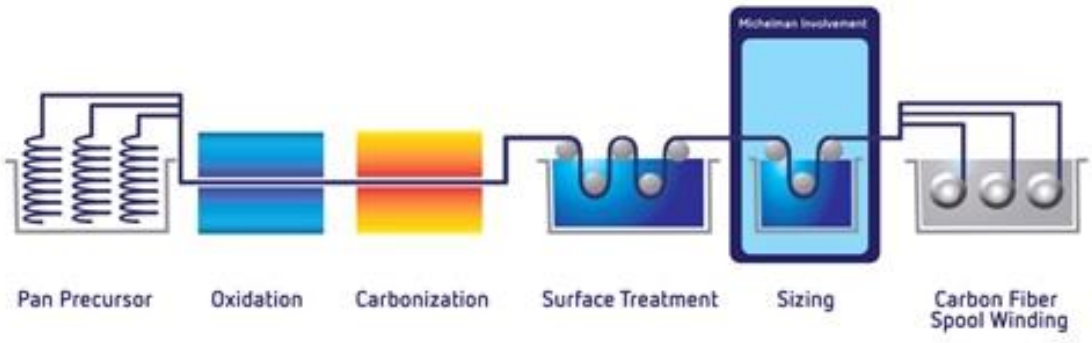
ποικίλα είδη θερμικών και εφελκυστικών διαδικασιών. Για παράδειγμα, εφαρμογή μιας συνεχούς δύναμης για μεγάλο χρονικό διάστημα θα οδηγούσε σε έντονη επιμήκυνση της ίνας και κατά επέκταση η παράλληλη μείωση υλικού κατά τόπους σε πιθανή αστοχία υλικού[3].

Επίστρωση (Sizing) των ινών άνθρακα

Ο όρος ¨sizing¨ αναφέρεται σε μια λεπτή ομοιογενή επίστρωση πολυμερούς που εφαρμόζεται στην επιφάνεια της ίνας κατά την διάρκεια της παραγωγής. Αυτή η λεπτή επίστρωση λειτουργεί ως προστασία της ίνας κατά της διαδικασία κατασκευής της. Η πολυμερική αυτή στιβάδα συνήθως από ένα εποξυ ή ένα θερμοπλαστικό πολυμερές σχηματίζει επίσης ένα δεσμό στην πολυμερική μήτρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του τεχνικού ή σύνθετου υφάσματος. Επιπλέον, ο κατασκευαστής ινών παράγει στην τελική παρασκευή σχηματοποίησης συμπεριλαμβάνει ορισμένα συστατικά όπως αντιαφριστικά, παράγοντες σύζευξης, λιπαντικά, παράγοντες σχηματισμού φιλμ και άλλα πρόσθετα.
Το τελικό αυτό υλικό που επιστρώνεται στην επιφάνεια της ίνας αποτελείται από παράγοντες σύζευξης και μία μεγάλη σειρά τροποποιητών ή προσθέτων, συμπεριλαμβανομένων πλαστικοποιητών, αντιστατικών παραγόντων, επιφανειοδραστικών, τροποποιητών ρεολογίας και αντιαφριστικών.

Το τελικό αυτό στάδιο της επίστρωσης της ίνας είναι σημαντικό γιατί σε αυτό οφείλεται ένα μεγάλο πλήθος ικανοτήτων των ινών άνθρακα. Παρά το γεγονός ότι οι ίνες άνθρακα χρειάζονται μόνο ένα μικρό ποσοστό επίστρωσης, περίπου 0,5 έως 5 % του βάρους τους, μπορούν να εκτελούν διάφορες εργασίες. Αυτές περιλαμβάνουν την προστασία των ινών κατά τη διάρκεια της παραγωγής, καθώς και την παροχή βοήθειας για την επεξεργασία των ινών σε ενδιάμεσες μορφές, όπως πλέξεις και υφάσματα.

Η διαδικασία παραγωγής ινών πραγματοποιείται σε έξι στάδια όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 23. Η τελική επίστρωση εφαρμόζεται κοντά στο τέλος της διαδικασίας και επιλέγεται από το κάθε κατασκευαστή με στόχο, το τελικό προϊόν, να ανταποκρίνεται στις ανάγκες της στοχοθετημένης χρήσης[4].



Εικόνα 23. Στάδια διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα[4].

Απογύμνωση της ίνας άνθρακα από το πολυμερές.

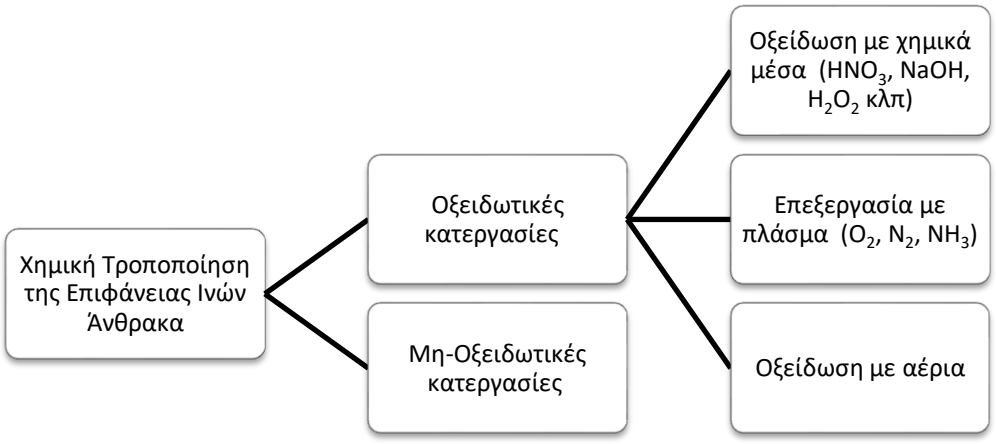
Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον όσον αφορά την χρήση τους σε σύνθετα υλικά υψηλής ποιότητας, όμως η λεία και αδρανή επιφάνεια που παρουσιάζουν οδηγεί στην υποβάθμιση του συνθέτου λόγω της διεπιφάνειας της ίνας με το υλικό της μήτρας. Ο ασθενής δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ της μήτρας και των ινών άνθρακα έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών[5]. Η επιφάνεια των ινών άνθρακα είναι χημικά αδρανής, λόγω της τελικής επίστρωσης κατά την διαδικασία παρασκευής τους της ίδιας της γραφιτικής φύσης της επιφάνειας. Προκειμένου να έχουμε σύνθετα που θα συνδέονται με ισχυρότερους δεσμούς θα πρέπει να επέλθει η κατάλληλη κατεργασία. Αρκετοί τύποι αναφερόμενων επιφανειακών επεξεργασιών ινών άνθρακα εντάσσονται σε δύο κατηγορίες. Αρχικά η επεξεργασία της επιφάνειας των ινών άνθρακα βελτιώνει την πρόσφυση με φυσικά μέσα ενισχύοντας έτσι την τραχύτητα με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη επιφανειακή περιοχή και τον μεγάλο αριθμό σημείων επαφής, μικροπόρων ή επιφανειακών κοιλοτήτων στην ήδη πορώδη επιφάνεια των ινών άνθρακα. Επίσης περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις, συμπεριλαμβάνοντας δραστικές λειτουργικές ομάδες οι οποίες προάγουν την καλή χημική σύνδεση με το υλικό της μήτρα. Οι περισσότερες από τις μεθόδους επεξεργασίας των ινών άνθρακα οδηγούν και στις δύο αλλαγές που προαναφέρθηκαν. Ακόμη κάθε μέθοδος επιφανειακής επεξεργασίας, κατά την οποία η επιφάνεια της ίνας χαράσσεται επηρεάζει αρνητικά την αντοχή ή τις μηχανικές ιδιότητες της ίνας. Μέσα από την επιφανειακή τροποποίηση, η μήτρα στηρίζει τις ίνες με μεγαλύτερη σταθερότητα με συνέπεια τη βελτίωση της αντοχής του σύνθετου υλικού. Ταυτόχρονα όμως μέσω της χάραξης της επιφάνειας των ινών μειώνεται η αντοχή τους υποβαθμίζοντας την αντοχή του υλικού. Η τελική ισχύς του σύνθετου υλικού εξαρτάται από την συνεισφορά των δύο αντίθετων επιδράσεων. Επομένως είναι επιτακτική η

βελτιστοποίηση της έκτασης της κατεργασίας για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή βελτίωση των ιδιοτήτων απόδοσης του σύνθετου υλικού[6].

Μέθοδοι τροποποίησης επιφάνειας ινών άνθρακα.

Η επεξεργασία της επιφάνειας των ινών μπορεί να συμβάλει σημαντικά στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού αφού επιφέρει μεγάλες αλλαγές στην διεπιφάνεια της ίνας με το υλικό της μήτρας του συνθέτου. Ειδικότερα, είναι απαραίτητο να σχηματιστεί επαρκής πρόσφυση, κατά προτίμηση μέσω ενός χημικού δεσμού, στη μήτρα. Η κακή σύνδεση μεταξύ ίνας-μήτρας οδηγεί στην αναποτελεσματική μεταφορά φορτίου και κατ' επέκταση στην υποβάθμιση του συνθέτου.

Συγκεκριμένα η επεξεργασία της επιφάνειας των ινών στοχεύει στην απομάκρυνση της λείας και χημικώς αδρανούς πολυμερικής στιβάδας που τις περιβάλει και στον εμπλουτισμό της επιφάνειας τους με χημικά λειτουργικές ομάδες. Ο Tang το 1997 είχε κατηγοριοποιήσει τις μεθόδους τροποποίησης την επιφάνειας των ινών άνθρακα σε οξειδωτικές και μη-οξειδωτικές κατεργασίες [7,8,9].



Εικόνα 24. Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας των ινών άνθρακα[7].

Οξειδωτική Κατεργασία.

Η αποτελεσματικότητα της χημικής κατεργασίας στην βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου, του χρόνο επεξεργασίας, την θερμοκρασία καθώς και από τις ίδιες τις ίνες. Πιο συγκεκριμένα η οξείδωση επιτυγχάνεται με υγρά αντιδραστήρια όπως το νιτρικό οξύ και το υδροχλωρικό οξύ ή με αέρια όπως το οξυγόνο

και το όζον[10,11]. Επιπλέον, απαραίτητη προϋπόθεση για να έχουμε οξείδωση των ινών είναι η αφαίρεση της τελικής επίστρωσης.

Αποτελέσματα της επιφανειακής τροποποίησης.

Παρά το υψηλό τους κόστος οι ίνες άνθρακα, ευνοούνται κυρίως για την προσαρμογή τους σε σύνθετα υλικά υψηλών επιδόσεων. Ωστόσο, η επιφάνεια τους είναι χημικώς αδρανής γεγονός που οδηγεί στην ανεπαρκή πρόσφυση των διαφορετικών υλικών και επομένως δημιουργείται ασθενέστερη σύνδεση από την αναμενόμενη. Είναι σημαντικό να αντιμετωπίζονται με την σωστή κατεργασία έτσι ώστε να διερευνηθεί το πλήρες δυναμικό τους στα σύνθετα υλικά. Διάφοροι τύποι κατεργασίας της επιφάνειας των ινών άνθρακα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες[12].

Με την αφαίρεση της τελικής επίστρωσης και την κατεργασία της επιφάνειας του ενισχυτικού μέσου, ενισχύεται η τραχύτητα του, με αποτέλεσμα την αύξηση των σημείων επαφής και κατ' επέκταση την καλύτερη προσκόλληση του ενισχυτικού μέσου με τη μήτρα.

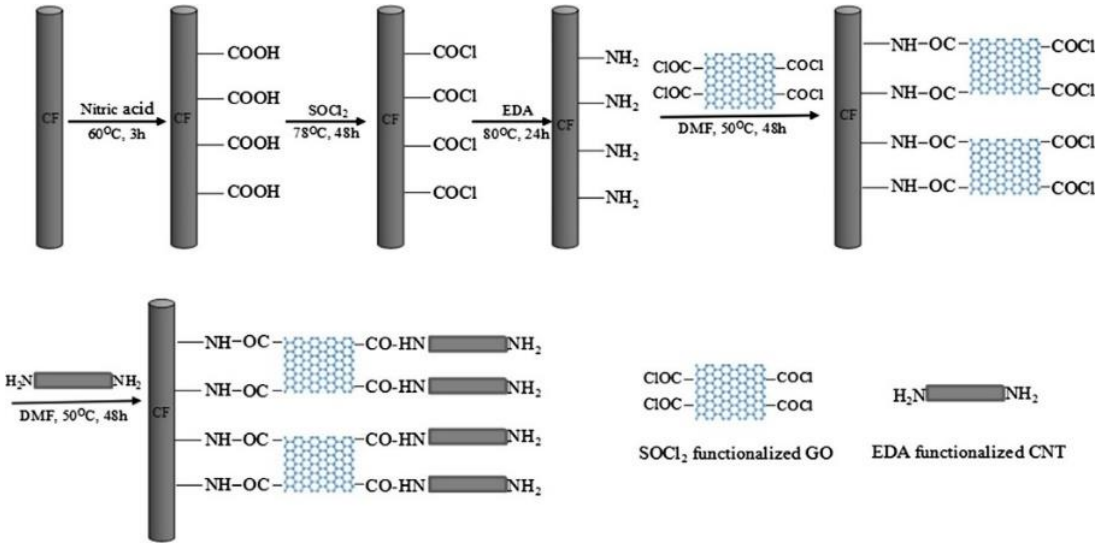
Επιπλέον μετά την χημική κατεργασία η επιφάνεια είναι έτοιμη να αντιδράσει με τα κατάλληλα χημικά δραστήρια και να δημιουργηθούν δραστικές λειτουργικές ομάδες που προωθούν την καλή χημική σύνδεση με την μήτρα του σύνθετου υλικού.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι περισσότερες από τις μεθόδους κατεργασίας φέρνουν και τις δύο αλλαγές ταυτόχρονα. Είναι ενδιαφέρον ότι οι επιφανειακές τροποποιήσεις και ειδικότερα η αφαίρεση της πολυμερικής επίστρωσης συνεισφέρει αρνητικά, υποβαθμίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες των ινών. Ωστόσο τα θετικά αποτελέσματα που αναφέρονται παραπάνω επέρχονται στο σύνθετο καθώς ευνοείται η πρόσδεση των δύο υλικών.

Η τελική αντοχή του σύνθετου υλικού εξαρτάται από την καθαρή συνεισφορά των δύο παραπάνω αποτελεσμάτων. Είναι επομένως επιτακτική η βελτιστοποίηση της έκτασης της τροποποίησης για να πάρει τη μέγιστη πιθανή βελτίωση η απόδοση των ιδιοτήτων των σύνθετων.

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι τροποποίησης οι οποίες μπορούν να βελτιώσουν την πρόσδεση μεταξύ της ίνας και της μήτρας. Μια από αυτές αποτελεί η μηχανική πρόσδεση, δημιουργώντας πορώδη επιφάνεια στην ίνα, στην οποία τα μόρια της ρητίνης θα μπορούν να διεισδύσουν. Επίσης ένας άλλος τρόπος είναι η αύξηση της διαβρεξιμότητας της επιφάνειας των ινών από την μήτρα (Εικόνα 25). Ακόμη οι ρύποι και τα μόρια αερίων που απορροφώνται φυσικά στην επιφάνεια των

ινών οδηγούν στην δημιουργία πιο ισχυρών δεσμών μεταξύ της ίνας και του πολυμερούς, η οποία οφείλεται στην ανάπτυξη ισχυρών δυνάμεων Van der Waals. Τέλος η εφαρμογή ενός λεπτού στρώματος γνωστή με τον όρο "παράγοντας σύζευξης, που θα αναπτύσει χημικούς δεσμούς μεταξύ της ίνας και της μήτρας[13,14].



Εικόνα 25. Σχηματική απεικόνιση της χημικής κατεργασίας με πρόσδεση διαμίνης στην επιφάνεια ινών άνθρακα[15].

Ιδιότητες Ινών Άνθρακα.

Τα χαρακτηριστικά των ινών άνθρακα επηρεάζονται από την επιλογή της πρώτης ύλης, τις συνθήκες ανθρακοποίησης, την θερμική επεξεργασία καθώς και από την εισαγωγή πρόσθετων ουσιών.

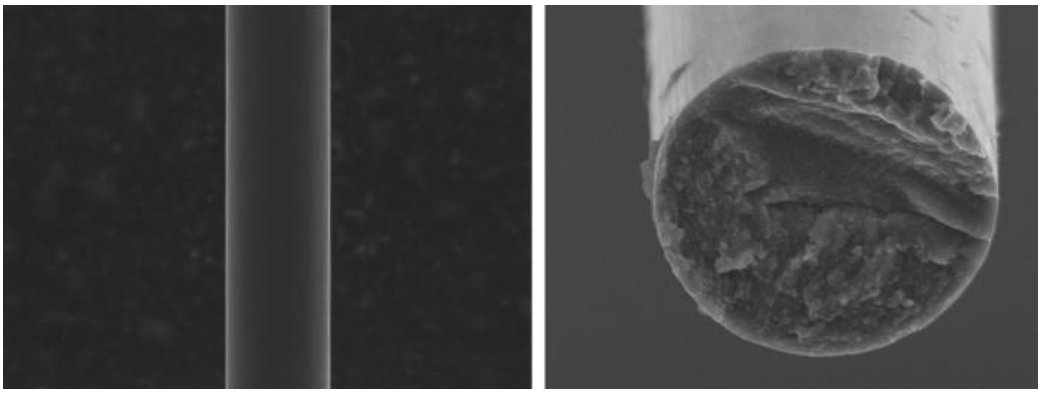
Η υπεροχή των ανθρακονημάτων οφείλεται στη φύση του άνθρακα (ως στοιχείου) και τους ενδοατομικούς δεσμούς που σχηματίζει με άλλα άτομα άνθρακα. Ο γραφίτης αποτελείται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες, των οποίων η ανισοτροπία εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους. Η υψηλή ενέργεια δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα οφείλεται στη ομοιοπολική φύση τους[16]. Αποτέλεσμα του ισχυρού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών παράλληλα στο διαμήκη άξονα των ανθρακονημάτων είναι η υψηλή αντοχή σε θραύση και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής κατά τη διεύθυνση αυτή. Πιο συγκεκριμένα οι ίνες άνθρακα έχουν υψηλή αντοχή (3-7 GPa), υψηλό μέτρο ελαστικότητας (200-500 GPa), καλή θλιπτική αντοχή (1-3 GPa) και χαμηλή πυκνότητα (1.75-2.00 g cm^{-3}). Μια επιπλέον ιδιότητα των

ινών αυτών είναι η ανθεκτικότητά τους σε δονήσεις. Οι δυναμικές ιδιότητες των γραφιτικών στοιβάδων είναι πολύ καλύτερες από εκείνες άλλων υλικών (π.χ. αλουμίνιο, χάλυβας).

Οι ίνες άνθρακα αποτελούν χημικώς αδρανές υλικό, με υψηλή αντίσταση στα περισσότερα οξέα, άλατα και διαλύτες, εκτός ισχυρών οξειδωτικών μέσων, ενώ δεν απορροφούν σχεδόν καθόλου νερό. Η θερμική σταθερότητά τους είναι αξιοσημείωτη απουσία οξυγόνου μέχρι τους 3000˚C, καθώς είναι άφλεκτες, ενώ παρουσία του καίγονται γύρω στους 400˚C[18-19]. Λόγω της χημικής τους αδράνειας δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία, εκτός από ερεθισμούς στο δέρμα που μπορούν να προκληθούν λόγω του μεγέθους των ινιδίων[13]. Είναι επίσης βιοσυμβατές με το ανθρώπινο σώμα (π.χ. εφαρμογή τους σε τεχνητές αρθρώσεις)[12].

Επομένως, οι ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό χρησιμοποιούνται στην παραγωγή συνθέτων υλικών για την κατασκευή μεγάλου αριθμού αντικειμένων που χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική, στην προσθετική και στην αθλητική βιομηχανία. Από την άλλη πλευρά, η βιομηχανική παραγωγή ινών άνθρακα χαμηλού μέτρου ελαστικότητας έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Οι ίνες αυτές είναι αρκετά φθηνότερες και έχουν πεδία πρακτικών εφαρμογών, όπως για παράδειγμα ως φίλτρα, επιφάνειες ρόφησης, επικαλυπτικά κλπ. Πέραν όμως από την ενίσχυση πολυμερών, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται, σε μικρότερη έκταση, για την ενίσχυση μετάλλων ή κεραμικών υλικών[1].

Οι ίνες άνθρακα εμφανίζουν επίσης καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά τον παράλληλο άξονα στα γραφιτικά επίπεδα, η οποία οφείλεται σε μη εντοπισμένα π ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων αυτών[13] .



Εικόνα 26. Επιφάνεια και τομή ινών άνθρακα[20].

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ινών άνθρακα.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των ινών άνθρακα είναι η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, η χαμηλή πυκνότητα, το χαμηλό ειδικό βάρος και η ειδική δυσκαμψία. Επίσης εμφανίζουν χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, θερμική σταθερότητα σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο και αντίσταση σε ερπυσμό. Τέλος έχουν χημική σταθερότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση.

Τα μειονεκτήματα των ινών είναι η ανισοτροπία στο διαμήκη άξονα σε σχέση με τον εγκάρσιο, η χαμηλή παραμόρφωση έως τη θραύση, η μικρή αντοχή σε θλίψη σε σχέση με τον εφελκυσμό καθώς και η τάση οξείδωσης και μετατροπής σε αέριο όταν θερμαίνονται με αέρα πάνω από τους 400 ^{o}C[13,16,20].

Βιβλιογραφία.

[1] Delhaès P., Puglia D., Kenny J.M. Fiber and Composites. Part 1, Chapter 2, Taylor & Francis (2003).

[2] Chawla K.K. Composite Materials, Science Engineering, Published in 2019 by Springer International Publishing (2019).

[3] Handbook of Composites Ed. Peters S.T. Published in 1998 by Charpman and Hall.

[4] Chung D. Carbon fibers Composites. Published in 1994 by Butterworth-Heinenmann.

[5] Basseti S. Components of Fiber Sizing Formulation, Azo Materials, Michelman (2018).

[6] Larsen J. V. et al. Carbon Fiber Surface Treatments, pp 3, Silver Spring, Maryland (1971).

[7] Tang L.G., Kardos J.L. A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion between Carbon Fiber and Polymer Matrix. *Polymer Composites* 18:1 (1997).

[8] Sellitti C., Koenig J.L., Ishida H. Surface characterization of graphitized CFs by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Carbon* 28: 221-8 (1990).

[9] Wu Z., Pittman C.U., Garner S.D., Nitric acid oxidation of CFs and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH. *Carbon* 33: 597-605 (1995).

[10] Tran M.Q., Ho K., Kalinka G. CFs reinforced poly (vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fiber/polymer adhesion. *Comp Sci Tech* 68: 1766-76 (2008).

[11] Rand B., Robinson R. Surface Characteristics of CFs from pan. *Carbon* 15: 257-63 (1977).

[12] Jang J., Yang H. The effect of surface treatment on the performance improvement of CFs/polybenzoxazine composites. *J Mater Sci* 35:2297-2303 (2000).

[13] Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers - A review. *Procedia Technology* 14:505-12 (2014).

[14] Jang B.Z. Control of interfacial adhesion in continuous carbon and Kevlar fiber reinforced polymer composites. *Composite Scince and Technology* 44: 333-49 (1992).

[15] Gao B., et al., Effect of a multiscale reinforcement by carbon fiber surface treatment with graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties of reinforced carbon/carbon composites. *Composites: Part A* 90: 433-440 (2016).

[16] Filzer E. Carbon Fibres and their Composites. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Chapter 1, 56: 6-7, (1985).

[17] Pierson H.O. Applications of Carbon Fibers.Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and application. Elsevier Inc, Chapter 9 p:198-225 (1994).

[18] Ferraro J., Nakamoto K., Brown C.W. Introductory Raman Spectroscopy. Elsevier Inc. Chapter 3 p:147-206 (2003).

[19] Ermolenko I.N., Lyubliner I.P., Gulko N.V., Titovets E.P. Chemically Modified Carbon Fibers and their Applications. VCH Verlagsgesellschaft, mbH, Weinheim Ch.3, 31-73 (1990).

[20] Theocaris P.S., Papanicolaou G.C. The Effect of the Boundary Interphase on the Thermomechanical Behaviour of Composites Reinforced with Short Fibres. *Fibre Science and Technology*, 12: 421-433 (1979).

[21] Kimiyoshi N., Yang J.M., Xu Y., Kagawa Y. Enhancing the thermal conductivity of polyacrylonitrile- and pitch-based carbon fibers by grafting carbon nanotubes on them, *Carbon* 48:1849-1857 (2010).

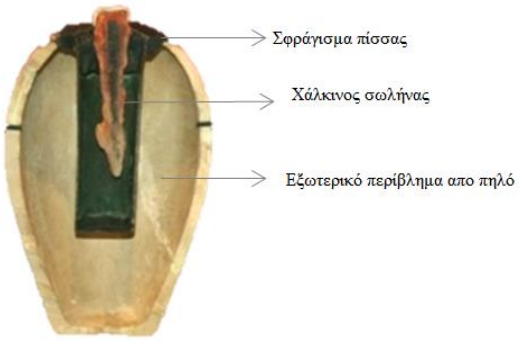
Κεφαλαιο 5ο

Μπαταρίες ιόντων Λιθίου

Γενική Επισκόπηση

Η Ιστορία και η εξέλιξη της μπαταρίας.

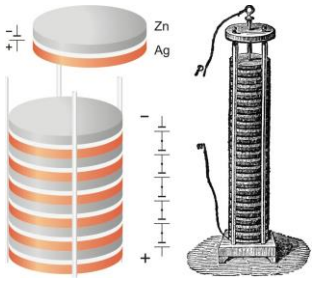
Η αυξημένη ανάγκη για ενεργειακή κάλυψη διαφόρων φορητών συσκευών, οδήγησαν τον άνθρωπο σε φορητές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Η μπαταρία αποτελεί μια από τις περισσότερο διαδεδομένες πηγές και αποθήκες ηλεκτρικής ενέργειας. Συγκεκριμένα αποτελεί μια χημική πηγή ρεύματος, ικανή να αποθηκεύσει ηλεκτρική ενέργεια, αφού την μετατρέψει σε χημική, και όταν χρειαστεί να την αποδώσει σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Το 1938 στη περιοχή του Ιράκ, Γερμανός αρχαιολόγος Wilhelm Konig ανακάλυψε μια «προϊστορική μπαταρία», γνωστή ως μπαταρία της Βαγδάτης ή μπαταρία της Παρθίας. Πρόκειται ένα πήλινο δοχείο, ύψος 15 cm, μέσα στο οποίο υπήρχε ένας χάλκινος κύλινδρος με μία σιδερένια ράβδο στο εσωτερικό του. Όταν το δοχείο αυτό γέμιζε με διάλυμα ξυδιού ή κάποιο άλλο ηλεκτρολύτη όπως χυμό λεμονιού ή κρασί, παρήγαγε 1 με 2 Volt τάση. Το εύρημα χρονολογείται από την Παρθία περίοδο και πιστεύεται ότι είναι 2000 ετών. Η αυτοκρατορία των Πάρθων, θεωρείται από τους μεγαλύτερους πολιτισμούς στην περιοχή της Μεσοποταμίας και από τους πιο ενδιαφέροντες αρχαιολογικά.[1]



Εικόνα 27. Εύρημα μπαταρίας της Βαγδάτης στην φυσική του μορφή[1].

Οι φυσικοί Luigi Galvani (1737-1798) και Alessandro Cont di Volta (1745-1827) ήταν οι πρώτοι επιστήμονες που ασχολήθηκαν με τα φαινόμενα του ηλεκτρισμού. Οι δύο αυτοί πρωτοπόροι επιστήμονες έμειναν στη ιστορία και προς τιμήν τους οι λέξεις όπως "γαλβανικό στοιχείο" και "βολτ" φέρουν τα ονόματά τους. Ο Βόλτα έδωσε στους ανθρώπους μια πηγή απ' όπου μπορούσαν

να παίρνουν ηλεκτρικό ρεύμα. Σιγά-σιγά οι μπαταρίες τελειοποιήθηκαν, αλλά το όνομα του Βόλτα έμεινε για πάντα δεμένο με τον ηλεκτρισμό και μ' αυτό βαπτίστηκαν οι μονάδες μέτρησης της τάσης μιας ηλεκτρικής πηγής (βολτ), το όργανο μέτρησης της τάσης (βολτόμετρο), το όργανο ηλεκτρόλυσης του νερού (βολτάμετρο), η συσκευή που παράγωγής δυνατού φωτός (βολταϊκό τόξο) κλπ[2-3].



Εικόνα 28. Ηλεκτρική στήλη ή βολταϊκός σωρός από τον Alessandro Volta[1].

Το 1836, ο John F. Daniel, ένας Άγγλος χημικός, ανέπτυξε μια βελτιωμένη μπαταρία που παρήγαγε ένα πιο σταθερό ρεύμα από παλαιότερες συσκευές. Χρησιμοποίησε δύο ηλεκτρολύτες, θειικό χαλκό και θειικό ψευδάργυρο. Η μπαταρία του Daniel ήταν κάπως πιο ασφαλής και λιγότερο διαβρωτική από αυτή του Volta. Μέχρι αυτή τη φορά, όλες οι μπαταρίες ήταν πρωτογενείς, κάτι που σημαίνει ότι δεν θα μπορούσαν να επαναφορτιστούν[3].

Το 1839, ο Άγγλος Sir William Robert Grove γνωστός και ως «πατέρας της κυψέλης καυσίμου» (Fuel Cell) παράγει την πρώτη κυψελίδα καυσίμου. Ενώ το 1899, ο Waldmar Jungner από τη Σουηδία εφηύρε τη μπαταρία νικελίου-καδμίου (NiCd), η οποία χρησιμοποιεί νικέλιο για το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και το κάδμιο για το αρνητικό (άνοδος). Το υψηλό κόστος υλικών σε σύγκριση με την μπαταρία μολύβδου-οξέος έκανε περιορισμένη την χρήση της.

Το 1901, δύο χρόνια αργότερα, ο αμερικανός εφευρέτης, επιστήμονας και επιχειρηματίας Thomas Alva Edison παράγει ένα εναλλακτικό σχέδιο αντικαθιστώντας το κάδμιο με σίδηρο. Η χαμηλή ενέργεια που παρουσίαζε, η κακή απόδοση σε χαμηλή θερμοκρασία και η αυτοεκφόρτιση περιόρισαν την επιτυχία των μπαταριών νικελίου-σιδήρου.

Το 1947, ο Γερμανός Georg Neumann πέτυχε το σφράγισμα του κελιού της μπαταρίας. Για πολλά χρόνια η μπαταρία NiCd ήταν η μόνη επαναφορτιζόμενη μπαταρία για φορητές εφαρμογές.

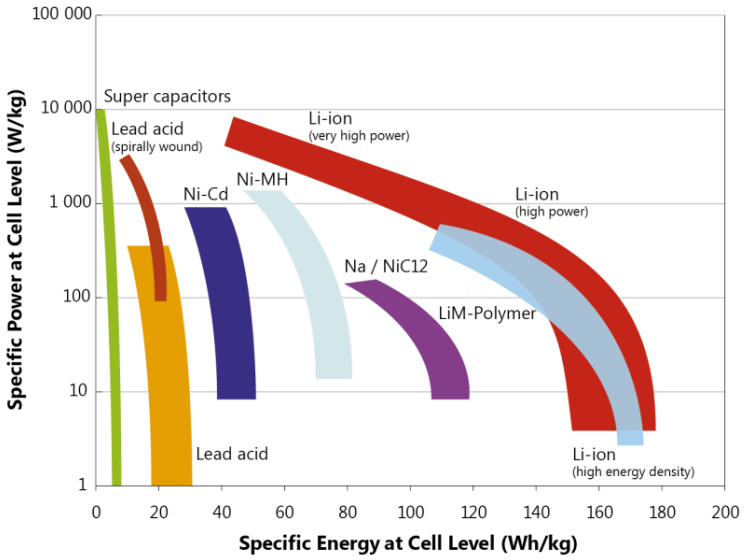
Μετά την λήξη του Β' Παγκόσμιου πολέμου, οι ερευνητές και πάλι θεώρησαν ότι η μπαταρία ήταν ένα αξιόλογο θέμα έρευνας. Έτσι το 1950, ο Lewis Urry, ένας μηχανικός που εργάζεται για την εταιρία Eveready (γνωστή σήμερα ως Energizer) ανέπτυξε μια μπαταρία που αποτελείται από διοξείδιο του μαγγανίου και σκόνη ψευδαργύρου, κοινώς οι αλκαλικές μπαταρίες. Οι εν λόγω μπαταρίες διατλεθηκαν στην αγορά το 1959, και απέδειξαν ότι ήταν ένα τεράστιο βήμα, στην εξέλιξη της μπαταρίας[3].

Το 1991, η γνωστή ιαπωνική εταιρία Sony βγάζει στην αγορά την πρώτη μπαταρία ιόντων λιθίου (Li-ion)[4]. Έκτοτε η επιστημονική κοινότητα παγκοσμίως έχει εστιάσει στην συνεχόμενη βελτίωση και εξέλιξη των μπαταριών ιόντων λιθίου.

Μπαταρίες ιόντων Li (Lithium-ion batteries, LIBs).

Οι μπαταρίες ιόντων Li (Lithium-ion batteries, LIBs), έχουν κυριαρχήσει ως μέσα αποθήκευσης και παροχής ενέργειας καθώς συγκριτικά με τις άλλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, αποδίδουν υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας. Επιπλέον εμφανίζουν υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας με δυνατότητα να αποθηκεύουν έως και 3 φορές παραπάνω ενέργεια ανά μονάδα όγκου που φτάνει τις 190 Wh kg^{-1}[1] (Sony Li-ion Polymer cells)[5]. Οι μπαταρίες ιόντων Li μπορούν να επαναφορτιστούν χωρίς να είναι απαραίτητη η αποφόρτιση τους, απαραίτητη προϋπόθεση που απαιτούν οι συμβατικοί συσσωρευτές ενέργειας, όπως οι μπαταρίες νικελίου, για καλύτερη απόδοση. Το λίθιο είναι ένα ιδανικό υλικό για τις εφαρμογές μπαταριών καθώς έχει υψηλό δυναμικό αναγωγής, χαρακτηριστικό που φέρει ως αποτέλεσμα την υψηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα η οποία είναι απαραίτητη για συσκευές αποθήκευση ενέργειας[6].

[1] Μονάδα μέτρησεις της ειδικής χωριτηκότητας και εκφράζει ενέργεια. 1 Wh/kg= 3600 Joules.



Εικόνα 29. Διάγραμμα Ragone που απεικονίζει το εύρος συγκεκριμένων επιπέδων ενέργειας και ισχύος που μπορούν να επιτευχθούν από τα διάφορα επαναφορτιζόμενα συστήματα μπαταριών[7].

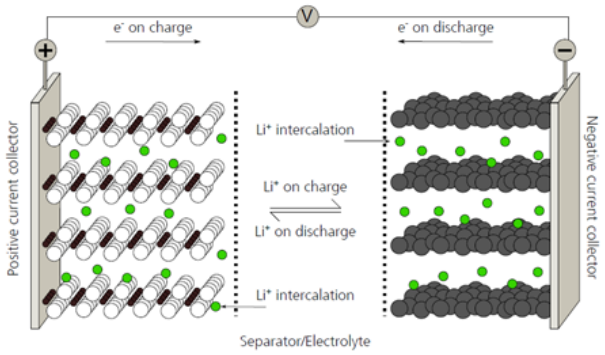
Πίνακας 2. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα των LiB[7].

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλή πυκνότητα ενέργειας μέχρι 190 Wh kg^{-1}	Ανάγκη για κύκλωμα προστασίας
Γρήγορη φόρτιση	Υψηλό κόστος κατασκευής
Μικρός βαθμός αυτοεκφόρτιση	Έκλυση θερμότητας όταν υποστεί μηχανικό χτύπημα
Μεγάλη απόδοση φορτίου και ενέργειας	Απώλεια χωρητικότητας και έκλυση θερμότητας όταν υπερφορτίζεται.

Αρχή λειτουργίας κελιού – υλικά.

Η αρχή λειτουργίας των μπαταριών βασίζεται στην δημιουργία διαφοράς δυναμικού (τάσης) ανάμεσα σε δύο διαφορετικά στοιχεία (ηλεκτρόδια) όταν αυτά βρίσκονται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη. Στα κελιά ιόντων Li, ένα από τα ηλεκτρόδια περιέχει ιόντα Li, τα οποία κινούνται αντιστρεπτά μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων κατά την διαδικασία φόρτισης/εκφόρτισης. Το σύστημα μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Γενικά, ένα ηλεκτροχημικό κελί απαρτίζεται από πέντε μέρη: το ανοδικό και το καθοδικό ηλεκτρόδιο, τον ηλεκτρολύτη και δύο συλλέκτες ρεύματος. Τα ηλεκτρόδια ανάγονται ή οξειδώνονται σε ένα εύρος δυναμικού που μετράτε σε Volts (V). Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως μεταφορεας ηλεκτρονίων αλλά και σαν ιοντικός αγωγός. Παρέχει το μέσω μεταφοράς των ιόντων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Επιπλέον εμποδίζει τυχόν βραχυκυκλώματα δρώντας σαν φυσικό εμπόδιο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Οι συλλέκτες ρεύματος είναι ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά, συνήθως μέταλλα, που βρίσκονται σε απευθείας επαφή με το κάθε ηλεκτρόδιο και ενώνονται μεταξύ τους μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος.



Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού κελιού[6].

Καθώς η λειτουργία του κελιού βασίζεται στη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων είναι ενεργειακά ευνοϊκό για τα δυο ηλεκτρόδια να έρθουν σε ένα δυναμικό ισορροπίας που είναι χαμηλότερο από το αρχικό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του κελιού, όπου είναι σταθερά. Η ισορροπία μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων επιτυγχάνεται με την οξείδωση του ενός και την αναγωγή του άλλου[7]. Το ηλεκτρόδιο που ανάγεται, δηλαδή δέχεται ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και ταυτόχρονα τα ιόντα μέσω του ηλεκτρολύτη, ονομάζεται κάθοδος, ενώ, το ηλεκτρόνιο το οποίο οξειδώνεται, δηλαδή φεύγουν ηλεκτρόνια προς το εξωτερικό κύκλωμα και τα ιόντα μέσω του ηλεκτρολύτη, ονομάζεται άνοδος. Ο ρυθμός με τον οποίο ρέουν τα ηλεκτρόνια είναι ρυθμιζόμενος και μπορεί να σταματήσει τοποθετώντας ένα φυσικό εμπόδιο στο κύκλωμα. Όταν η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτρονίων φτάσει 0 Volts, τα ηλεκτρόνια σταματούν να ρέουν και το σύστημα σταματά να έχει ενέργεια επομένως έχουμε αποφόρτιση του κελιού[8]. Μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, σε ένα επαναφορτιζόμενο σύστημα, η ροή των ηλεκτρονίων είναι αντιστρεπτή. Ταυτόχρονα τα ιόντα θα κινηθούν προς την ίδια κατεύθυνση μέσω του ηλεκτρολύτη και η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θα αυξηθεί. Ιδανικά το ποσό της ενέργειας

που δίνεται στο σύστημα κατά την φόρτιση θα πρέπει να είναι ίσο με το ποσό της ενέργειας που επιστρέφεται από το σύστημα κατά την φόρτιση.

Γραφένιο σε Μπαταρίες και Υπερπυκνωτές.

Το γραφένιο, ένα υλικό που αποτελεί ισχυρό αγωγό ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, είναι εξαιρετικά ελαφρύ, χημικά αδρανές και εύκαμπτο με μεγάλη επιφάνεια. Επιπροσθέτως θεωρείται φιλικό προς το περιβάλλον και βιοσυμβατό, με απεριόριστες δυνατότητες για πλήθος εφαρμογών.

Στον τομέα των μπαταριών, τα συμβατικά υλικά ηλεκτροδίων της μπαταρίας βελτιώνονται σημαντικά όταν ενισχύονται με γραφένιο. Μια μπαταρία γραφενίου μπορεί να είναι ελαφριά, ανθεκτική και κατάλληλη για αποθήκευση ενέργειας υψηλής χωρητικότητας, καθώς και να μειώνει τους χρόνους φόρτισης της μπαταρίας. Το γραφένιο θα επεκτείνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας, η οποία είναι αρνητικά συνδεδεμένη με την ποσότητα άνθρακα που είναι επικαλυμμένη πάνω στο υλικό ή προστίθεται στα ηλεκτρόδια για να επιτευχθεί αγωγιμότητα, καθώς προσθέτει αγωγιμότητα χωρίς να απαιτεί τις ποσότητες άνθρακα που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές μπαταρίες.

Το γραφένιο μπορεί να επιφέρει προϊόντα με βελτιωμένα χαρακτηριστικά σε σχέση με τα μέχρι τώρα υπάρχοντα. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, όπως και άλλοι τύποι επαναφορτιζόμενων μπαταριών, μπορούν να βελτιστοποιήσουν την απόδοση τους με την εισαγωγή γραφενίου στην άνοδο της μπαταρίας.

Έχει επίσης ανακαλυφθεί ότι η δημιουργία υβριδικών υλικών μπορεί επίσης να είναι χρήσιμη για την επίτευξη βελτίωσης της μπαταρίας. Ένα υβρίδιο οξειδίου βαναδίου (VO_2) με γραφένιο, για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη κάθοδο ιόντων λιθίου και να παρέχει γρήγορη φόρτιση και εκφόρτιση καθώς και μεγάλη αντοχή κύκλου φορτίου. Σε αυτή την περίπτωση, το VO_2 προσφέρει υψηλή ενεργειακή χωρητικότητα αλλά κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία μπορεί να επιλυθεί χρησιμοποιώντας το γραφένιο σαν ένα δομικό "σκελετό" πάνω στο οποίο συνδέεται το VO_2 δημιουργώντας ένα υβριδικό υλικό που έχει αυξημένη χωρητικότητα και άριστη αγωγιμότητα[9].

Ένα άλλο παράδειγμα, αποτελούν οι μπαταρίες φωσφορικού σιδήρου λιθίου ($LiFePO_4$, LFP), δηλαδή ένα είδος επαναφορτιζόμενης μπαταρίας ιόντων λιθίου. Εμφανίζουν χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από άλλες μπαταρίες ιόντων λιθίου αλλά υψηλότερη πυκνότητα ισχύος

(δείκτης του ρυθμού με τον οποίο μπορεί να τροφοδοτηθεί ενέργεια από την μπαταρία). Η ενίσχυση των καθόδων LFP με γραφένιο επέτρεψε στις μπαταρίες να είναι ελαφρύτερες, να φορτίζονται πολύ ταχύτερα από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και να έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα από τις συμβατικές μπαταρίες LFP[3].



Εικόνα 31. Σχηματική απεικόνιση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των παραγώγων γραφενίου σε μπαταρίες[15].

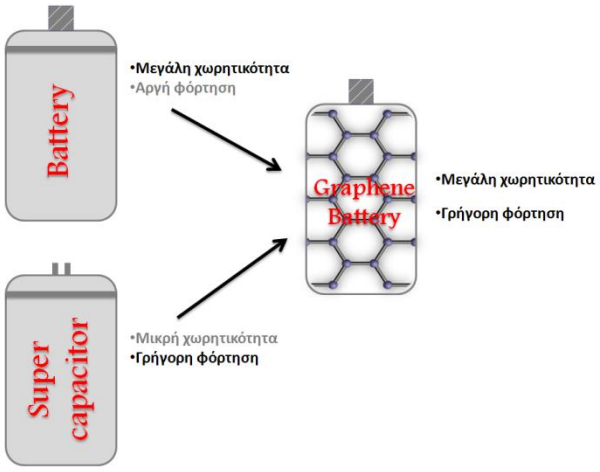
Οι μπαταρίες, σε αντίθεση με τους πυκνωτές και τους υπερπυκνωτές, αποθηκεύουν ενέργεια μέσω μιας χημικής αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο, τα ιόντα εισάγονται στην ατομική δομή ενός ηλεκτροδίου. Αυτό καθιστά τους υπερπυκνωτές και εν γένει την αποθήκευση ενέργειας χωρίς χημικές αντιδράσεις, ικανούς να φορτίζουν και να αποφορτίζουν πολύ ταχύτερα από τις μπαταρίες.

Γενικά ο πυκνωτής αποτελεί τη διάταξη, η οποία έχει την δυνατότητα να αποθηκεύει ηλεκτρικό φορτίο και ηλεκτρική ενέργεια στους οπλισμούς του, καθώς επίσης και να αποδίδει το φορτίο και την ενέργεια στο κύκλωμα. Η απόκτηση ηλεκτρικής ενέργειας ονομάζεται φόρτιση του πυκνωτή και η απόδοσή της στο κύκλωμα, εκφόρτιση του πυκνωτή. Επομένως, ο πυκνωτής ορίζεται ως ένα σύστημα δύο γειτονικών αγωγών, οι οποίοι χωρίς να συνδέονται αγώγιμα, είναι δυνατόν να φορτίζονται ο ένας με θετικό φορτίο και ο άλλος με απολύτως ίσο φορτίο αρνητικό. Οι μονάδες

υπέρπυκνωτών έχουν χωρητικότητα ισχύος και ενέργειας χιλιάδες φορές μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών πυκνωτών.

Λόγω ότι ένας υπερπυκνωτής δεν υφίσταται την ίδια φθορά με τη μπαταρία μέσω της χημικής αντίδρασης, μπορεί να επιβιώσει εκατοντάδες χιλιάδες περισσότερους κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης. Από τεχνικής άποψη, είναι δυνατή η αντικατάσταση της μπαταρίας ενός κινητού τηλεφώνου με ένα υπερπυκνωτή. Η φόρτιση του τηλεφώνου θα πραγματοποιηθεί πολύ γρηγορότερα, ωστόσο δεν θα παραμείνει φορτισμένο για πολύ. Σε πρωτογενείς πηγές ενέργειας, όπως οι κινητήρες εσωτερικής καύσης, οι κυψέλες καυσίμου και οι μπαταρίες λειτουργούν επίσης ως μια συνεχής πηγή μικρής ισχύος, αλλά δεν μπορούν να χειριστούν αποτελεσματικά τις στιγμές αιχμής ή να ανακτήσουν την ενέργεια επειδή εκφορτίζονται και επαναφορτίζονται αργά. Οι υπερπυκνωτές παρέχουν γρήγορες εκρήξεις ενέργειας κατά τις απαιτήσεις αιχμής και στη συνέχεια αποθηκεύουν γρήγορα ενέργεια και καταγράφουν την υπερβολική ισχύ που αλλιώς χάνονται. Στο παράδειγμα ενός ηλεκτρικού αυτοκινήτου, ένας υπερπυκνωτής μπορεί να παρέχει την απαιτούμενη ισχύ για επιτάχυνση, ενώ μια μπαταρία παρέχει εύρος και επαναφορτίζει τον υπερπυκνωτή μεταξύ των εξάρσεων.

Η χρήση του γραφενίου στο κλάδο, ωστόσο, παρουσιάζει συναρπαστικές νέες δυνατότητες αποθήκευσης ενέργειας, με υψηλό ρυθμό φόρτισης και απόρριψης και ακόμη οικονομικό κόστος. Η βελτιωμένη απόδοση του παρέχει το γραφένιο σβήνει έτσι τη συμβατική γραμμή διάκρισης μεταξύ υπερ-πυκνωτών και μπαταριών[4-8].



Εικόνα 32. Χαρακτηριστικά μπαταρίας γραφενίου συγκριτικά με μια απλή μπαταρία ή έναν υπερπυκνωτή.

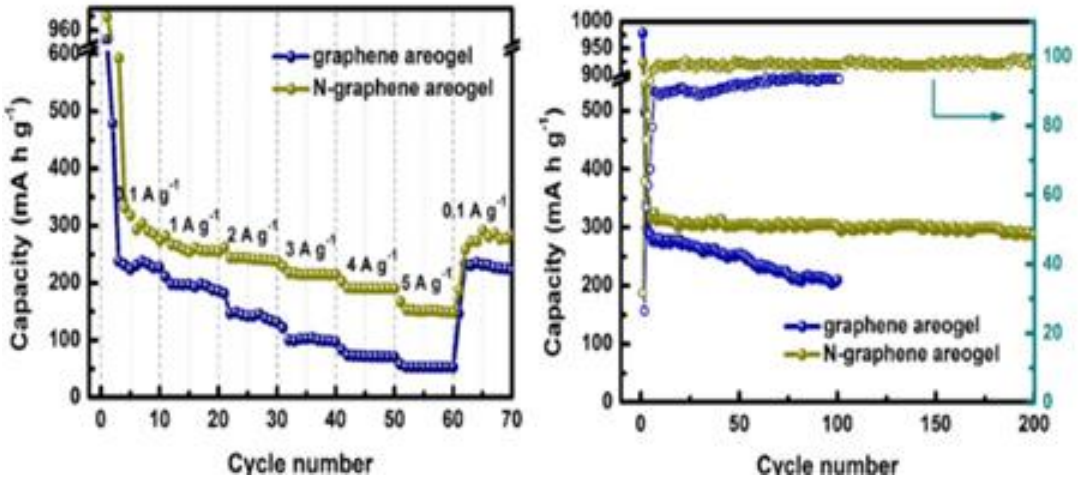
Πορώδεις δομές γραφενίου και μπαταρίες.

Ένας από τους πολλά υποσχόμενους κλάδους για την δυνατότητα εφαρμογής αυτών των γραφενικών υλικών είναι ο τομέας της ενέργειας. Τρισδιάστατα δίκτυα πορώδους που έχουν ως δομική τους μονάδα το γραφένιο, όπως τα αεροπηκτώματα γραφενίου, έχουν πρόσφατα προκαλέσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον στην ανάπτυξη συστημάτων αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας καθώς έχει αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενο ανάμεσα σε άλλες πορώδη δομές. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί απόρροια της μεγάλης ειδική επιφάνειας που παρουσιάζουν καθώς και της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, απαραίτητο χαρακτηριστικό για υψηλής απόδοσης ηλεκτρικές συσκευές[10].

Τα πορώδη ηλεκτρόδια μπορούν να ενισχύσουν εγγενώς την απόδοση των μπαταριών ιόντων Li και των υπερπυκνωτών που περιλαμβάνει όχι μόνο την ενεργειακή πυκνότητα αλλά και το ρυθμό αποφόρτισης καθώς παρέχουν μεγάλη επαφή μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη. Οι τρισδιάστατες πορώδεις δομές όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία αποτελούνται από ένα δίκτυο σχηματιζόμενο από δισδιάστατα φύλλα γραφενίου. Το μέγεθος των πόρων μπορεί να ποικίλει από μερικά νανόμετρα μέχρι πολλά μικρόμετρα[12]. Η ανάπτυξη νέων υβριδικών υλικών που βασίζονται σε τρισδιάστατες δομές γραφενίου έχουν προσελκύσει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των πολλαπλών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν[12]. Κύρια πρόκληση αποτελεί η

ενίσχυση της ενεργειακής πυκνότητας των υπερπυκνωτών βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο την συγκεκριμένη χωρητικότητα του υλικού, καθώς η ενεργειακή πυκνότητα είναι ανάλογη της συγκεκριμένης χωρητικότητας[13].

Ένας από τους καλύτερους τρόπους για την ενίσχυση της ηλεκτροχημικής απόδοσης των υλικών του γραφενίου είναι η ενίσχυση με διάφορες νανοδομές μεγάλης ειδική επιφάνειας ή την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου (doping) προκειμένου να αποφευχθεί η στοίβαξη των φύλλων. Ως ενισχυτικά μέσα περιλαμβάνονται κράματα ημιαγωγών, οξείδια του μετάλλου, σουλφίδια, ανθρακούχες ενώσεις και σύνθετα υλικά[11]. Ο Zhang και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν καθαρά αεροπηκτώματα γραφενίου και αεροπηκτώματα εμποτισμένα με άζωτο με σκοπό να τα μελετήσει ως ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων νατρίου. Συγκεκριμένα διερεύνησε τη συμπεριφορά των υλικών σε διάφορους ρυθμούς φόρτισης και αποφόρτισης, με ρυθμό που κυμάνθηκε από 0,1-5 A g^{-1} με σταθερό εύρος δυναμικού από 0,5-3V (Εικόνα 33). Τα ενισχυμένα με ιόντα νατρίου ηλεκτρόδια παρουσίασαν υψηλότερη ειδική χωρητικότητα απ' ότι τα καθαρά αεροπηκτώματα γραφενίου που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια καθώς επίσης και μεγαλύτερη σταθερότητα[15]. Επιπλέον ο Choi εισάγοντας πορώδη σωματίδια οξειδίου του κασσιτέρου μέσα στη τρισδιάστατη πορώδη γραφενική δομή αύξησε τη χωρητικότητα του υλικού στα 620 mA g^{-1} με 100 % απόδοση Coulomb, σε ρεύμα 50 mA g^{-1} για 200 κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης, καθιστώντας το υβρίδιο ελκυστικό υποψήφιο ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες ιόντων λιθίου[16].



Εικόνα 33. Προφίλ σταθερότητας για διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης/φόρτισης. Μετρήσεις σταθερότητας με σταθερό ρυθμό αποφόρτισης/φόρτισης 569 mAh g^{-1} σε εύρος δυναμικού 0.5-3V [16]

Βιβλιογραφία

[1] Keyser P. The purpose of the Parthian galvanic cells: A first-century AD electric battery used for analgesia. *Journal of Near Eastern Studies* 52: 81-98 (1993).

[2] Wells D.A. The Science of Common Things: A Familiar Explanation of the First Principles of Physical for Schools, Families, and Young Students. Published by Forgotten Books (2018).

[3] Linden D., Reddy T.B. Handbook of batteries. McGraw-Hill Professional; 3 ed (2001).

[4] Scrosati B. History of lithium batteries. *Journal of solid-state electrochemistry* 15: 1623-1630 (2011).

[5] Nishi Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J. Power Sources* 100: 101 (2001).

[6] Arora P., Zhang Z.J. Battery Separators. *Chem Rev* 104: 4419-4462 (2004).

[7] Miranda D., Costa C.M., Mendez S.L. Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations. *J Electroanalytical Chem* 739: 97-110 (2015).

[8] Brodd R.J. Batteries for sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Springer-Verlag New York (2013).

[9] Yang S. et al., Bottom-up Approach toward Single-Crystalline VO2-Graphene Ribbons as Cathodes for Ultrafast Lithium Storage. *Nano Letters* 13: 1596-1601 (2013).

[10] Chen, Z. et al. Three dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater* 10: 424-428 (2011).

[11] Yao X., Zhao Y. Three-Dimensional Porous Graphene Networks and Hybrids for Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors. *Chem* 2: 171-200 (2017).

[12] Xu Y., Shi G., Duan X. Self-Assembled Three-Dimensional Graphene Macrostructures: Synthesis and Applications in Supercapacitors. *Accounts of Chemical Research* 48: 1666-1675 (2015).

[13] Duraivel M. et al. Superficial One-pot Synthesis of Doped Graphene Oxide Electrode for High Power Density Supercapacitor. *New J Chem* 42: 11093-11101 (2018).

[14] Sahoo S., Tiwari S.K., Nayak G.C. Surface Engineering of Graphene. *Carbon Nanostructures*, Springer International Publishing (2019).

[15] Zhang J. et al., 3D free-standing nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel as anode material for sodium ion batteries with enhanced sodium storage. *Scientific Reports* 7 4886 (2017).

[16] Choi J.**,** Myung Y., Gu M.G., Kim S.K. Nanohybrid electrodes of porous hollow SnO2 and graphene aerogel for lithium ion battery anodes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 71: 345-350 (2019).

Κεφάλαιο 6ο

Πειραματικό Μέρος

Τα αντιδραστήρια καθώς και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν για την περάτωση της διατριβής αναγράφονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3. Αντιδραστήρια

Χημικά Αντιδραστήρια	Προμηθευτής	CAS Number
GO	Παρασκευάζεται από γραφίτη με τη μέθοδο Staudenmaier's [2]	-
H_2O	Νερό	-
1,6-Hexanediamine (HAD)	Acros Organics Inc.	124-09-4
Ethylenediamine (EDA)	Sigma Aldrich	177987-93-8
Triethylenetetramine (TETA)	Sigma-Aldrich	538-41-0
α,α'-Diamino-p-Xylene (PXDA)	Fluka Chemicals	106-42-3
1,4-Phenylene diamine (PPD)	Merck Millipore Schuchard	112-90-3
1,2-Phenylene diamine (OPD)	Sigma Aldrich	95-54-5
4,4-Diaminodiphenyl methane (MDA)	Chem.-Cruz	101-77-9
3,3-Diamine bezidine (DAB)	Fluoro Chem.	91-95-2
Ammonium hydroxide solution NH_3	Penta	1336-21-6
Epichlorhydrin	Alfa Aesar	7761-88-8
Thionyl chloride $SOCl_2$	Panreac	7719-09-7
Acetic Acid	Carlo Erba Reagent	64-19-7
Hydrogen peroxide	Penta	7722-84-1
Acetone	Central Chem	67-64-1

Ethanol (99%)	Acros Organincs Inc.	64175
Sulfuric Acid (97%)	Fluka.	ac150711000
Sodium Hydroxide	Sigma-Aldrich	1310-73-2
N,N Dimethylformamide DMF	Chembiotin	68-12-2
Sodium Sulfide	Acros Organics Inc.	1313-82-2
Carbon Fibers T700SC	FiberMax	-

Πίνακας 4. Εργαστηριακός εξοπλισμός

Εργαστηριακός εξοπλισμός	Εταιρεία
Sonication Bath	Emmi H 30, 45 kHz
Freeze-Drying	TelStar Cryodos
SEM/EDS	Zeiss EVO-MA10
FT- IR using ATR	FTS 3000 Excalibur Series Digilab
AFM	Nanoscope IIIa (Bruker)
TGA	• TA Instrument Q500 Thermo Gravimetric Analyzer • SETARAM 223 SETSYS Evolution 18 Analyzer
BET	Micromeritics Tristar.
XRD	D8 Advance Bruker
XPS	Phoibos 100
Raman	LabRam HR Evolution RM (Horiba-Scientific)
Bulk resistance	Multimeter using two Indium Tin Oxide (ITO) glass slides as electrodes
Compression Tests	Hounsfield H20K-W

6.1 Περιγραφή παρασκευής αεροπηκτωμάτων.

1. Παρασκευή αεροπηκτώματος GO.

Για την συγκεκριμένη παρασκευή, 12 mg GO προστέθηκαν σε διάλυμα 60μl NH_3 (25 %) σε 5 ml απεσταγμένου νερού. Η διασπορά αφέθηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Ύστερα, τοποθετήθηκε σε καλά σφραγισμένο δοχείο και παρέμεινε στο πυριαντήριο στους 95 ^oC για 3 ημέρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης το υδροπήκτωμα που σχηματίστηκε υπέστει λυοφιλοποίηση για 24 ώρες ώστε να δημιουργηθεί αεροπήκτωμα.

2. Παρασκευή αεροπηκτωμάτων GO με αμίνες

Χρησιμοποιήθηκαν 12 mg GO τα οποία προστέθηκαν σε διάλυμα 5 ml απεσταγμένου νερού με 60 μl NH_3 (25%). Το διάλυμα αφέθηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Στη συνέχεια προστέθηκαν 20 mg από την εκάστοτε αμίνη, και το διάλυμα παρέμεινε σε λουτρό υπερήχων για άλλα 10 λεπτά. Ύστερα τοποθετήθηκε σε καλά σφραγισμένο δοχείο και παρέμεινε στο πυριαντήριο στους 95 ^oC για 24 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης το υδροπήκτωμα υπέστη ξήρανση με τη μέθοδο της λυοφιλοποίησης για 24 ώρες.

Οι αρωματικές αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα παράγωγα ανιλίνης OPD, PPD, DAB, και MDA. Οι αλειφατικές αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η EDA, το HDA, η TETA και η PXDA.

6.2 Περιγραφή χημικών κατεργασιών ινών άνθρακα - Υβριδικά αεροπηκτώματα.

Πριν από κάθε χημική κατεργασία οι ίνες άνθρακα τοποθετούνται σε ακετόνη για 72 ώρες στους 60 ^{o}C. Στη συνέχεια οξειδώνονται με πυκνό H_2SO_4 (97 %) για 2 ώρες σε λουτρό υπερήχων στους 60 ^{o}C. Οι οξειδωμένες ίνες εκπλένονται αρκετές φορές μέχρι το pH του νερού να έχει την τιμή 7 και κατόπιν στεγνώνουν σε περιβάλλον κενού στους 80 ^{o}C.

1. **Κατεργασία ινών άνθρακα με αιθανικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου.**

Αιθανικό οξύ (99,8 %) 2 ml, 3 ml H_2O_2 (32%) και 200 μl H_2SO_4 (97 %) αναδεύτηκαν μαζί με τις οξειδωμένες ίνες άνθρακα σε κρύο λουτρό για μια ώρα. Στη συνέχεια οι ίνες εκπλύθηκαν με αιθανόλη και ξηράθηκαν υπό κενό.

2. **Κατεργασία ινών άνθρακα με χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ.**

Κατεργασμένες ίνες (2 mg) εισήχθησαν σε ένα διάλυμα που αποτελούνταν από 10 ml $CHCl_3$ και 100 mg χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ (75 %) και τοποθετήθηκαν υπο ανάδευση και ψύξη για μία μέρα. Έπειτα εκπλύθηκαν με $CHCl_3$ και ξηράθηκαν υπό κενό.

3. **Κατεργασία ινών άνθρακα με επιχλωρυδρίνη.**

Οι οξειδωμένες ίνες άνθρακα εμβαπτίστηκαν σε επιχλωρυδρίνη (99%) στους 95 ^{o}C ενώ σταδιακά προστέθηκε αιθανολικό διάλυμα NaOH (1,6 g : 15 ml). Το διάλυμα έμεινε υπό ανάδευση για 3 ώρες ενώ στη συνέχεια οι ίνες εκπλύθηκαν με ακετόνη και στέγνωσαν υπό κενό.

4. **Κατεργασία ινών άνθρακα με $SOCl_2$.**

Οι οξειδωμένες ίνες άνθρακα τοποθετήθηκαν σε $SOCl_2$, (98%) με DMF (10:1) στους 78 ^{o}C για 48 ώρες υπο ανάδευση. Στη συνέχεια εκπλύθηκαν με $CHCl_3$ και ξηράθηκαν υπό κενό. Μετά την κάθε κατεργασία όλες οι ίνες τοποθετήθηκαν σε υδατικό διάλυμα με 10 μl TETA (60 %) για 24 ώρες και 80 ^{o}C. Τέλος οι κατεργασμένες ίνες με προσδεδεμένες αμινομάδες στην επιφάνεια τους μεταφέρθηκαν σε αραιό υδατικό διάλυμα GO (20%) στους 95^{o}C για 24 ώρες. Επιπροσθέτως κατεργασμένες ίνες άνθρακα με προσδεδεμένα φύλλα GO ενσωματώθηκαν σε αεροπηκτώματα τα οποία παρασκευάστηκαν στο 7^{o} κεφάλαιο.

Από τις κατεργασμένες ίνες, 6 mg τοποθετήθηκαν σε 5 ml υδατικό διάλυμα με 12 mg GO και 60 μl NH_3 (25 %) που είχε ήδη τοποθετηθεί σε λουτρό υπερήχων. Στη συνέχεια προστέθηκαν 20 mg από μια αρωματική είτε από μια αλειφατική αμίνη. Ύστερα, το δείγμα μεταφέρθηκε σε καλά

σφραγισμένο δοχείο και παρέμεινε στο φούρνο στους 95 ^{o}C για 24 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης το ενισχυμένο με ίνες άνθρακα υδροπήκτωμα που σχηματίστηκε υπέστη ξήρανση με τη μέθοδο της λυοφιλοποίησης.

6.3 Περιγραφή παρασκευής υβριδικών αεροπηκτωμάτων με ιόντα θείου.

1. **Παρασκευή αεροπηκτωμάτων οξειδίου του γραφενίου με θειούχα.**
   Σε διάλυμα 5 ml απεσταγμένου νερού με 60 μl NH_3 (25%) προστέθηκαν 12 mg GO. Το διάλυμα αφέθηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Ύστερα, προστέθηκαν 50 mg Na_2S. Το αιώρημα παρέμεινε στο πυριαντήριο στους παρακάτω χρόνους και θερμοκρασίες:
   - 3 ώρες στους 80 ^{o}C
   - 24 ώρες στους 80 ^{o}C
   - 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου

   Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε λυοφιλοποίηση του δείγματος.

2. **Παρασκευή αεροπηκτωμάτων GO με θειούχα σε ουδέτερο pH.**

Διάλυμα 5 ml απεσταγμένου νερού με 60 μl NH_3 (25 %) προστέθηκαν 12 mg GO παρέμεινε σε λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πλύσεις και το GO διασπάρθηκε ξανά σε 5 ml απεσταγμένου νερού. Ύστερα, προστέθηκαν 50 mg Na_2S και το αεροπήκτωμα προστέθηκε στο φούρνο για 3 ώρες στους 80 ^{o}C.

3. **Παρασκευή αεροπηκτωμάτων GO με θειούχα και τροποποιημένες με επιχλωρυδρίνη ίνες άνθρακα.**

Διάλυμα 5 ml απεσταγμένου νερού με 60 μl NH_3 και 12 mg GO παρέμεινε σε λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πλύσεις και το GO διασπάρθηκε ξανά σε 5 ml απεσταγμένου νερού. Ύστερα, προστέθηκαν 6 mg χημικά τροποιημένων με επιχλωρυδρίνη ινών άνθρακα και 50 mg Na_2S. Τα αιωρήματα αντιδρά στο πυριαντήριο για τους παρακάτω χρόνους:

- 3 ώρες στους 80 ^{o}C
- 24 ώρες στους 80 ^{o}C

Στη συνέχεια έγινε λυοφιλοποίηση του δείγματος.

Οι συνθήκες λειτουργίας του λυοφιλοποιητή ήταν σταθερές για όλα τα δείγματα. Συγκεκριμένα, η λυοφιλοποίηση έγινε σε θερμοκρασία -50 ^{o}C και πίεση 0.035 mbar.

6.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων : Αναλυτικές τεχνικές και αρχές λειτουργίας.

Για την πλήρη μελέτη και το χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων που συντέθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρονται παρακάτω. Παράλληλα δίνονται πληροφορίες των οργάνων καθώς επίσης και η αρχή λειτουργίας τους.

6.4.1 Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDX)

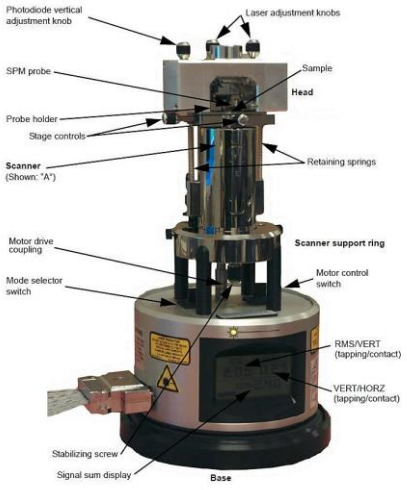
Η μορφολογική μελέτη και οι μετρήσεις φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ των δειγμάτων έγινε μέσω μικροσκοπίας σάρωσης (SEM/EDX) Zeiss EVO-MA10, το οποίο είναι εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή INCAx-act Drift της τάξης των 129 eV το οποίο λαμβάνει το φάσμα από την διεργασία του δείγματος από τη δέσμη ηλεκτρονίων, στα 20 kV με δυναμικό επιτάχυνσης 5 kV. Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στην αρχή που αναφέρει πως, κάθε στοιχείο έχει μια μοναδική ατομική δομή που του αποφέρει ένα μοναδικό σύνολο κορυφών ακτίνων Χ στα φάσματα. Για την εκπομπή ακτίνων-Χ από το δείγμα, δέσμη φορτισμένων σωματιδίων υψηλής ενέργειας εστιάζεται στο δείγμα. Η προσπίπτουσα δέσμη διεγείρει ένα e^- με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας οπής, την οποία καλύπτει ένα e^- υψηλότερης ενεργειακής στάθμης. Η διαφορά αυτή των ενεργειών μπορεί να απελευθερωθεί με την μορφή ακτίνων-Χ, ενέργειας χαρακτηριστικής μεταξύ των ηλεκτρονιακών σταθμών και της ατομικής δομής του στοιχείου από το οποίο εκπέμπονται.



Εικόνα 34. SEM (Zeiss Evo MA 10) εξοπλισμένο με EDX αναλυτή που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις των δειγμάτων.

6.4.2 Τεχνική Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η μελέτη της επιφάνειας των ινών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM) με τη χρήση μικροσκοπίου εξοπλισμένο με ελεγκτή τύπου III_A και σαρωτή δισδιάστατης κίνησης με ικανότητα κάλυψης 15μm x 15μm. Η σάρωση της ακίδας έγινε σε non-contact mode. Το AFM στηρίζεται σε μια τεχνική σάρωσης για να παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών πολύ υψηλής ανάλυσης. Μετρά πολύ μικρές δυνάμεις (<1 nN) μεταξύ της επιφάνειας της ακίδας του AFM που βρίσκεται τοποθετημένη σε ένα εύκαμπτο βραχίονα (cantilever) και της μελετώμενης επιφάνειας δείγματος. Καθώς η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει, ο μοχλοβραχίονας αυτός αποκλίνει. Η σχετική κίνηση του δείγματος ως προς την ακίδα, στο επίπεδο xy αλλά και στον κατακόρυφο άξονα, ελέγχεται μέσω ενός σαρωτή πιεζοκρυστάλλου. Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια δέσμη λέιζερ η οποία ανακλάται σε αμβλεία γωνία από το άκρο του μοχλοβραχίονα που ταλαντώνεται. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μας δίνει την ανάλυση της επιφάνειας σε όρη και κοιλάδες που περιέχει αυτή. Μας δίνει δηλαδή τη μορφολογία της επιφάνειας. Το AFM μπορεί να εργαστεί με την ακίδα σε επαφή με το δείγμα (contact mode), είτε με την ακίδα να χτυπά ελαφρά την επιφάνεια (tapping mode). Τότε καταγράφονται οι μεταβολές που παρατηρούνται ως προς τη σκληρότητα της επιφάνειας ή ως προς την τάση προσκόλλησης της ακίδας στην επιφάνεια. Με τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, πετυχαίνουμε διακριτική ικανότητα επί της επιφανείας από Angstroms μέχρι μερικά μικρά του μέτρου.



Εικόνα 35. Διάταξης AFM.

6.4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (FT-IR/ATR).

Οι μετρήσεις υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν με Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR) σε μοντέλο IRTracer-100 της SHIMADZU. Τα φάσματα ήταν ο μέσος όρος 40 σαρώσεων στην περιοχή συχνοτήτων 4000-500 cm^{-1}. Η φασματοσκοπία υπερύθρου ονομάζεται και δονητική φασματοσκοπία καθώς η ακτινοβολία στη συγκεκριμένη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος έχει τη δυνατότητα να διεγείρει τα μόρια σε υψηλότερες ενεργειακές δονητικές καταστάσεις. Η συχνότητα δόνησης ενός διατομικού μορίου είναι ανάλογη της ρίζας του λόγου της ισχύος του δεσμού των δύο ατόμων προς την ανοιγμένη μάζα του συστήματος, ισχύει δηλαδή ο νόμος του Hooke. Έτσι η δονητική φασματοσκοπία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων που αποτελούν μέρος των μορίων καθώς όλες οι ομάδες (δεσμοί) απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας. Μετατόπιση μάλιστα αυτών των κορυφών από τη συνήθη θέση τους μπορεί να προσφέρει επιπλέον σημαντικές πληροφορίες για το περιβάλλον και τη χημεία των δύο ατόμων που μετέχουν στον προς μελέτη δονούμενο δεσμό. Η μέθοδος ATR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης δηλ. στην ανάκλαση που υφίσταται δέσμη φωτός όταν από οπτικώς πυκνότερο μέσο προσπίπτει σε οπτικώς αραιότερο υπο συγκεκριμένη γωνία (κρίσιμη).



Εικόνα 36. Φασματόμετρο FT-IR (IRT-Tracer 100 Shimadzu). Διακρίνεται το εξάρτημα ATR που χρησιμοποιήθηκε για τη καταγραφή των φασμάτων.

6.4.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS).

Οι μετρήσεις XPS, Phoibos 100-DLD, διεξήχθησαν με τη χρήση ενός ημισφαιρικού αναλυτή ενέργειας ηλεκτρονίων. Η μη μονοχρωματική γραμμή Mg K_a στα hv =1253.6 eV και η ενέργεια διέλευσης του αναλυτή στα 10 eV χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις XPS. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος Specs Lab Prodigy, εφαρμόζοντας Gauss Lorentz Sum Peak Function. Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιείται για την χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός στερεού. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS) είναι μη καταστρεπτική τεχνική και χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες-Χ συγκεκριμένης ενέργειας (XPS). Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ (ενέργειας hv) που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά από διακριτές ταινίες που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου. Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση: $E_k=hvE_b+\Delta\Phi$ όπου $h=6.62x10^{-23}$ Js η σταθερά του Planck, ΔΦ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_b η ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron). Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες Χ κατάλληλης ενέργειας, το υλικό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της E_k αυτών (δηλ. το πλήθος των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας) δίνει πληροφορίες για το νανοδομημένο στερεό. Η χημική σύσταση της επιφάνειας προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών στο φάσμα XPS.

6.4.5 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση περιθλασίμετρου D8 της Bruker με ακτινοβόληση στη γραμμή του χαλκού Cu K_a (λ=1.5418 Å). Η περιοχή σάρωσης 2θ ήταν από 10^o – 70^o με βήμα σάρωσης 0.02^o. Η τάση και το ρεύμα στον σωλήνα ακτίνων-Χ ορίστηκαν στα 40 kV και 40 mA αντίστοιχα. Τα δείγματα, τοποθετήθηκαν σε συγκεκριμένους δειγματοφορείς από χαλαζία. Η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) είναι μια μη καταστρεπτική

αναλυτική τεχνική, η οποία αποκαλύπτει πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφική δομή των υλικών, όπως ο βαθμός κρυστάλλωσης, η κατανομή του προσανατολισμού των κόκκων και ειδικότερα η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Στην εικόνα 37 παρουσιάζεται το περιθλασίμετρο Bruker D8 του Πανεπιστημίου Πατρών, στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις των δειγμάτων της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 37. Περιθλασίμετρο XRD της Bruker.

6.4.6 Φασματοσκοπία Raman.

Φάσματα Raman (LabRam HR Evolution RM (Horiba-Scientific)) λήφθηκαν με τη χρήση μιας διόδου laser στα 532 nm με ισχύη 1.082 mV. Όλες οι παράμετροι Raman ελέγχθηκαν προσεκτικά προκειμένου να αποφευχθούν αλλαγές στα γραφενικά υλικά λόγω της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται τοπικά κατά την ακτινοβόληση του laser. Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, κατά την οποία όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται, (σε διευθύνσεις, γενικά, διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι απαραίτητα), περιέχει νέες φασματικές περιοχές, (σε συχνότητες, δηλαδή, διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας).

6.4.7 Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA/DTA**).**

Μετρήσεις θερμοβαρυτικής ανάλυσης έγιναν σε όργανα SETARAM 223 SETSYS Evolution 18 (TGA/DTA) σε καψίδια Al_2O_3 (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος») και όργανο θερμοβαρυτικής ανάλυσης

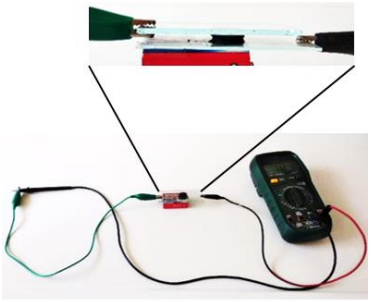
Instrument Q500 Thermo Gravimetric Analyzer TGA (Πανεπιστήμιο Πατρών). Τα θερμογραφήματα λήφθηκαν σε περιβάλλον αέρα (16 ml/min) με ρυθμό θέρμανσης 10 ^{o}C min^{-1} μέχρι τους 1100 ^{o}C και 900 ^{o}C. Κατά την θερμοβαρυτική ανάλυσης μεταβάλλεται η μάζα κατά το θερμικό μετασχηματισμό, δηλαδή υπολογίζεται η μεταβολή του βάρους κατά τη αύξηση της θερμοκρασίας, σε περιπτώσεις οξείδωσης, διάσπασης κ.τ.λ.



Εικόνα 38. Όργανο θερμοβαρυτικής ανάλυσης TGA Q500.

6.4.8 Ηλεκτρικές και Μηχανικές μετρήσεις.

Η αντίσταση των δειγμάτων μετρήθηκε με πολύμετρο χρησιμοποιώντας δυο γυάλινες πλάκες οξειδίου του ινδίου κασσιτέρου (ITO) ως ηλεκτρόδια που κάλυπταν την πάνω και την κάτω επιφάνεια του δείγματος (Εικόνα 39) .

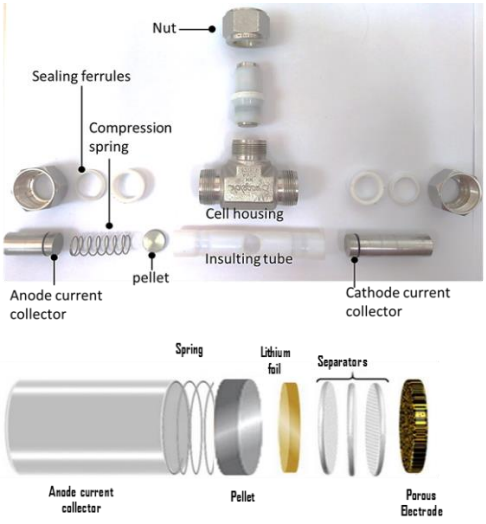


Εικόνα 39. Διάταξη με πολύμετρο και πλάκες ITO για την καταγραφή της αντίστασης των δειγμάτων όπως πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο.

Οι μηχανικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν μέσω της μηχανής θλίψης Hounsfield H20K-W με ρυθμό κίνηση των αρπάγων 1.5 mm min^{-1}.

6.4.9 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός.

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων ενισχυμένων με ίνες, εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας εργαστηριακή μοναδιαία κυψελίδα μπαταρίας (t-cell της εταιρίας Swagelok). Τα σύνθετα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter, C) και ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference, R), χρησιμοποιήθηκε μεταλλικό φύλλο Li. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα διάλυμα 1M $LiPF_6$ (εξαφθοροφωσφορικό λίθιο) σε μίγμα διαλυτών EC (ανθρακικός αιθυλεστέρας) και DMC (ανθρακικός διμεθυλεστέρας) με μοριακή αναλογία 1:1. Τέλος, μεταξύ της ανόδου και της καθόδου τοποθετήθηκε εμπορικός πολυμερικός διαχωριστής και συγκεκριμένα μικροπορώδης μεμβράνη που αποτελείται από τρία στρώματα PP/PE/PP (Celgard H2013), η οποία προηγουμένως είχε εμποτιστεί στον ηλεκτρολύτη. Η συναρμολόγηση του κελιού πραγματοποιήθηκε μέσα σε ατμόσφαιρα αργού (glove-box MBRAUN), προκειμένου να μην αντιδράσει το μεταλλικό λίθιο και ο ηλεκτρολύτης με το οξυγόνο και την υγρασία της ατμόσφαιρας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικά (το εφαρμοζόμενο ρεύμα και το μετρούμενο δυναμικό καταγράφονται ως συνάρτηση του χρόνου) με τη χρήση του battery tester BaSyTec CTS Lab στους 25 ^oC, σε εύρος δυναμικού 0.01-3.0 V (vs. Li/Li^+) και με διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης/ αποφόρτισης.



Εικόνα 40. Εργαστηριακή μοναδιαία κυψελίδα μπαταρίας της εταιρίας Swagelok (πάνω). Διάταξη ηλεκτροδίων στο εσωτερικό του κελιού (κάτω).

6.5 Επισκόπηση αποτελεσμάτων.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως αντικείμενο την παρασκευή και την μελέτη υβριδικών τρισδιάστατων δομών, που προκύπτουν από παράγωγα γραφενίου με άλλες δομές με στόχο την εφαρμογή τους σε ενεργειακές διατάξεις.

Αρχικά, μελετήθηκαν οι συνθήκες παρασκευής και οι ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων γραφενίου τα οποία σχηματίζονται όταν φύλλα GO διεσπαρμένα σε μια υδατική φάση κατά την διαδικασία της μερικής αναγωγής τους, συνενώνονται μεταξύ τους με κατάλληλα οργανικά μόρια γέφυρες, που παράλληλα εμποδίζουν τα γραφενικά φύλλα να συμπυκνωθούν όπως στον γραφίτη, σχηματίζοντας σταθερές τρισδιάστατες δομές[1].

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν μια σειρά από αλειφατικές και αρωματικές διαμίνες ως προς την ικανότητα τους να ανάγουν το GO καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε σύγκριση των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα τελικά προϊόντα. Οι διαδικασία παρασκευής και τα αποτελέσματα όλων των μεθόδων χαρακτηρισμού των αεροπηκτωμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 7.

Στη συνέχεια, αφού επιλέχθηκαν οι καλύτερες συνθήκες από παραπάνω, για την παρασκευή υβριδικών τρισδιάστατων δομών, ως μέσω ενίσχυσης των αεροπηκτωμάτων χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα. Λόγω της αδρανούς επιφάνειας των ινών, πριν την ενσωμάτωση τους στο αεροπήκτωμα προηγήθηκε χημική τροποποίηση της επιφάνειας τους. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε μια σειρά από χημικές κατεργασίες προκειμένου να επιλεχθεί η καλύτερη τροποποίηση των ινών και να επιτευχθεί η χημική πρόσδεση των γραφενικών φύλλων στην επιφάνεια τους. Στο 9ο κεφάλαιο παρουσιάζονται επίσης και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την σύγκριση αεροπηκτωμάτων με αλειφατική αμίνη, με και χωρίς τροποποιημένες ίνες άνθρακα και αεροπηκτωμάτων που παρασκευάστηκα με αρωματική αμίνη, με και χωρίς τροποποιημένες ίνες άνθρακα.

Τέλος αεροπηκτώματα εμποτισμένα με θειούχα, με και χωρίς τροποποιημένες ίνες άνθρακα μελετήθηκαν ως ηλεκτρόδια για μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η μελέτη της διαδικασία παρασκευής και ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων παρατείθονται στο 10ο κεφάλαιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Κεφάλαιο 7ο

Αεροπηκτώματα οξειδίου του γραφενίου με αμίνες.

7.1 Εισαγωγή

Αρχικά παρατίθενται η διαδικασία της παρασκευής και ο χαρακτηρισμός των αεροπηκτωμάτων γραφενίου ($rGO_{AEROGEL}$ ή GA) όπως παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση αμινών. Για την παρασκευή, ως πρώτη ύλη, χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του γραφενίου ενώ ως μέσω αναγωγής μια διαμίνη. Συγκεκριμένα μελετήθηκε μια σειρά από αλειφατικές και αρωματικές διαμίνες ως προς την ικανότητα τους να ανάγουν αποτελεσματικά το οξείδιο του γραφενίου αλλά και να σχηματίζουν σταθερά υδροπηκτώματα (hydrogels) και στη συνέχεια αεροπηκτώματα, δρώντας ως παράγοντες πήξης (gelators).

Τα υβριδικά προϊόντα που προέκυψαν αλλά και τα αρχικά και τα ενδιάμεσα προϊόντα, για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκαν ως προς τη δομή και τη μορφολογία τους με φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές τεχνικές όπως φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR) και Raman, φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία (XPS) και ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM. Επιπλέον μελετήθηκαν και οι μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες τους.

7.2 Παρασκευή αεροπηκτωμάτων.

Το GO που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε στο εργαστήριο σύμφωνα με τη μέθοδο Staudenmaier[2] μέσω οξείδωσης γραφίτη με ισχυρά οξέα, και διασπάρθηκε σε αλκαλικό διάλυμα με κατεργασία με υπερήχους. Το τελικό διάλυμα που δημιουργήθηκε είχε συγκέντρωση 3 g L^{-1}.

1. Παρασκευή αεροπηκτωμάτων GO.

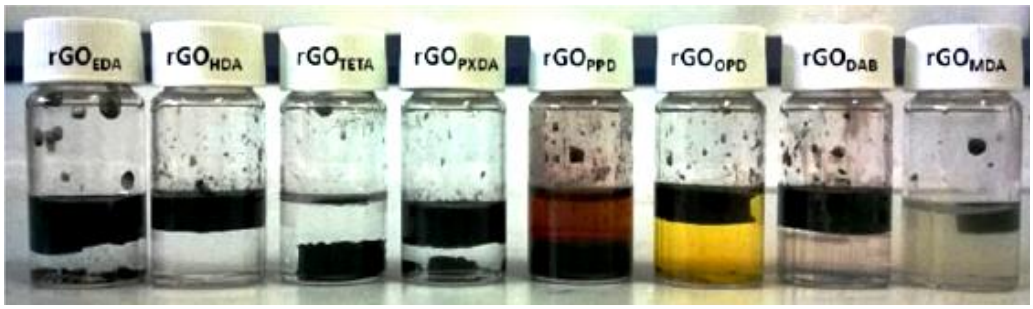
Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε αιώρημα GO σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα. Το αιώρημα θερμάνθηκε υδροθερμικά δηλαδή σε θερμοκρασία 95 ^oC[3,4]. Μετά το σχηματισμό του υδροπηκτώματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 41, γίνεται η αφαίρεση του νερού από τους πόρους του δείγματος με λυοφιλοποίηση σχηματίζοντας το GA. Το GA μια αρκετά ευαίσθητη δομή, χωρίς σταθερότητα με αποτέλεσμα να καταρρέει δομικά μετά την διαδικασία της λυοφιλοποίησης.

2. Παρασκευή αεροπηκτωμάτων GO με αμίνες.

Με τη χρήση αμινών ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως παραπάνω με τη διαφορά ότι πριν την υδροθερμική κατεργασία προστίθεται στη διασπορά GO, ποσότητα της διαμίνης και η υδροθερμική κατεργασία διαρκεί 24 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης αφού το δείγμα έχει σχηματίσει υδροπήκτωμα, πραγματοποιήθηκαν πλύσεις προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια αμίνης που δεν αντέδρασε.

Η πυκνότητα των τελικών αεροπηκτωμάτων κυμάνθηκε μεταξύ 12 και 22 mg cm^{-3}, εκτός του αεροπηκτώματος που παρασκευάστηκε με την διαμίνη MDA που ήταν σχεδόν 3 φορές μεγαλύτερη.

Όλες οι διαμίνες, οπτικά, επέφεραν παρόμοια αεροπηκτώματα καθώς είχαν σχεδόν τον ίδιο όγκο με το δοχείο, με μόνη εξαίρεση τη διαμίνη MDA. Υδροπηκτώματα με MDA υπέστησαν υπερβολική συρρίκνωση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.



Εικόνα 41. Υδροπηκτώματα γραφενίου όπως παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση όλων των αμινών[32].

7.3 Χαρακτηρισμός - Αποτελέσματα.

Ενώ το γραφένιο είναι υδρόφοβο, το GO φέρει υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες που συνεισφέρουν σημαντικά στην παρασκευή δειγμάτων σε υδατικό περιβάλλον.

Η αυτο-οργάνωση των φύλλων GO αποτελεί την πιο αποτελεσματική μέθοδο για το σχεδιασμό τρισδιάστατων γραφενικών δομών. Στη πραγματικότητα σ' ένα σταθερό αιώρημα GO τα φύλλα είναι καλά διασκορπισμένα εξαιτίας της ηλεκτροστατικής απώθησης που υπάρχει λόγω των λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια τους και των δυνάμεων Van der Waals. Η ζελατινοποίηση ενός αιωρήματος ξεκινά όταν χαθεί η ισορροπία μεταξύ αυτών των δυνάμεων οδηγώντας στην διασύνδεση των φύλλων η οποία μετά την ξήρανση επιφέρει μια τρισδιάστατη δομή[5].

Παρ' όλα αυτά η δημιουργία μιας σταθερής τρισδιάστατης δομής περιορίζεται από διάφορες παραμέτρους όπως τις διάφορες υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις, παραδείγματος χάρη δυνάμεις Van der Waals, αλληλεπιδράσεις *π-π* στοίβαξης, οι οποίες επιβεβαιώνονται λόγω μικρότερης απόστασης μεταξύ των στρώσεων υδρογέλης (3,74Å) σε σύγκριση με του GO (6,9Å), δεσμούς υδρογόνου, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φύλλων[6].

Το GO μπορεί να εμφανίζει σταθερή διασπορά σε υδατικό περιβάλλον ωστόσο σε ένα όξινο περιβάλλον γίνεται ασταθές. Συγκεκριμένα ο Zhao αναφέρει ότι όσο μειώνεται η τιμή του pH, η ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των φύλλων εξασθενεί, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την δύναμη συγκόλλησης των φύλλων[7]. Ο Bi αναφέρει ότι σε pH=10 δημιουργούνται επίπεδες επιφάνειες, πυκνές εσωτερικές δομές και το δείγμα εμφανίζει καλή αγωγιμότητα, και καλή συμπεριφορά σε μηχανικές δοκιμές[8].

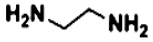
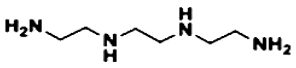
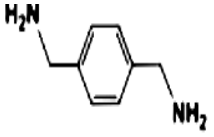
Πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την μορφολογία και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος είναι η συγκέντρωση του GO στο αιώρημα. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις απο 0.075 έως 30 g L^{-1} ωστόσο τα αποτελέσματα αποδεικνύουν πως η χαμηλή συγκέντρωση και η υψηλή μηχανική αντοχή δεν μπορούν να επιτευχθούν ταυτόχρονα[9].

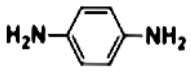
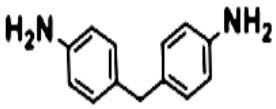
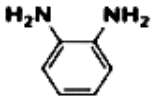
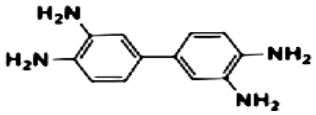
Προκειμένου λοιπόν να παρασκευαστούν σταθερές τρισδιάστατες δομές οι οποίες δεν θα καταρρέουν κατά την διαδικασία της παρασκευής, λόγω επιφανειακών τάσεων που αναπτύσσονται με την αφαίρεση του νερού από τους πόρους των αεροπηκτωμάτων κατά την διαδικασία της ξήρανσης εισάγονται παράγοντες διασύνδεσης οι οποίοι σε μεγάλο βαθμό συνεισφέρουν στην ζελατινοποίηση. Ως σταυροδεσμοί εκτός από οργανικές αμίνες άλλοι αναγωγικοί παράγοντες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι τα παράγωγα θείου, η βιταμίνη C, το ασκορβικό νάτριο κ.α.[10,11].

Στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή ως μέθοδος παρασκευής των αεροπηκτωμάτων προτιμήθηκε η υδροθερμική μέθοδος σύμφωνα με την οποία το GO διασπείρεται σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα μιας διαμίνης με τη βοήθεια υπερήχων και στη συνέχεια η συνένωση των γραφενικών φύλλων σε μια τρισδιάστατη σταθερή δομή υδροπηκτώματος γίνεται με θέρμανση μέσω της επίδρασης των διαμινών στις οξυγονούχες ομάδες των γραφενικών φύλλων. Έπειτα, μέσω λυοφιλοποίησης απομακρύνεται το νερό που έχει εγκλωβιστεί στο εσωτερικό του υδροπηκτώματος και σχηματίζεται το αεροπήκτωμα γραφενίου.

Οι διαμίνες που επιλέχθησαν για την διεξαγωγή της διατριβής κατηγοριοποιούνται σε δυο κατηγορίες, τις αλειφατικές και τις αρωματικές (Πίνακας 5). Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τις ευέλικτες αιθυλενοδιαμίνη (EDA), 1,6-διαμινοεξάνιο (HDA), την τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA) και μία ημι-εύκαμπτη διαμίνη την παρα-ξυλενοδιαμίνη (PXDA). Η δεύτερη ομάδα αμινών περιλαμβάνει άκαμπτα παράγωγα ανιλίνης όπως η ορθο-φαινυλενοδιαμίνη (OPD), η παρα-φαινυλενοδιαμίνη (PPD), η 3,3-διαμινοβενζιδίνη (DAB), και μια ημι-εύκαμπτη την 4,4'-μεθυλενοδιανιλίνη (MDA). Οι αλειφατικές διαμίνες ταξινομούνται ως ισχυρές βάσεις και ισχυρά πυρηνόφιλα, τα οποία είναι υδατοδιαλυτά. Από την άλλη πλευρά, οι αρωματικές διαμίνες είναι ασθενείς βάσεις και ελαφρά διαλυτές στο νερό. Από τις αμίνες που δοκιμάστηκαν μόνον η EDA[12] και η PPD[13] έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων γραφενίου. Συγκεκριμένα ο Ranjbar[14] αναφέρει ότι χρησιμοποίησε την PPD προκειμένου να αποφύγει την *π-π* στοίβαξη ώστε να αποκτήσει αεροπηκτώματα με μεγαλύτερη επιφάνεια και κατ' επέκταση καλύτερη απόδοση του προϊόντος σε ηλεκτροχημικά πειράματα που πραγματοποίησε. Ο Tang[4] τονίζει ότι η PPD μπορεί εύκολα να προσκολληθεί στα φύλλα GO μέσω πυρηνόφιλης αντίδρασης υποκατάστασης μεταξύ των εποξυ ομάδων των φύλλων και των αμινομάδων. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζει και ο Zhao[15] χρησιμοποιώντας την πυρρόλη και ο Hu[16] με την EDA.

Πίνακας 5. Διαμίνες που χρησιμοποιήθηκαν, τιμές pKa της αμινομάδας και η διαλυτότητα τους σε νερό[32].

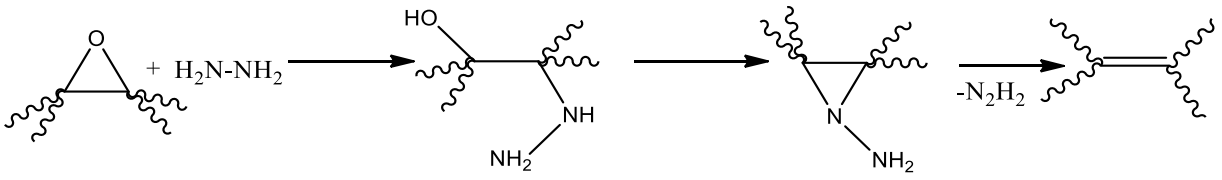
Αλειφατικές Αμίνες		pKa_1	Διαλυτότητα σε νερό*
HAD		11,9	800 g L^{-1}
EDA		10,7	miscible
TETA		9,9	100 g L^{-1}
PXDA		9,2	miscible
Αρωματικές Αμίνες			

PPD		6,2	40 g L^{-1}
MDA		4,8	1 g L^{-1}
OPD		4,7	< 1 g L^{-1}
DAB		3,6	< 1 g L^{-1}

*Τιμές που αναφέρονται στα φύλλα δεδομένων (data sheets) των προμηθευτών.

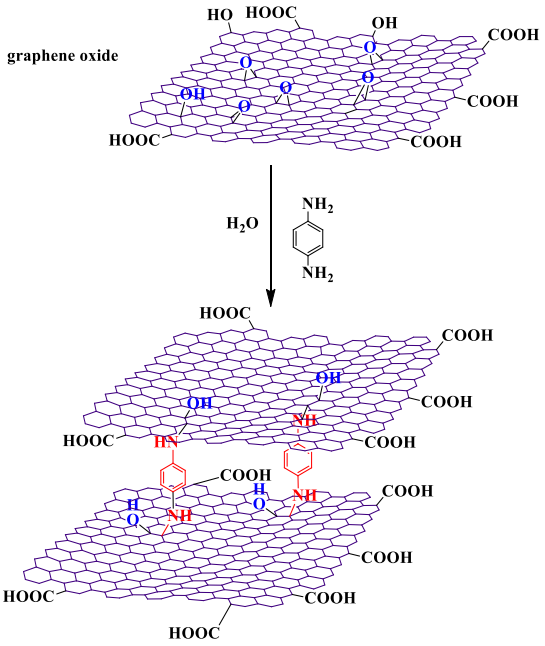
Η εισαγωγή των διαμινών ως υποκινητές της ζελατινοποίησης φέρει ως πλεονέκτημα την χρήσης ενός και μοναδικού αντιδραστηρίου τόσο ως σταυροδεσμό μεταξύ των φύλλων γραφενίου του οξειδίου του γραφενίου αλλά και ως αναγωγικό παράγοντα[12,13,17].

Συνεπώς η πυρηνόφιλη προσβολή διαμινών στις επόξυ ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του GO φέρει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση του γραφενίου με αμίνες, που εν μέρει ακολουθείται από μια δεύτερη πυρηνόφιλη επίθεση, σχηματίζοντας έναν δακτύλιο αζιριδίνης και κατ' επέκταση την απομάκρυνση των υδροξειδίων (OH) με την μορφή νερού. Τελικά η κατάργηση του δακτυλίου αζιριδίνης αφήνει πίσω εάν διπλό δεσμό σύμφωνα με τον μηχανισμό που προτείνεται από τον Stankovich, για την αναγωγή του GO με υδραζίνη[18].



Εικόνα 42. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αναγωγής σύμφωνα με τον Stankovich[17].

Η επιτυχία της τροποποίησης αποδεικνύεται από το τελικό προϊόν. Η αναγωγή επιτεύχθηκε συνοδευόμενη από την αυξημένη αγωγιμότητα και δραστική μείωση των οξυγονούχων ομάδων στο τελικό προϊόν (Πίνακας 6, σελ. 128). Η πρώτη αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ των αλειφατικών και αρωματικών διαμινών φάνηκε αμέσως μετά την προσθήκη τους στο διάλυμα GO. Η προσθήκη των αλειφατικών διαμινών είχε ως αποτέλεσμα την άμεση συσσωμάτωση των φύλλων GO. Αφετέρου, παράγωγα ανιλίνης διασκορπίστηκαν βραδέως στο υδατικό διάλυμα σχηματίζοντας μονόλιθους πολύ αργότερα κάτω από υδροθερμικές συνθήκες.



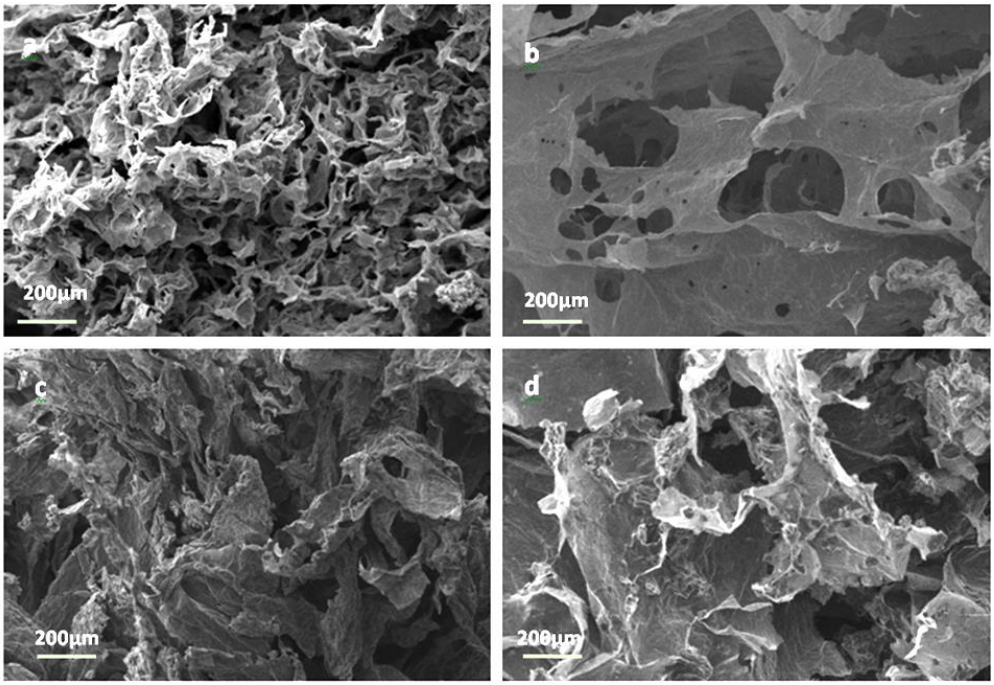
Εικόνα 43. Η βασική δομή ενός αεροπηκτώματος όπως σχηματίζεται απο το συνδυασμό GO και της διαμίνης.

Κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας, οι διαμίνες λειτουργούν ως σταυροδεσμοί που οδηγούν στη συσσωμάτωση φύλλων rGO και κατ' επέκταση σε καλά διαμορφωμένα μαύρα μονολιθικά υδροπηκτώματα. Η άμεση συσσωμάτωση των φύλλων GO μέσω της αντίδρασης επόξυ ομάδων με αλειφατικές διαμίνες, πριν από την αναγωγή οδήγησε στο σχηματισμό καλά διαμορφωμένων πηκτώματα και αεροπηκτώματα που διατηρούν τις διαστάσεις του καλουπιού όπως φαίνεται Στην Εικόνα 44, με δείγματα που μπορούν να διατηρήσουν το εξαγωνικό σχήμα του δοχείου στο οποίο παρασκευάστηκαν.



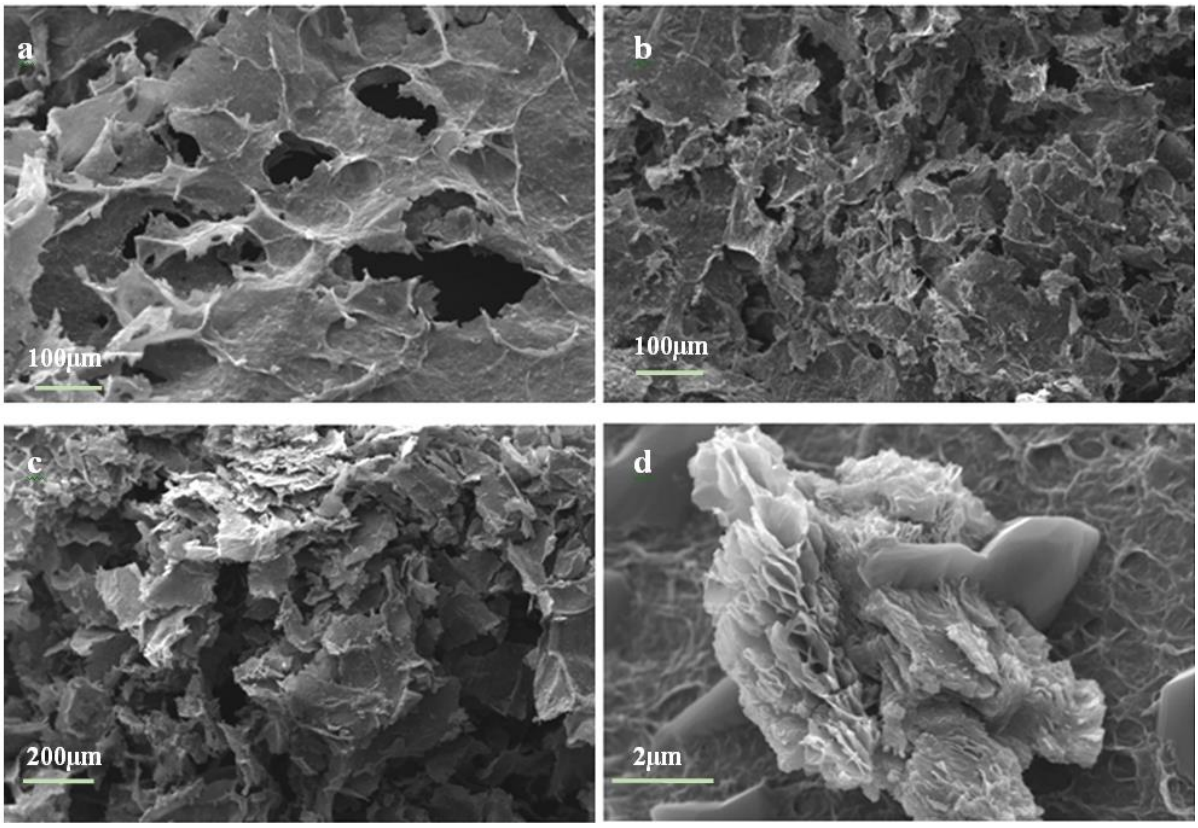
Εικόνα 44. Αεροπήκτωμα γραφενίου με εξαγωνικό σχήμα.

Η μικροδομή των τελικών αεροπηκτωμάτων με αλειφατικές διαμίνες αποτελείται από πόρους με διάμετρο μεταξύ 20 και 40 μm όπως συμπεραίνεται από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης **(**SEM).



Εικόνα 45. Εικόνες SEM αεροπηκτωμάτων γραφενίου a) rGO_{TETA} b) rGO_{HDA} c) rGO_{EDA} d) rGO_{PXD}[30].

Ομοίως, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με αρωματικές διαμίνες είχαν υποστεί μερικώς αναγωγή και τροποποίηση, οδηγώντας σε πορώδες 3D αεροπηκτώματα όπως φαίνεται στην Εικόνα 46. Πιο συγκεκριμένα τα μεγέθη των πόρων κυμαίνονται από περίπου 50 έως 200 μm στα αεροπηκτώματα $rGO_{PPD,}$ rGO_{OPD}, rGO_{DAB} αεροπηκτώματα, ενώ το rGO_{MDA} φαίνεται να είναι περισσότερο συμπαγές χωρίς ορατούς πόρους. Λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητας του MDA και DAB στο νερό, στα τελευταία δύο αεροπηκτώματα παρουσιάστηκαν κρύσταλλοι των διαμινών.

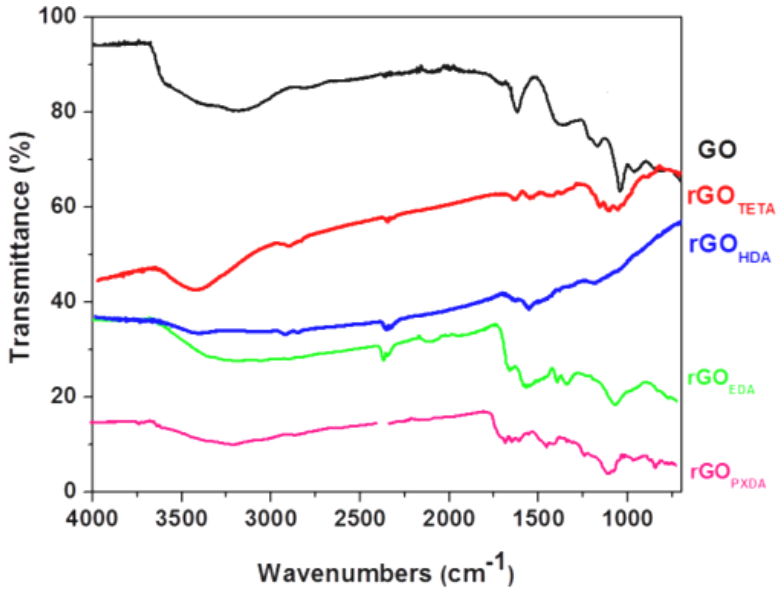


Εικόνα 46. Εικόνες SEM αεροπηκτωμάτων γραφενίου a) rGO_{PPD} b) rGO_{OPD} c) rGO_{DAB} d) rGO_{MDA}[30].

Τα φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων έδειξαν, σε σύγκριση με τα το φάσμα του GO, μια σημαντική μείωση των χαρακτηριστικών δεσμών του GO και την εμφάνιση νέων δεσμών από τις ενσωματωμένες διαμίνες (Εικόνες 47 και 48).

Το φάσμα του καθαρού GO εμφανίζει μια ευρεία κορυφή σε κυματάριθμο 3400-3200 cm^{-1} λόγω των εκτεινόμενων δονήσεων τάσης ν(O-H) (υδροξυλίου ή παρεμβαλλόμενο νερό), ένα ασθενές σήμα σε 1730 cm^{-1} που οφείλεται στα καρβοξύλια ν(C=O) και δεσμούς σε 1370 cm^{-1} από καρβοξυλικές (O-H) δονήσεις παραμόρφωσης, σε 1620 cm^{-1} εκτάσεις αρωματικού ν(C=C)[3,13]. Οι κορυφές σε 1200 cm^{-1} και 1040 cm^{-1} συνήθως αποδίδονται σε δόνηση του φαινυλικού C-OH, καθώς επίσης και σε εποξυ ομάδες[19,20]. Μετά την αναγωγή/τροποποίηση, οι κορυφές σε 3200, 1730, 1040 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε ομάδες οξυγόνου σχεδόν εξαφανίστηκαν στο φάσματα των rGO. Το αεροπήκτωμα που παρασκευάστηκε με τη προσθήκη αμίνης TETA εμφάνισε τις χαρακτηριστικές κορυφές ν(-CH_2-) σε 2920, 2850 και σε 1550 cm^{-1} από δ(N-H) που οφείλονται

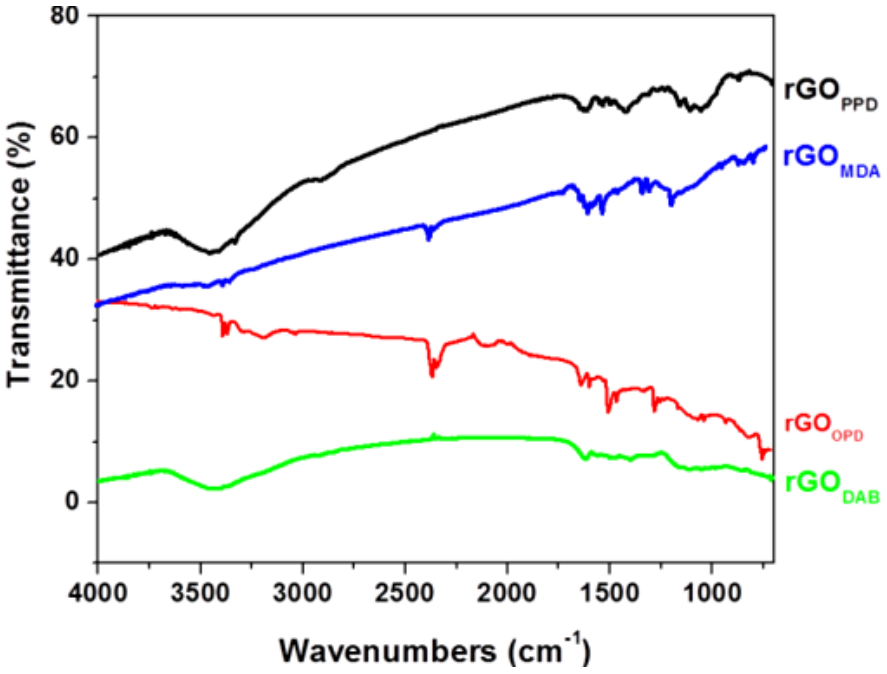
σε επίπεδες δονήσεις ή δονήσεις κάμψης[4]. Κορυφές κάμψης -CH_2-εμφανίστηκαν σε 1430 cm^{-1} και 1370 cm^{-1}, ενώ οι κορυφές σε 1160 cm^{-1} και 1117 cm^{-1} οφείλονται σε δόνηση έκτασης των ομάδων C-N. Παρόμοια φασματοσκοπικά στοιχεία καταγράφηκαν σε όλα τα αεροπηκτώματα με αλειφατικές διαμίνες όπως φαίνεται στην εικόνα 47, υποδεικνύοντας ανάλογη τροποποίηση.



Εικόνα 47. Φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με αλειφατικές διαμίνες[30].

Το φάσμα FT-IR του rGO_{PPD} εμφάνισε κορυφές σε 3450 cm^{-1} λόγω έκτασης του δεσμού ν(O-H), σε 1640-1600 cm^{-1} (δονήσεις τάσης ν(C=C)), ενώ σε 1500 cm^{-1} εμφανίζεται κορυφή από δόνηση δακτυλίου φαινυλίου. Οι δονήσεις σε 1420 cm^{-1}, 1380 cm^{-1} και 1156 cm^{-1} οφείλονται σε έκταση των ομάδων C-N. Σε κυματάριθμο 1100 cm^{-1} και 1058 cm^{-1} εμφανίζονται κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των μεθυλομάδων και σε 870 cm^{-1} μη-επίπεδες δονήσεις δακτυλίου δ(C-H). Ασθενής έντασης κορυφή σε 3330 cm^{-1} και ευρεία κορυφή σε 1640-1600 cm^{-1} λόγω ψαλιδοειδής δόνηση κάμψης του δεσμού δ(N-H) έδειξαν την ύπαρξη προσροφημένης PPD. Το αεροπήκτωμα rGO_{MDA} έδειξε ασθενής ζώνες σε 3445, 3371 και 3341 cm^{-1} λόγω του δεσμού ν(N-H). Σε 1600 cm^{-1} εμφανίζεται ψαλιδοειδής δόνηση του δεσμού δ(N-H), σε 1520 cm^{-1} δόνηση φαινυλικού δακτυλίου, σε 1330, 1290 cm^{-1} δονήσεις λόγω έκταση δεσμών C-N, ενώ σε 1170 cm^{-1}

[1] λόγω έκτασης C-H. Η ύπαρξη πολλαπλών κορυφών μεταξύ 3300 και 3500 cm^{-1} και μία κορυφή σε 1600 cm^{-1} έδειξε τη παρουσία προσροφημένου MDA στα τοιχώματα των πόρων του αεροπηκτώματος. Το rGO_{DAB} εμφάνισε κορυφές σε 3430 cm^{-1} λόγω δονήσεων έκτασης ν(N-H) ενώ σε 1630 cm^{-1} παρατηρούνται δονήσεις ν(C=C) ή ψαλιδοειδή δ(N-H). Οι κορυφές σε 1560 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις κάμψης, ενώ σε 1500 και 1480 cm^{-1} εμφανίζονται δονήσεις του φαινυλικού δακτυλίου. Οι κορυφές σε 1400 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης της ομάδας C-N, ενώ η κορυφή σε 1160-960 cm^{-1} εμφανίζεται λόγω δόνηση έκτασης της ομάδας C-H. Τέλος οι κορυφές σε 863 cm^{-1} προέρχονται από δονήσεις του εκτός επίπεδου δακτυλίου εξαιτίας ομοιοπολικά συνδεδεμένων και προσροφημένων DAB.

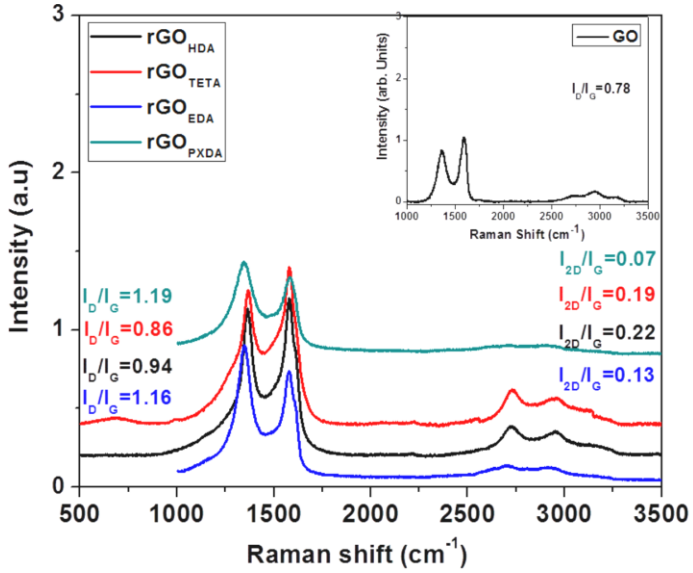


Εικόνα 48. Φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με αρωματικές διαμίνες[30].

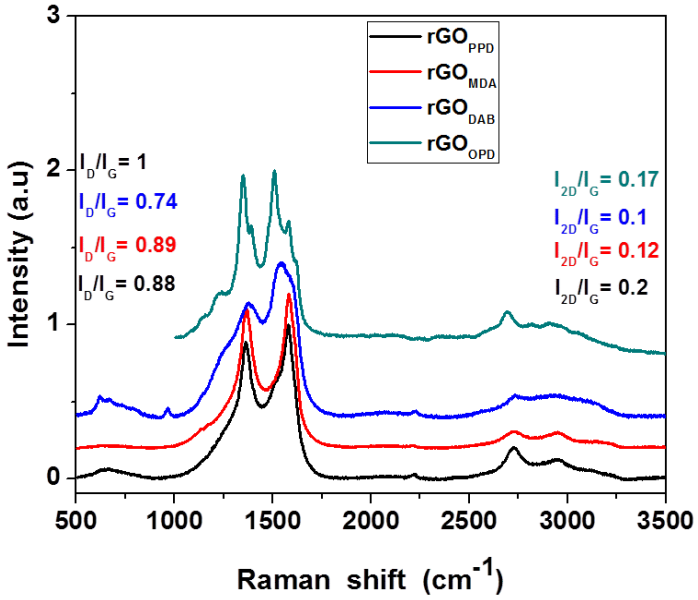
Τα φάσματα Raman του GO και των rGO αεροπηκτωμάτων παρουσιάζονται στις Εικόνες 49-50. Οι κορυφές D και G στα τροποποιημένα με αλειφατικές διαμίνες rGO αεροπηκτώματα εμφανίστηκαν ως καλά καθορισμένες συμμετρικές κορυφές σε ~1350 και 1580 cm^{-1}, αντίστοιχα[21]. Ο χαρακτηριστικός λόγος I_D/I_G αυξήθηκε από 0.78 του καθαρού GO σε 0.86 - 1.19, ομοίως με άλλα προϊόντα rGO στη βιβλιογραφία[21,22]. Αυτή η αλλαγή συνήθως αποδίδεται στη μείωση του μέσου μεγέθους των αρωματικών περιοχών, μαζί με την αύξηση του αριθμού αυτών μετά την αναγωγή[24-27]. Επιπλέον, η κορυφή 2D σε όλα τα προϊόντα εμφανίστηκε μεταξύ 2700

και 2730 cm^{-1}, ενώ ήταν πιο έντονη στα rGO_{TETA} και rGO_{HDA} υποδεικνύοντας έναν υψηλότερο βαθμό γραφιτικοποίησης σε αυτά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης TGA όπως φαίνεται παρακάτω. Παρομοίως, σε αεροπηκτώματα rGO τροποποιημένα με αρωματικές διαμίνες, ο λόγος I_D/I_G κυμάνθηκε μεταξύ από 0.74 μέχρι 1.

Η κορυφή 2D εμφανίστηκε κοντά σε 2730 cm^{-1} (εκτός από το rGO_{OPD} όπου εμφανίστηκε σε 2692 cm^{-1}), ενώ ήταν πιο έντονη σε rGO_{PPD} και rGO_{OPD} που δείχνουν έναν υψηλότερο βαθμό γραφιτικοποίησης.



Εικόνα 49. Φάσματα Raman rGO αεροπηκτωμάτων με αλειφατικές διαμίνες[30].



Εικόνα 50. Φάσματα Raman rGO αεροπηκτωμάτων με αρωματικές διαμίνες[30].

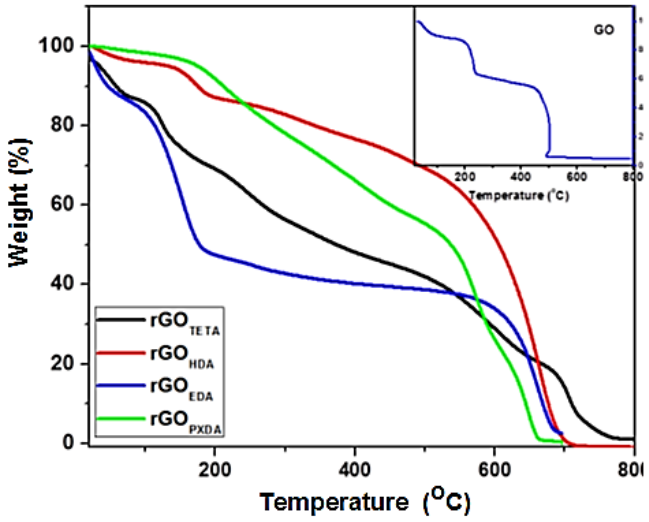
Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) του GO έδειξε 5% απώλεια μάζας μέχρι τους 100 ^oC λόγω απομάκρυνσης του νερού που βρισκόταν παγιδευμένο ανάμεσα στα φύλλα GO και 35% απώλεια μάζας στους 200 ^oC περίπου, η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση των ομάδων που περιέχουν ομάδες οξυγόνου (εποξυ, καρβοξύλια και υδροξυλομάδες). Το υπόλοιπο υλικό άνθρακα καίγεται πλήρως γύρω στους 500 ^oC[28,29].

Τα γραφήματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης αεροπηκτωμάτων rGO με αλειφατικές διαμίνες, παρουσιάζονται στην Εικόνα 51. Τα προϊόντα εμφανίζουν απώλεια μάζας μεταξύ 30 και 60%, πάνω από τους 600 ^oC, που αποδίδεται στην καύση του άνθρακα, υποδεικνύοντας αυξημένη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με το GO, που οφείλεται στην μερική αρωματικοποίηση των φύλλων GO κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των αεροπηκτωμάτων.

Επιπλέον, η rGO_{EDA} έδειξε απώλεια μάζας 45% μεταξύ 100 και 200 ^oC, ενώ μεταξύ 100 και 550 ^oC η μάζα μειώνεται σταδιακά. Αυτό ενδεχομένως αποδίδεται στην απομάκρυνση της διαμίνης και των οξυγονούχων ομάδων.

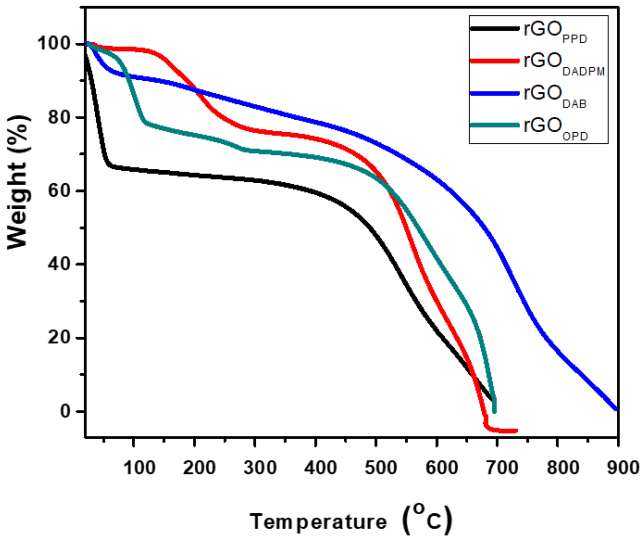
Η HDA φαίνεται να είναι η πιο αποτελεσματική στην αναγωγή του GO, αφού το rGO_{HDA} δείγμα ήταν το πιο θερμικά σταθερό, ιδιότητα που συσχετίζεται με την αρωματικότητα και συμφωνεί με την βασικότητα/πυρηνοφιλία του (Πίνακας 3). Αντιθέτως η PXDA, που αποτελεί πιο αδύναμη

βάση, ήταν λιγότερο αποτελεσματική στη αναγωγή του GO, παράγοντας λιγότερο θερμικά σταθερά δείγματα rGO_{PXDA}.



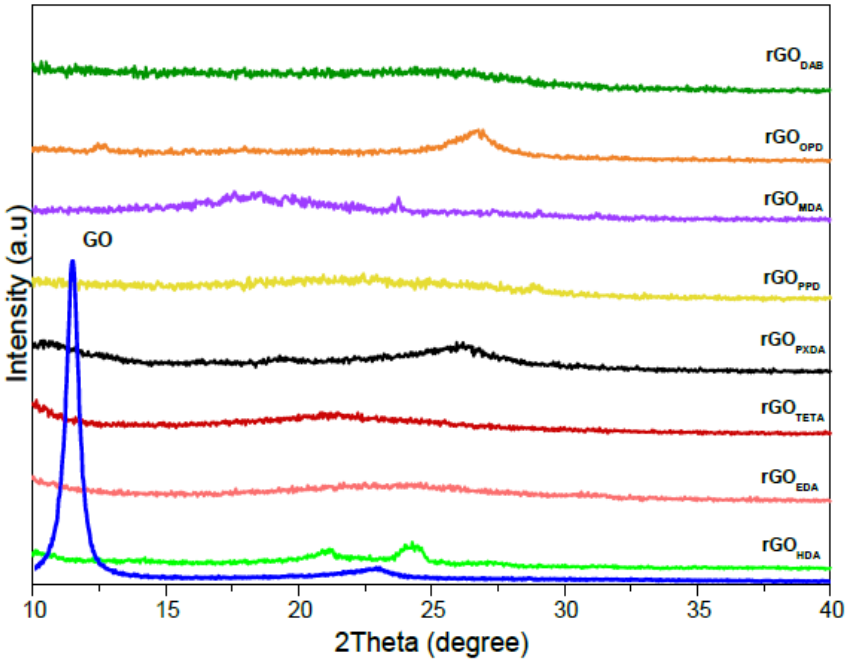
Εικόνα 51. Θερμογραφήματα (TGA) αεροπηκτωμάτων rGO με αλειφατικές διαμίνες[30].

Τα αποτελέσματα από την θερμοβαρυτικής ανάλυση (TGA) των αεροπηκτωμάτων rGO με αρωματικές διαμίνες παρουσιάζονται στην Εικόνα 52. Το rGO_{PPD} έδειξε 35% απώλεια μάζας κάτω από τους 100 °C λόγω της απομάκρυνσης νερού, η οποία εμφανίστηκε στα περισσότερα αεροπηκτώματα. Όλο το υπόλοιπο υλικό (PPD και rGO) υπέστη καύση μεταξύ 500 και 700 °C. Τα δείγματα rGO_{OPD} και το rGO_{MDA} έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά και έχασαν περίπου το 70% της μάζας τους μεταξύ 500 και 700 °C. Το rGO_{DAB} ήταν πιο σταθερό και συνεπώς το περισσότερο αρωματικό υλικό από το 60 % υπέστη καύση πάνω από τους 700 °C. Συγκρίνοντας τις θερμικές σταθερότητες των τεσσάρων αεροπηκτωμάτων με αρωματικές διαμίνες, παρατηρείται ότι η DAB ήταν ο καλύτερος αναγωγικός παράγοντας, αν και ήταν η ασθενέστερη βάση. Στη συνέχεια ακολούθησαν OPD και MDA και τέλος η PPD, η ισχυρότερη βάση (σύμφωνα με τις τιμές pKa), ήταν ο λιγότερο αποτελεσματικός αναγωγικός παράγοντας. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδίδεται, είτε στην περίσσεια αμινομάδων της DAB, είτε στην ευελιξία της MDA λόγω του κεντρικού αλειφατικού άνθρακα που μπορεί να επηρεάσει τον μηχανισμό αναγωγής, παραδείγματος χάρη διευκολύνοντας το σχηματισμό αζιριδίνης ή την εξάλειψη που ακολουθεί η πυρηνόφιλης προσθήκη της διαμίνης.



Εικόνα 52. Θερμογραφήματα (TGA) αεροπηκτωμάτων rGO με αρωματικές διαμίνες[30].

Στην Εικόνα 53 παρουσιάζονται τα πρότυπα διαγράμματα XRD του GO και των αεροπηκτωμάτων rGO. Τα φύλλα GO έδειξαν μια έντονη κορυφή σε 2theta = 11.4°, η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση διαστήματος 0,77 nm, λόγω μορίων νερού μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου και την ύπαρξη λειτουργικών ομάδων οξυγόνου[12,20]. Τα διαγράμματα XRD των αεροπηκτωμάτων rGO, έδειξαν απουσία οποιασδήποτε έντονης χαρακτηριστικής κορυφής, η οποία είναι μια ένδειξη της αποτελεσματικής αποφλοιοποίησης των φύλλων rGO. Τα αεροπηκτώματα rGO$_{OPD}$ και rGO$_{PXDA}$ έδειξαν μια ασθενή ευρεία κορυφή σε 2θ = 26.7° και 26.4° αντίστοιχα, η οποία αποδόθηκε σε γραφιτική δομή (d=0,34 nm). Τα υπόλοιπα αεροπηκτώματα εμφάνισαν ασθενείς και ευρείες κορυφές οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε επίπεδα (002) που εμφανίζει ο γραφίτης με 2θ = 21-24°, που αντιστοιχούν σε απόσταση μεταξύ των στρώσεων 0,43-0,36 nm και οφείλονται στη διαταραγμένη στοίβαξη των φύλλων GO[16,25, 28].



Εικόνα 53. Διαγράμματα XRD του GO και όλων των αεροπηκτωμάτων γραφενίου[30].

Είναι γνωστό ότι τα αεροπηκτώματα rGO είναι ηλεκτρικά αγώγιμα, μια ιδιότητα που ανακτήθηκε μόνο μετά από αναγωγή και μερική αρωματικοποίησης του GO[24, 29].

Ωστόσο, η αγωγιμότητα δεν είναι πάντα η ίδια και εξαρτάται από τον βαθμό τροποποίησης και αναγωγής του αρωματικού συστήματος καθώς και από τις διασυνδέσεις μεταξύ των φύλλων rGO. Μια αντιπροσωπευτική εικόνα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των αεροπηκτωμάτων που παρασκευάστηκαν λήφθηκε από την μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης, η οποία είναι προτιμότερη κυρίως σε φιλμ, αποφεύγοντας με αυτό τον τρόπο προβλήματα με την τραχύτητα και το πορώδες που εμφανίζουν τα αεροπηκτώματα. Η μαζική αντίσταση και η αγωγιμότητα των αεροπηκτωμάτων φαίνονται στον Πίνακα 6. Αν και η ειδική αντίσταση παρουσιάζει ποικίλες τιμές, υπάρχει σαφής τάση των αρωματικών διαμινών να συνεισφέρουν στην μείωση της ειδικής αντίστασης των αεροπηκτωμάτων.

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά αεροπηκτωμάτων που παρασκευάστηκαν όπως η μάζα, η πυκνότητα, η διατομή των δειγμάτων, η ηλεκτρική αντίσταση, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση καθώς και το πορώδες που εμφάνισαν.

rGO	Mass (mg)	d_{rGO} (mg cm^{-3})	S (m^2) (*10^{-4})	R (kΩ)	ρ (Ωm)	Porosity %
rGO_{EDA}	20	12.9	3.1	6.0	620	99.4
rGO_{TETA}	20	22.0	1.8	3.6	200	98.9
rGO_{HAD}	21	21.0	2.0	40.0	2600	99.0
rGO_{PXDA}	22	22.0	2.0	1.6	106	98.9
rGO_{MDA}	26	65.0	0.8	2.0	52	96.8
rGO_{OPD}	16	12.8	2.5	0.3	29	99.4
rGO_{PPD}	20	21.0	3.1	1.2	124	99.4
rGO_{DAB}	21	12.0	3.6	0.3	25	99.4

*Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του πορώδους του εκάστοτε δείγματος καθώς και της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης δίνετε αναλυτικά στο Παράρτημα (σελ.185-186).

7.4 Συμπεράσματα

Στο 1ο κεφάλαιο της Διατριβής μελετήθηκε ο μηχανισμός της αντίδρασης για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων γραφενίου, με τη βοήθεια αμινών. Φύλλα GO υπέστησαν αναγωγή μέσω της υδροθερμικής μεθόδου ενώ παράλληλα τροποποιούνται με τη βοήθεια διαφορετικών αμινών, σχηματίζοντας καλά καθορισμένα τρισδιάστατα δίκτυα. Οι αμίνες κατά την διάρκεια της υδρόθερμης κατεργασίας δεν λειτούργησαν μόνον ως μόρια γέφυρες αλλά και ως παράγοντες πήξης καθώς συνενώνοντας τα γραφενικά φύλλα συνεισφέρουν στον εγκλωβισμό μορίων νερού μεταξύ των υδρόφιλων επιφανειών του GO οδηγώντας στην ζελατινοποίηση του δείγματος.

Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι μεταξύ των αλειφατικών διαμινών η περισσότερο πυρηνόφιλη (HDA) ήταν και η πλέον αποτελεσματική στην αναγωγή του GO, ενώ μεταξύ των αρωματικών δεν παρατηρήθηκε παρόμοια συσχέτιση, εκτός από τη DAB, την λιγότερο πυρηνόφιλη, η οποία ήταν και η πιο αποτελεσματική στην αναγωγή του GO από αυτή την ομάδα. Τέλος συμπεραίνεται πως όλες οι αμίνες που δοκιμάστηκαν αποτελούν εξαιρετικούς παράγοντες ζελατινοποίησης, οι οποίοι σχηματίζουν σταθερά τρισδιάστατα αεροπηκτώματα γραφενίου ενώ τα τελικά προϊόντα εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα και μηχανική σταθερότητα ιδιότητες όμως άμεσα συνδεδεμένες από την επιλογή του εκάστοτε μορίου γέφυρας.

Οι αρωματικές διαμίνες εμφάνισαν μεγαλύτερη αύξηση στην αγωγιμότητα των αεροπηκτωμάτων, ενώ το πορώδες και πυκνότητα δεν επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από τη δομή και τη διαλυτότητα των αμινών.

7.5 Βιβλιογραφία.

[1] Li C., et al. Functional Gels Based on Chemically Modified Graphenes. *Adv Mater* 26: 3992–4012 (2014).

[2] Staudenmaier L., Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Eur J Inorg Chem* 31: 1481-1487 (1898).

[3] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Y., Qiu J. Ultra-light and Highly Compressible Graphene Aerogels. *Adv Mater* 25: 2219-23 (2018).

[4] Tang G., et al. Three-Dimensional Graphene Aerogels and their Electrically Conductive Composites. *Carbon* 77: 592-599 (2014).

[5] Kotal M., et al. Recent Progress in Multifunctional Graphene Aerogels. *Front Mater* 3:29 (2016).

[6] Chabot V., et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy Environ Sci* 7: 1564-1596 (2014).

[7] Zhao Z., et al. Three-Dimensional Graphene Based Hydrogel/Aerogel Materials. *Adv Mater Sci* 36: 137-151(2014).

[8] Bi H., et al. Low Temperature Casting of Graphene with High Compressive Strength. *Adv. Mater.* 5124-5129 (2012).

[9] Vladimirovich G.M., et al. Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Aerogels. Graphene Oxide - Applications and Opportunities (2018). doi:10.5772/intechopen.78987.

[10] Chen W., Yan L. In Situ Self-Assembly of Mild Chemical Reduction Graphene for Three-Dimensional Architectures. *Nanoscale* 3: 3132-7 (2011).

[11] Xiong D., et al. Superior Cathode Performance of Nitrogen-Doped Graphene Frameworks for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9: 10643-10651 (2017).

[12] Kim N.H., et al. Simultaneous reduction, functionalization and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application. *J. Mater. Chem. A* 1: 1349-1358 (2013).

[13] Ma H., et al. Functionalization and reduction of graphene oxide with p-phenylene Diamine for electrically conductive and thermally polystyrene composites. *Appl. Mater. Interfaces* 4: 1948-1953 (2012).

[14] Ranjbar G., et al. Electrochemical investigation of functionalized graphene aerogel with different amount of p-phenylenediamine as an advanced electrode material for supercapacitors. *Materials Research Express* 3: 075501 (2016).

[15] Zhao Y., et al. Highly Compression-Tolerant Supercapacitor Based on Polypyrrole-mediated

Graphene Foam Electrodes. *Advanced Materials* 25: 591-595 (2013).

[16] Herrera-Alonso M., et al. Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes. *Langmuir* 23: 10644-10649 (2007).

[17] Stankovich S., et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45: 1558-1565 (2007).

[18] Guo H.L., et al. A Green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano* 3: 2653-2659 (2009).

[19] Kellici S., et al. A single rapid route for the synthesis of reduced graphene oxide with antibacterial activities. *RSC Adv* 4: 14858-14861 (2014).

[20] Chen D., Feng H., Li J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Review* 112: 6027-6053 (2012).

[21] Bo Z., et al. Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. *Scientific Reports* 4 (2015).

[22] Ji X., et al. Preparation of an aqueous suspension of reduced graphene oxide by a green method for applications in biomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science* 497: 317-324 (2017).

[23] Pei S. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50: 3210-3228 (2012).

[24] Chen M., et al. A one-step method for reduction and self-assembling of graphene oxide into reduced graphene oxide aerogels. *J Mater Chem A* 1: 2869-2877, (2013).

[25] Feng H., et al. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat Commun* 4: 1537-1539 (2013).

[26] Abdolhosseinzadeh S., et al. Fast and fully scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports* 5 (2015).

[27] Kuila T., et al. A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon* 50: 914-921 (2008).

[28] Bourlinos A.B., et al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir* 19: 6050-6055 (2003).

[29] Nardecchia S., et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications. *Chem Soc Rev* 42: 794-830 (2013).

[30] Vrettos K., et al. The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels. *Frontiers in Materials* 5: 20 (2018).

Κεφάλαιο 8ο

Χημική τροποποίηση ινών άνθρακα και η ενσωμάτωση τους σε αεροπηκτώματα GO

8.1 Εισαγωγή

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για εμπορική παραγωγή ως μέσω ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά από τη δεκαετία του 1960 για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ιδίως στον τομέα της μηχανικής, της αεροδιαστημικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας αποτελούν την πρώτη επιλογή ως μέσω ενίσχυσης για την κατασκευή ινώδη σύνθετων υλικών. Σημαντικό πλεονέκτημα τους αποτελεί το γεγονός ότι μπορούν να παράγουν σύνθετα πολύ χαμηλού βάρους αλλά και υψηλής μηχανικής αντοχής[1]. Ωστόσο, η ομαλή και χημικώς αδρανή επιφάνεια των ανόργανων ινών άνθρακα μπορεί να οδηγήσει σε κακή συμβατότητα και την ασθενή πρόσφυση ίνας-μήτρας. Για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που επιβάλλονται λόγω της αδρανούς επιφάνειας των ινών, έχουν αναφερθεί πολλές έρευνες σχετικά με την τροποποίηση της επιφάνειας των ινών. Πρόσφατα η πρόσδεση νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια των ινών αποδείχθηκε αποτελεσματικός τρόπος ενίσχυσης για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων. Παρόλα αυτά μεταφέροντας απευθείας νανοσωλήνες στη επιφάνεια, οι οποίοι προσδένονται λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, η έλλειψη χημικών δεσμών περιορίζει την περαιτέρω αύξηση των διεπιφανειακών ιδιοτήτων των σύνθετων[2-4] .

Το GO από την άλλη λόγω των λειτουργικών ομάδων που φέρει μπορεί να διασκορπιστεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια των ινών[5]. Για να επιτευχθεί χημική πρόσδεση των ινών άνθρακα με το GO είναι απαραίτητη η ύπαρξη οργανικών λειτουργικών ομάδων όπως τα καρβοξύλια, υδροξύλια και επόξυ ομάδες, στην επιφάνεια των ινών, προκειμένου να αναπτυχθούν ομοιοπολικοί δεσμοί με τα γραφενικά φύλλα. Τέτοιες ομάδες στην επιφάνεια των ινών δεν υφίστανται εξαρχής και για το λόγο αυτό θα πρέπει να σχηματιστούν χρησιμοποιώντας χημικές κατεργασίες-αντιδράσεις.

Ο Tang το 1997 είχε κατηγοριοποιήσει τις μεθόδους τροποποίησης την επιφάνειας των ινών άνθρακα σε οξειδωτικές και μη οξειδωτικές κατεργασίες [6]. Κατά την διάρκεια της παρούσας Διατριβής μελετήθηκε η οξειδωτική κατεργασία. Σ ’αυτή τη μέθοδο οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες παράγονται στην επιφάνεια των ινών. Η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας εξαρτάται

από τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου, το χρόνο και τη θερμοκρασία επεξεργασίας. Ο Pittman[7] πραγματοποίησε οξείδωση των ινών με νιτρικό οξύ στους 115 ^{o}C για μια περίοδο από 20 έως 90 λεπτά. Ενώ οι οξυγονούχες ομάδες αυξάνονταν σχεδόν γραμμικά συνάρτηση του χρόνου οξείδωσης, οι μηχανικές ιδιότητες των ινών μειώνονταν. Ο Tran[8] τροποποίησε ίνες άνθρακα θερμαίνοντας τες σε νιτρικό οξύ για 5 ώρες και παρατήρησε αυξανόμενη περιεκτικότητα οξυγόνου και αζώτου στην επιφάνεια. Οι Jang και Yang[9] πραγματοποιήσαν το ίδιο πείραμα για 40, 60 και 80 λεπτά στους 100 ^{o}C και διαπίστωσαν πως οι ίνες που υπέστησαν κατεργασία για 60 λεπτά είχαν 10 φορές μεγαλύτερη επιφάνεια από τις ακατέργαστες ίνες. Ο Zhang πραγματοποίησε οξείδωση των ινών άνθρακα με νιτρικό οξύ στου 90 ^{o}C και 1,5 ώρες και έδειξε πως η αύξηση της τραχύτητας των ινών συνεισφέρει στην πρόσφυση μεταξύ των ινών άνθρακα και της μήτρας[10]. Επιπλέον μετά την οξείδωση, η επιφάνεια των ινών είναι γεμάτη δραστικές ομάδες οι οποίες αυξάνουν την πολικότητα και συνεισφέρουν στην διαβρεξιμότητα των ινών με τη μήτρα. Τέλος ο Li[11] οξείδωσε ίνες με νιτρικό οξύ και μέσω ανάλυσης XPS έδειξε πως η οξείδωση επηρεάζει όχι μόνο την συγκέντρωση οξυγόνου αλλά παράγει επίσης αξιοσημείωτη αλλαγή στη φύση των χημικών λειτουργικών ομάδων όπως τα υδροξύλια που μετατρέπονται σε καρβοξύλια.

Η χημική πρόσδεση των ινών άνθρακα με τα αεροπηκτώματα προϋποθέτει την ύπαρξη οργανικών λειτουργικών ομάδων όπως τα καρβοξύλια, υδροξύλια και οι επόξυ ομάδες, προκειμένου να αναπτυχθούν ομοιοπολικοί δεσμοί με τα γραφενικά φύλλα. Τέτοιες ομάδες στην επιφάνεια των ινών δεν υφίστανται εξαρχής και για το λόγο αυτό θα πρέπει να σχηματιστούν χρησιμοποιώντας χημικές κατεργασίες - αντιδράσεις, πολλές από τις οποίες δεν έχουν εφαρμοστεί ξανά σε ίνες άνθρακα.

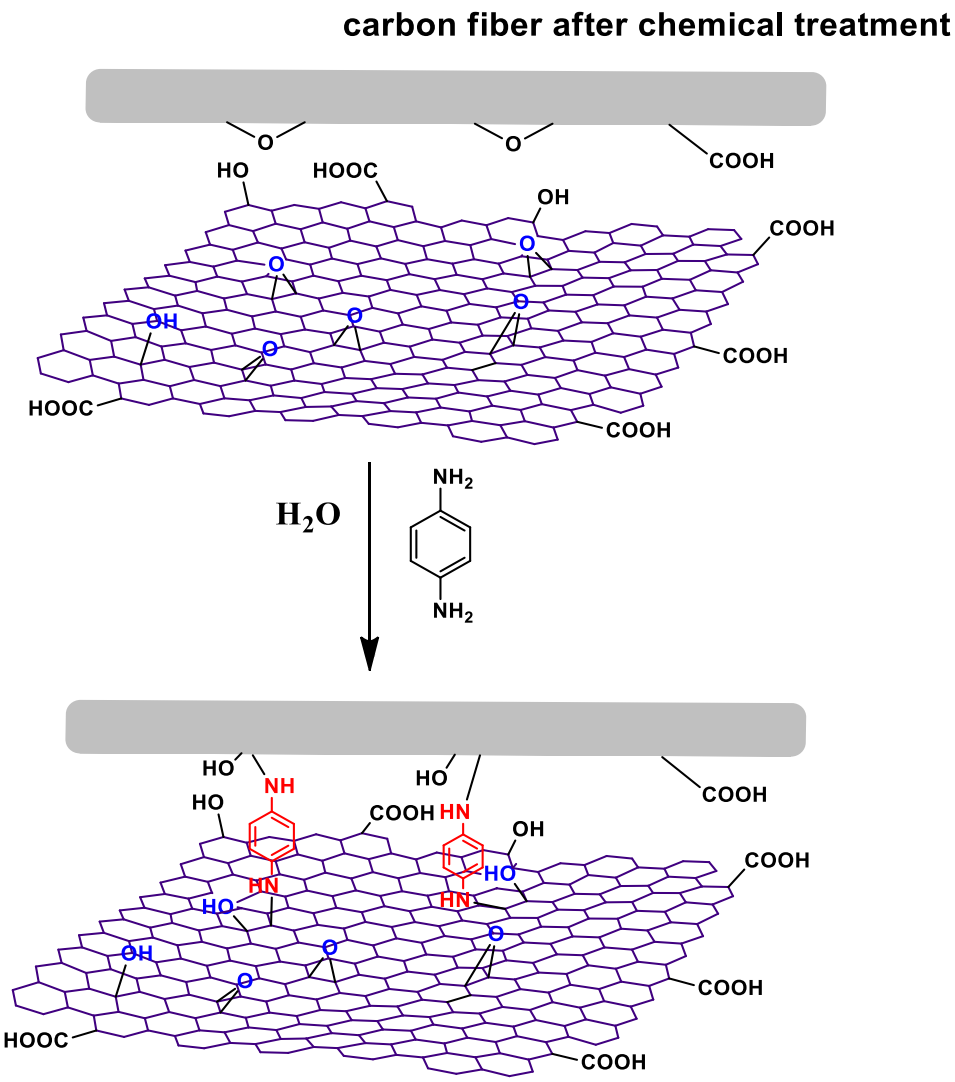
Καθώς η επιφάνεια των ινών είναι ομαλή και λεία αρχικά γίνεται απογύμνωση των ινών από τη πολυμερική στοιβάδα που τις περιβάλλει. Επιπροσθέτως η επιφάνεια τους είναι χημικά αδρανής, και για το λόγο αυτό πραγματοποιείται κατεργασία με ισχυρά οξέα για τη δημιουργία καρβοξύλιων (-COOH) και άλλων οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ινών, τα οποία στη συνέχεια θα μετατραπούν σε πιο δραστικές ομάδες όπως τα ακυλοχλωρίδια ή θα εμπλουτιστούν με επόξυ ομάδες.

Συγκεκριμένα για την δημιουργία επόξυ ομάδων επιλέχθηκαν τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις, η πρώτη και η δεύτερη περιλαμβάνει τη δημιουργία οξιρανίων απ' ευθείας στην επιφάνεια των ινών με προσθήκη οξυγόνου σε δεσμούς C=C και πραγματοποιήθηκε με την χρήση αιθανολικού οξέως

και υπεροξειδίου του υδρογόνου[1], και η δεύτερη για τον ίδιο λόγο με χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ. Η τρίτη περιλαμβάνει τη προσθήκη επόξυ ομάδων στην επιφάνεια των ινών μέσω των ήδη υπαρχουσών οξυγονούχων ομάδων μετά την κατεργασία με τα οξέα και πραγματοποιήθηκε με τη χρήση επιχλωρυδρίνης. Από βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε διαπιστώθηκε ότι η χρήση επιχλωρυδρίνης δεν αναφέρεται στη βιβλιογραφία να έχει δοκιμαστεί ξανά σε ίνες άνθρακα.

Η μετατροπή των καρβοξύλιων σε ακυλοχλωρίδια πραγματοποιήθηκε με τη χρήση $SOCl_2$, μια αντίδραση που έχει δοκιμαστεί σε ίνες άνθρακα[2]. Στη συνέχεια προκειμένου να διαπιστωθεί η επιτυχία των κατεργασιών, οι τροποποιημένες ίνες εμβαπτίστηκαν σε αραιό αλκαλικό υδατικό διάλυμα GO.

Τα δείγματα μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM/EDS, και μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM. Επιπλέον, μελετήθηκε η κατεργασία της επιφάνειας των ινών με θερμοβαρυτική ανάλυση TGA, υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier FT-IR και φασματοσκοπία Raman.



Εικόνα 54. Η βασική δομή ενός αεροπηκτώματος όπως σχηματίζεται απο το συνδυασμό GO και τροποποιημένες με επόξυ ομάδες ίνες άνθρακα.

Τέλος αφού τα φύλλα GO προσδέθηκαν με χημικούς δεσμούς στην τροποποιημένη επιφάνεια των ινών, πραγματοποιήθηκε δημιουργία αεροπηκτώματος πάνω στις ίνες. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκαν αεροπηκτώματα, χρησιμοποιώντας ως μόρια γέφυρες TETA ή OPD, με ενσωματωμένες ίνες άνθρακα κατεργασμένες με επιχλωρυδρίνη. Στα σύνθετα αυτά υλικά πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σύγκριση των δειγμάτων ως προς τις μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

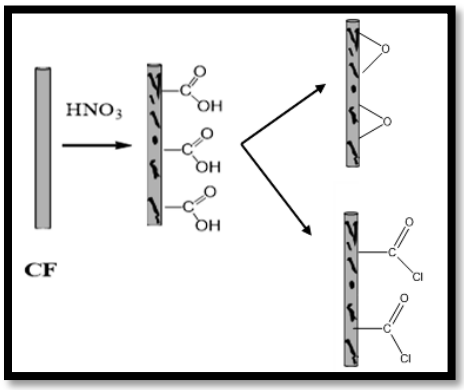
8.2 Χημική τροποποίηση των ινών.

Απογύμνωση των ινών άνθρακα από πολυμερική στοιβάδα (Desizing).

Πριν την χημική κατεργασία των ινών άνθρακα και την ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια τους είναι απαραίτητη η αφαίρεση του προστατευτικού επιστρώματος που διαθέτουν. Για το λόγο αυτό οι ίνες άνθρακα θερμαίνονται σε ακετόνη. Τοποθετούνται μέσα σε σφραγισμένη φιάλη με ακετόνη και θερμαίνονται με επαναροή.

Χημική τροποποίηση της επιφάνειας των ινών.

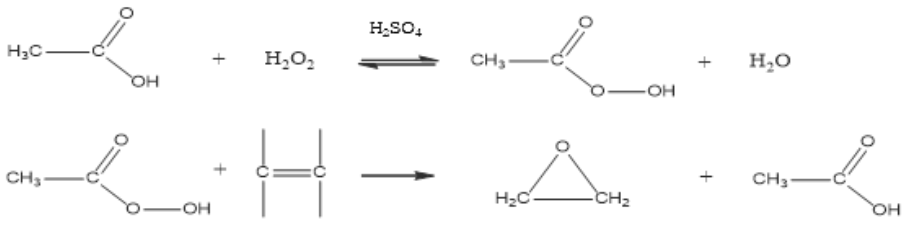
Η επιτυχής ενσωμάτωση των ινών άνθρακα σ' ένα αεροπήκτωμα προϋποθέτει την ύπαρξη οργανικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των ινών ώστε να επιτευχθεί η ομοιοπολική πρόσδεση τους με τα γραφενικά παράγωγα. Αρχικά η κατεργασία των ινών με ισχυρά οξέα δημιουργεί στην επιφάνεια των ινών οξυγονούχες ομάδες όπως υδροξύλια, επόξυ αλλά κυρίως καρβοξύλια (-COOH) τα οποία, με τα κατάλληλα αντιδραστήρια θα μετατραπούν σε πιο δραστικές ομάδες όπως τα ακυλοχλωρίδια ή θα εμπλουτιστούν με εποξυ ομάδες όπως είναι ο τελικός στόχος της χημικής τροποποίησης. Η εμφάνιση επόξυ ομάδων στην επιφάνεια των ινών ή και δραστικών ομάδων όπως τα ακυλοχλωρίδια θα συμβάλει σημαντικά στην ισχυρή πρόσδεση των φύλλων του GO χρησιμοποιώντας μια διαμίνη ως ένωση γέφυρα.



Εικόνα 55. Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης της επιφάνειας των ινών άνθρακα.

1. **Δημιουργία επόξυ ομάδων με υπεροξικό οξύ.**

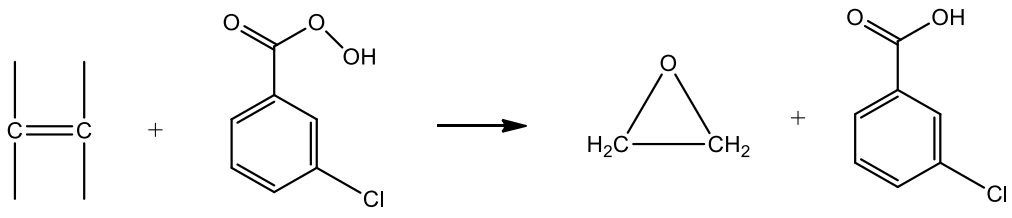
Μια από τις αντιδράσεις που επιλέχθηκαν για την τροποποίηση των ινών ήταν η δημιουργία επόξυ ομάδων απο ευθείας στην επιφάνεια των ινών μέσω της εισαγωγής ατόμων οξυγόνου σε διπλούς δεσμούς C=C στην επιφάνεια των ινών. Στην οργανική χημεία είναι γνωστή η αντίδραση μεταξύ C=C και υπερόξυ οξέων που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό επόξυ ομάδων. Έτσι για την εφαρμογή αυτής της αντίδρασης στις ίνες επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ένα μίγμα οξικού οξέος και υπεροξείδιου του υδρογόνου για την παραγωγή υπεροξικού οξέος και παρουσία θειικού οξέος υπό διαρκή ψύξη να γίνει η κατεργασία των ινών και η χημική τροποποίηση τους. Το μίγμα οξικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου παράγει υπεροξικό οξύ το οποίο στη συνέχεια με το δραστικό οξυγόνο που περιέχει προσβάλει ένα διπλό δεσμό C=C στην επιφάνεια των ινών και σχηματίζει μια επόξυ ομάδα.



Εικόνα 56. Σχηματισμός οξιρανίων στην επιφάνεια των ινών με τη προσθήκη οξυγόνου σε C=C.

2. Δημιουργία επόξυ ομάδων με χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ.

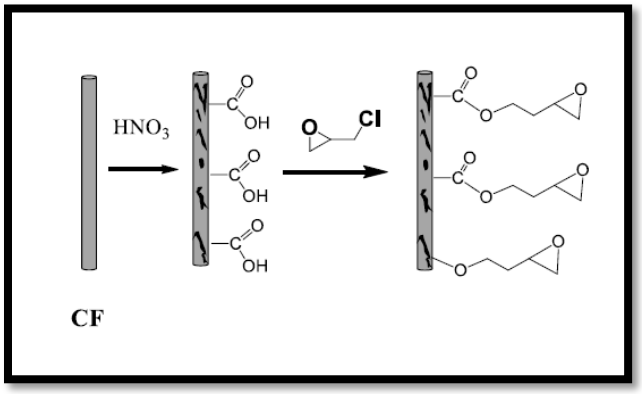
Σε μια ανάλογη αντίδραση οξειδωμένες ίνες άνθρακα κατεργάστηκαν με διάλυμα που χλωροϋπεροξυβενζοϊκού οξέος σε χλωροφόρμιο. Σε αυτή την περίπτωση το υπεροξύ χρησιμοποιείται απευθείας για την δημιουργία των εποξυ ομάδων.



Εικόνα 57. Σχηματισμός οξιρανίων στην επιφάνεια των ινών με την επίδραση χλωροϋπεροξυβενζοϊκού οξέως.

3. Κατεργασία με επιχλωρυδρίνη.

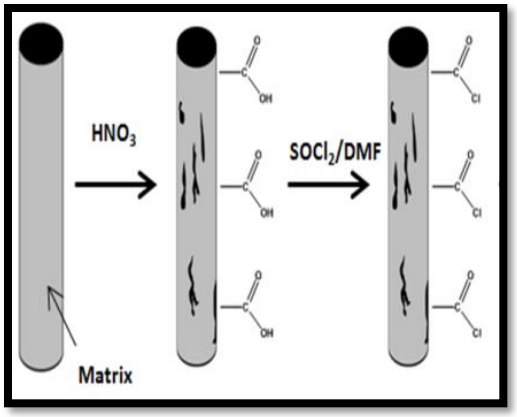
Μια άλλη μέθοδος χημικής τροποποίησης που επιλέχθηκε βασίζεται στην προσθήκη οργανικών ομάδων στις ίνες με τη διαμεσολάβηση των οξυγονούχων ομάδων που εμφανίζονται μετά την κατεργασία με τα οξέα. Η ομάδα που επιλέχθηκε να προστεθεί είναι η επιχλωρυδρίνη. Η χημική αυτή ένωση έχει δύο δραστικές ομάδες στα άκρα της, ένα χλώριο και μια εποξυ ομάδα. Και οι δύο αυτές ομάδες είναι εξαιρετικά δραστικές απέναντι στα καρβοξύλια, τα υδροξύλια αλλά και τα οξιράνια των οξειδωμένων ινών και με αυτό τον τρόπο προσδένονται εύκολα σε αυτές. Οι οξειδωμένες ίνες εμβαπτίζονται σε επιχλωρυδρίνη και στη συνέχεια προστίθεται αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Μετά την αντίδραση οι ομάδες που έχουν προστεθεί στην επιφάνεια των ινών έχουν στο ελεύθερο άκρο τους μια επόξυ ομάδα ή αλλιώς ένα δακτύλιο οξιράνιου.



Εικόνα 58. Σχηματική απεικόνιση της κατεργασίας της επιφάνειας των οξειδωμένων ινών άνθρακα με επιχλωρυδρίνη.

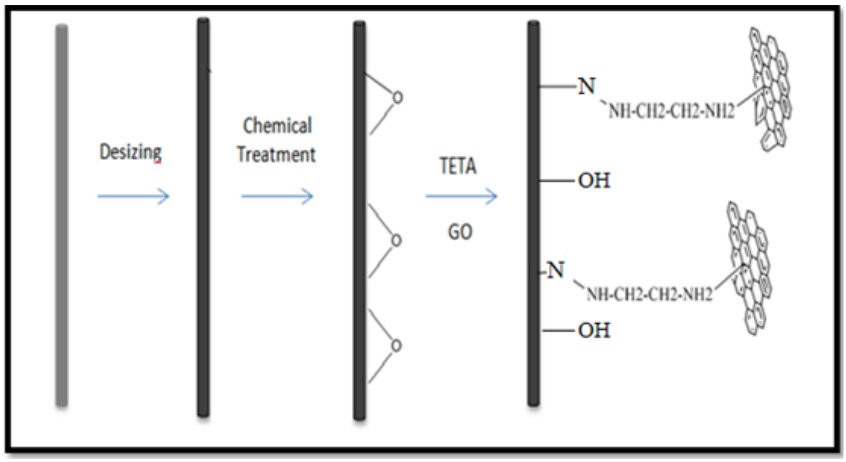
4. Κατεργασία με $SOCl_2$.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις με $SOCl_2$ όπου τα καρβοξύλια στην επιφάνεια των ινών, μετατρέπονται σε ακυλοχλωρίδια. Οι οξειδωμένες ίνες άνθρακα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα $SOCl_2$ με DMF και αναδεύτηκαν υπο θέρμανση. Στη συνέχεια εκπλύθηκαν με $CHCl_3$ και ξηράθηκαν υπο κενό.



Εικόνα 59. Σχηματική απεικόνιση της κατεργασίας με $SOCl_2$ στην επιφάνεια των οξειδωμένων ινών άνθρακα.

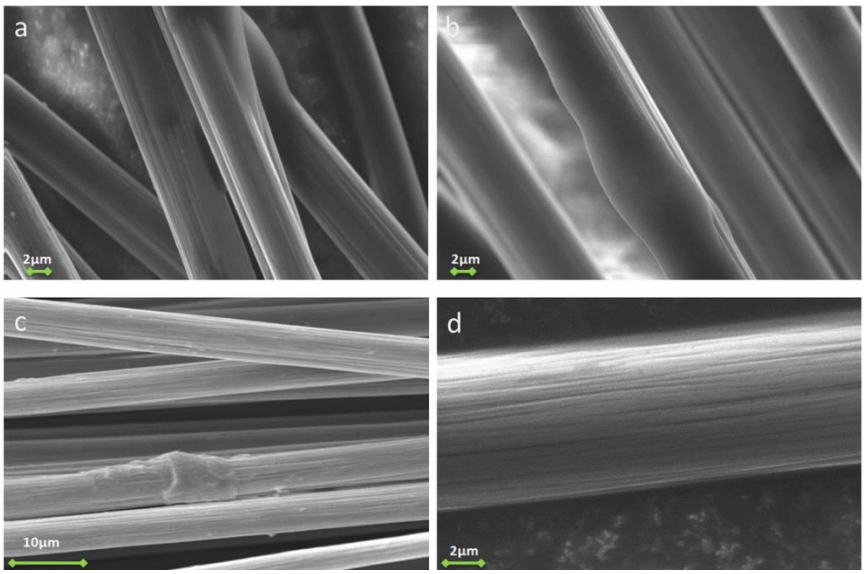
Προκειμένου να διαπιστωθεί η επιτυχία των αντιδράσεων στις κατεργασμένες με επόξυ ομάδες ίνες άνθρακα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πρόσδεσης γραφιτικών παραγώγων με τη βοήθεια TETA στην επιφάνεια των ινών πάνω στην οποία έγινε η πρόσδεση του GO. Συγκεκριμένα επόξυ ομάδες που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των ινών ανοίγουν και προσδένονται με το ένα άκρο της αμίνης. Τέλος οι ίνες με τις προσδεδεμένες αμινομάδες τοποθετούνται σε αραιό αλκαλικό διάλυμα GO. Τα στάδια της κατεργασίας φαίνονται αναλυτικά παρακάτω Εικόνα 60. Η ίδια ακολουθήθηκε για όλες τις κατεργασμένες ίνες άνθρακα.



Εικόνα 60. Σχηματική απεικόνιση της πρόσδεσης GO στην επιφάνεια ινών άνθρακα.

8.3 Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα.

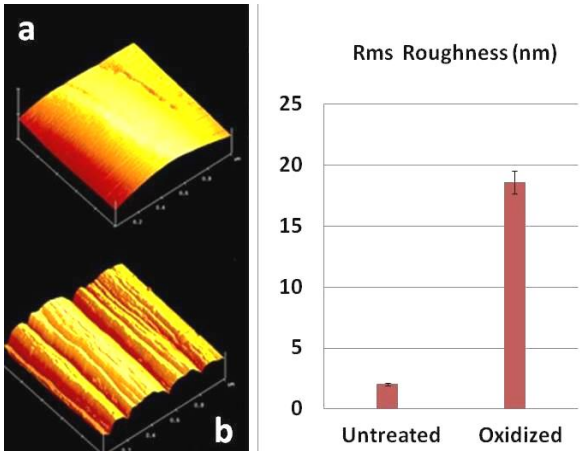
Η μορφολογία των ινών μελετήθηκε με τη χρήση μικροσκοπίας SEM και οι χαρακτηριστικές εικόνες δίνονται στην Εικόνα 61. Όπως είναι εμφανές, τα αποθέματα πολυμερούς απομακρύνονται πλήρως, μετά τη κατεργασία με ακετόνη .



Εικόνα 61. Μικρογραφίες SEM των ινών άνθρακα a-b)κατά την διάρκεια της κατεργασίας με ακετόνη c-d) μετά την κατεργασία με ακετόνη.

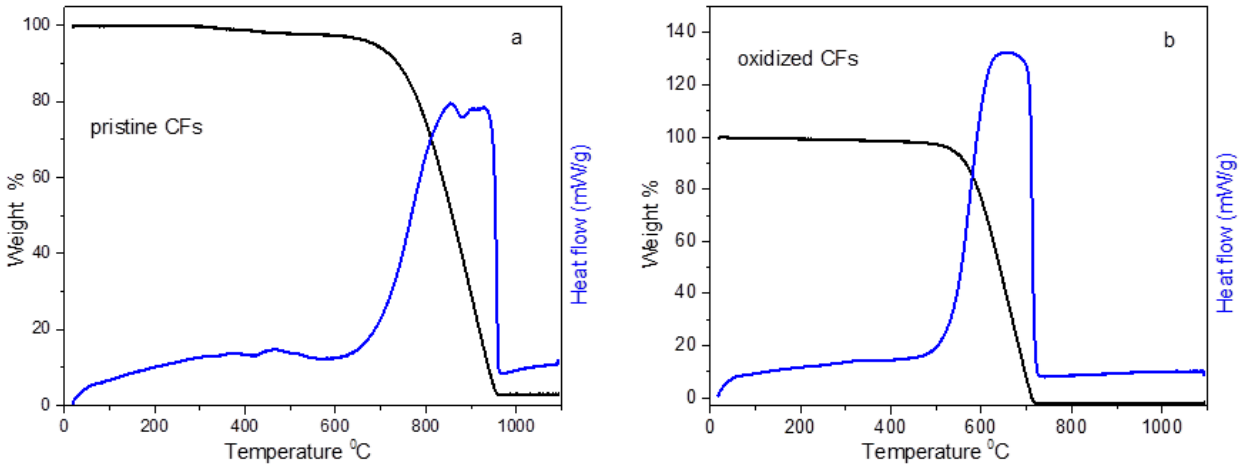
Η απομάκρυνση του πολυμερούς μεταβάλλει τη μορφολογία και αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας των ινών. Από τις μικρογραφίες SEM των ινών άνθρακα (Εικόνα 61) είναι εμφανής η απομάκρυνση της πολυμερικής στοιβάδας. Το πολυμερές, που όπως φαίνεται και από τις εικόνες φέρει μια λεία επιφάνεια απομακρύνεται αφήνοντας μια τραχύτερη επιφάνεια πάνω στις ίνες.

Η χαρακτηριστική μεταβολή της τραχύτητας της επιφάνειας των ινών, μετά την αφαίρεση της πολυμερικής στοιβάδας υποδεικνύεται με τις εικόνες AFM όπως φαίνεται στην Εικόνα 61. Η επιφάνεια των μη επεξεργασμένων ινών εμφανίζεται λεία και ομοιόμορφη. Λίγα στενά αυλάκια, παράλληλα κατανεμημένα κατά μήκος της διαμήκους κατεύθυνσης της ίνας, οφείλονται στη διαδικασία κατασκευής των ινών. Σε σύγκριση με τις μη κατεργασμένες ίνες η επιφάνεια των ινών φαίνεται αρκετά τραχύτερη μετά την κατεργασία δημιουργώντας μεγάλες αυλακώσεις.



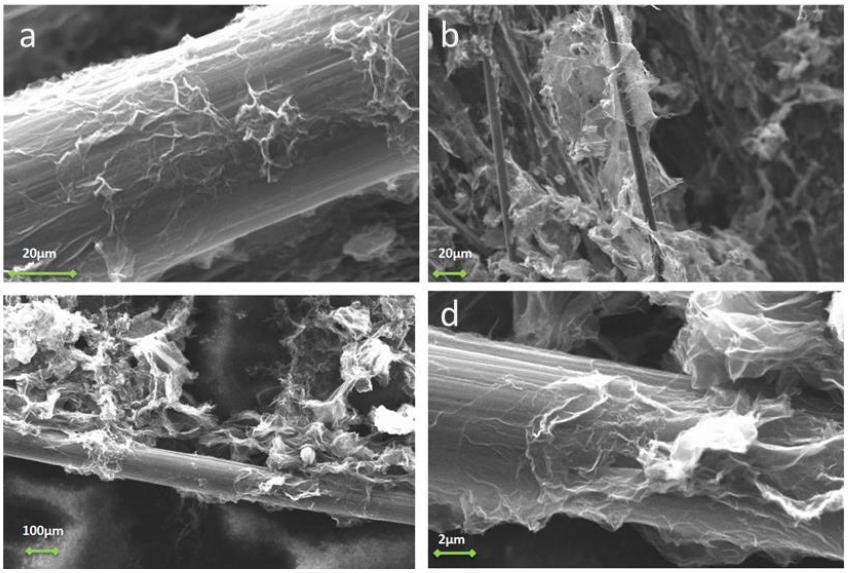
Εικόνα 62. Εικόνες AFM της επιφάνειας των ινών άνθρακα πριν και μετά την κατεργασία με ακετόνη (αριστερά). Ιστόγραμμα που δείχνει τις αντίστοιχες τιμές τραχύτητας (δεξιά).

Από την θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) παρατηρείται ότι οι ακατέργαστες ίνες άνθρακα παρουσιάζουν σταθερή συμπεριφορά μέχρι τους 700 °C με μια μικρή απώλεια βάρους της τάξεως του 2% μεταξύ 350 και 500 °C που οφείλεται στην καύση της πολυμερικής στοιβάδας που τις περιβάλει. Οι κατεργασμένες ίνες άνθρακα αποσυντέθηκαν από 500 μέχρι 700 °C. Η αποσύνθεση τόσο των ακατέργαστων όσο και των κατεργασμένων ινών άνθρακα συνοδεύτηκε από μια ανάλογη εξώθερμη κορυφή που καταγράφηκε με DTA.

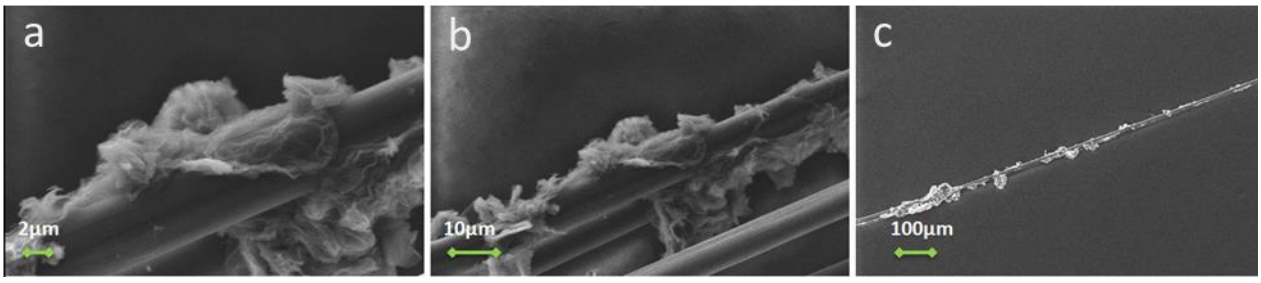


Εικόνα 63. Θερμογραφήματα (TGA) για ίνες άνθρακα πριν και μετά την χημική κατεργασία στη επιφάνεια τους.

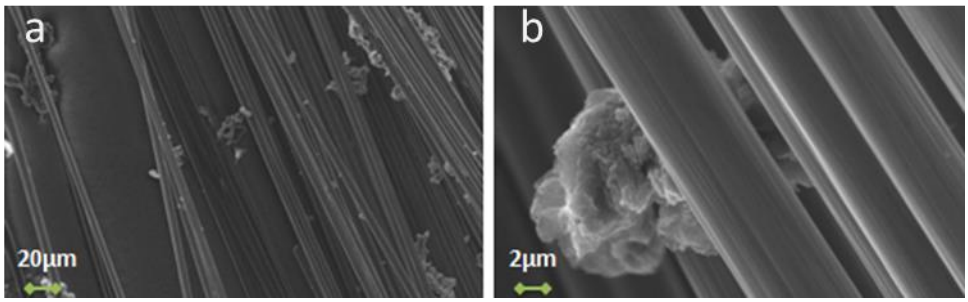
Από τις εικόνες SEM των ινών άνθρακα που υπέστησαν χημική κατεργασία (Εικόνες 64, 65) και των ακατέργαστων ινών άνθρακα (Εικόνα 65), παρατηρείται πως οι επόξυ ομάδες που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια τους συνεισφέρουν στη χημική πρόσδεση των φύλλων GO. Το GO φαίνεται να έχει διασπαρθεί αρκετά ομοιόμορφα στην μεγαλύτερη έκταση των ινών, περιβάλλοντας με αυτό τον τρόπο με γραφενικά φύλλα την τροποποιημένη επιφάνεια. Αντιθέτως οι ακατέργαστες ίνες είναι καθαρές, εγκλωβίζοντας συσσωματώματα GO μεταξύ τους κατά κύριο λόγο μηχανικά ή πιθανότατα και λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων.



Εικόνα 64. Εικόνες SEM ινών άνθρακα κατεργασμένων με υπεροξικό οξύ και προσδεδεμένα φύλλα GO στην επιφάνεια του.

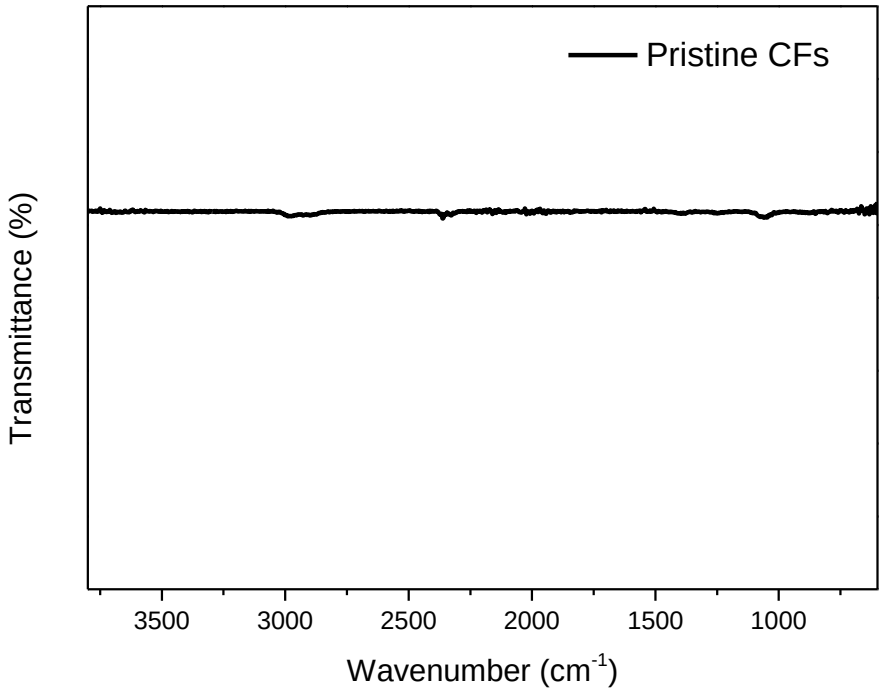


Εικόνα 65. Απεικόνιση ινών άνθρακα που έχουν αλληλεπιδράσει με GO μετά από την κατεργασία με χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ.



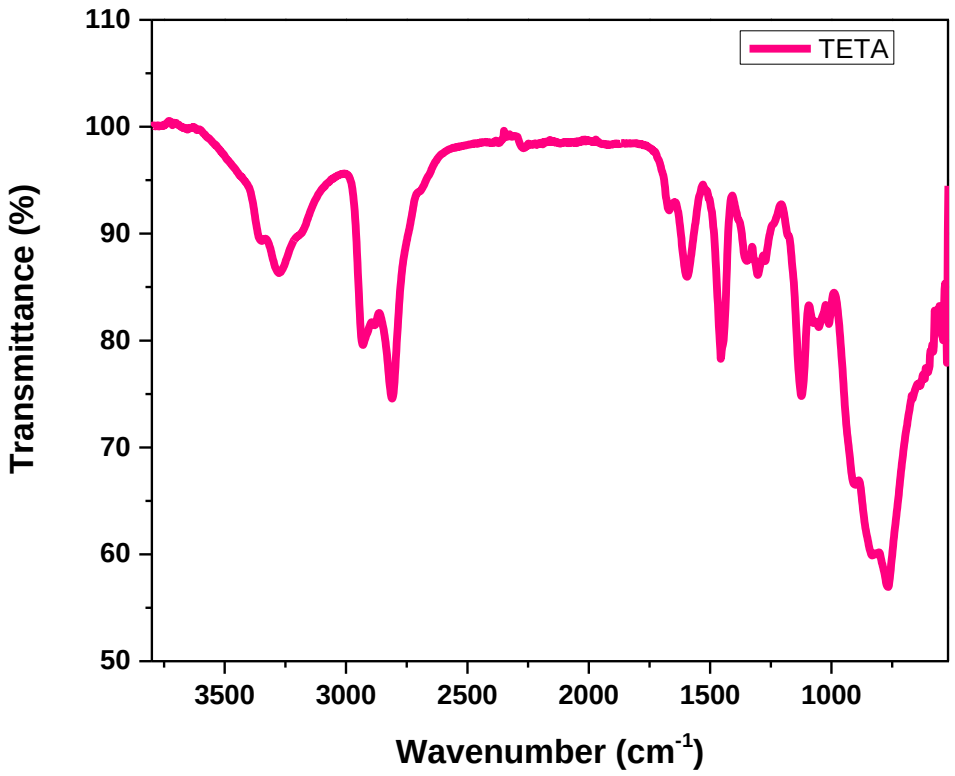
Εικόνα 66. Εικόνες SEM ακατέργαστων ινών με GO.

Στην Εικόνα 67 απεικονίζεται τα φάσματα FT-IR/ATR ακατέργαστων ινών άνθρακα. Όπως είναι εμφανές οι ακατέργαστες ίνες δεν εμφανίζουν καμία έντονη κορυφή, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στη συμμετρική τους δομή. Όπως είναι γνωστό από την αρχή λειτουργίας της Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier, στη περίπτωση που δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη δόνηση, όπως για παράδειγμα στα διατομικά μόρια που αποτελούνται από όμοια άτομα, τότε η αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με το μόριο είναι ανενεργή, με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται απορροφήσεις στο IR φάσμα.

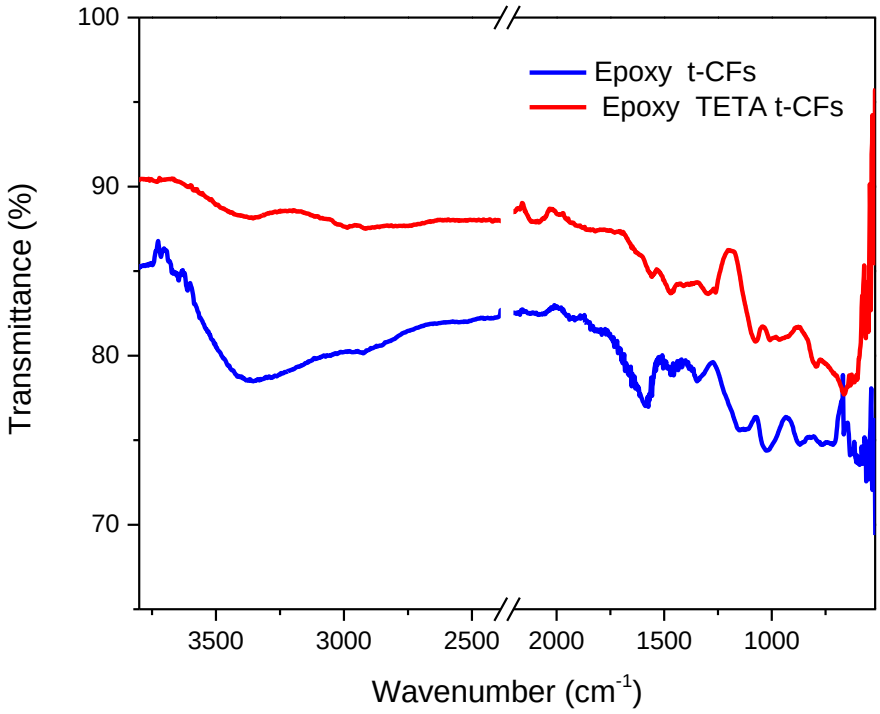


Εικόνα 67. Φάσμα FT-IR/ATR ακατέργαστων ινών άνθρακα.

Παρακάτω (Εικόνα 68) παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα της ΤΕΤΑ.

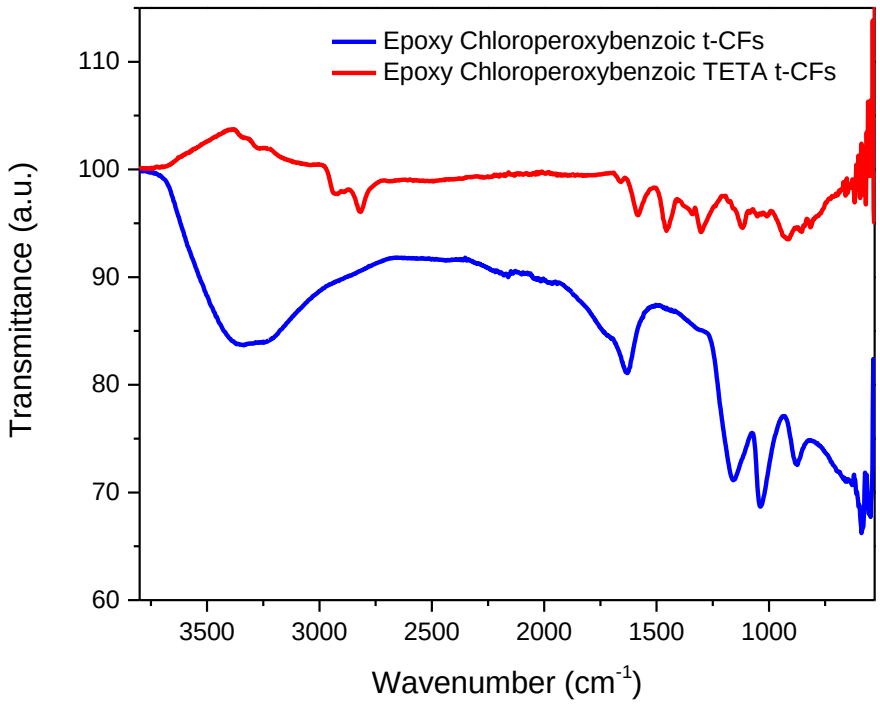


Εικόνα 68. Φάσμα FT-IR/ATR της ΤΕΤΑ.



Εικόνα 69. Φάσματα FT-IR κατεργασμένων ινών άνθρακα.

Μετά την κατεργασία των ινών άνθρακα με αιθανικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου εμφανίζεται έντονη και πλατιά κορυφή σε κυματάριθμο 3367 cm^{-1}που οφείλεται στη δόνηση τάσης ν(O-H). Σε 1592 cm^{-1} εμφανίζεται επίσης έντονη κορυφή που οφείλεται σε δόνηση τάσης ν(C=C). Επιπλέον οι κορυφές σε 1467 cm^{-1} και 1340 cm^{-1} οφείλονται σε ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης των ομάδων δ(C-H) και C-N. Οι κορυφές σε 1125 cm^{-1} και 1028 cm^{-1} υποδεικνύουν δόνηση τάσης των επόξυ ομάδων ν(C-O). Στη συνέχεια, αφού οι ίνες άνθρακα εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα με TETA εκτός από την κορυφή που εμφάνισαν σε 3348 cm^{-1} λόγω δόνηση τάσης ν(O-H) και την κορυφή λόγω δόνηση τάσης της ομάδας ν(C-H) σε 2987 cm^{-1} και 2916 cm^{-1} εμφάνισε επίσης τις χαρακτηριστικές κορυφές της TETA. Συγκεκριμένα σε 1557 cm^{-1}, 1470 cm^{-1} και 1268 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται σε ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης της ομάδας δ(N-H), ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης δ(C-H) και δόνηση τάσης ν(C-O) αντίστοιχα.



Εικόνα 70. Φάσματα FT-IR κατεργασμένων ινών άνθρακα.

Μετά την κατεργασία των ινών άνθρακα με χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ εμφανίστηκε μια ευρεία κορυφή υψηλής έντασης σε 3308 cm^{-1} λόγω δόνηση τάσης των ν(O-H). Επιπλέον έντονη κορυφή εμφανίζεται σε 1640 cm^{-1} λόγω δόνησης τάσης της ομάδας ν(C=C). Τέλος οι έντονες κορυφές που εμφανίζονται σε 1161 cm^{-1} και 1032 cm^{-1}, οι οποίες οφείλονται σε δόνηση τάσης των επόξυ ομάδων ν(C-O). Μετά την εμβάπτιση των ινών σε υδατικό διάλυμα με TETA, η έντονη κορυφή στα 3308 εξαλείφθηκε και εμφανίστηκαν δυο νέες κορυφές σε 2921 cm^{-1} και 2819 cm^{-1} λόγω δόνηση τάσης της ομάδας ν(C-H). Στη συνέχεια εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της TETA σε 1581 cm^{-1} και 1456 cm^{-1} που οφείλονται σε ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης της ομάδας δ(N-H) και ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης της ομάδας δ(C-H). Οι κορυφές σε 1299 cm^{-1} και 1119 cm^{-1} οφείλονται σε δόνηση τάσης των ομάδων ν(C-O).

Κατεργασία με επιχλωρυδρίνη.

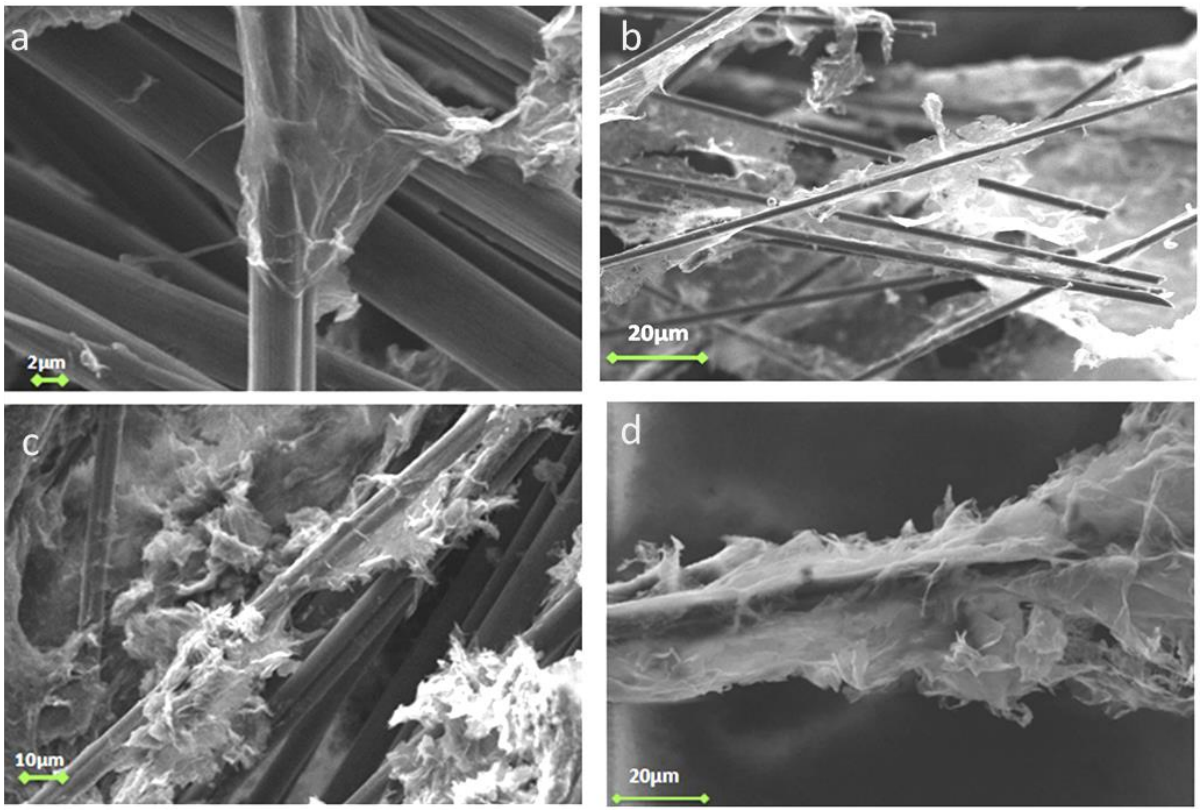
Η επιχλωρυδρίνη προσδέθηκε πάνω στην επιφάνεια των κατεργασμένων ινών άνθρακα με δυο τρόπους, είτε πάνω στις καρβοξυλικές ομάδες είτε στα φαινολικά ΟΗ χρησιμοποιώντας το άκρο με την επόξυ ομάδα ή με αυτή του χλωρίου αντιστοίχως όπως φαίνεται και από την σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης στην Εικόνα 66. Και οι δυο τρόποι σε αλκαλικό περιβάλλον

σχηματίζουν επόξυ ομάδες πάνω στην επιφάνεια των ινών άνθρακα. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε διάλυμα με TETA. Οι επόξυ ομάδες που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των ινών ανοίγουν και προσδένονται με το ένα άκρο της αμίνης. Τέλος οι ίνες με τις προσδεδεμένες αμινομάδες τοποθετούνται σε αραιό αλκαλικό διάλυμα GO.

Η πρόσδεση των γραφενικών φύλλων στην επιφάνεια των ινών είναι εμφανή στην Εικόνα 71 μετά από 24 ώρες του δείγματος στους 95 ^{o}C ενώ μελετήθηκε εκτενώς και με SEM.



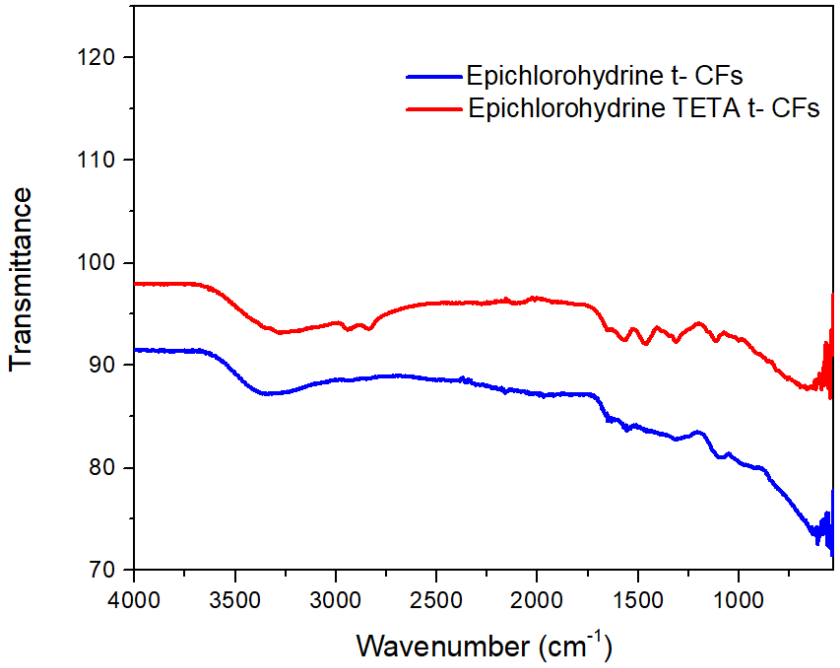
Εικόνα 71. Μακροσκοπικές εικόνες a) Κατεργασμένες ίνες άνθρακα σε αλκαλικό διάλυμα GO πριν τη θέρμανση b) Μετά από θέρμανση, τα γραφενικά φύλλα έχουν προσδεθεί επιτυχώς πάνω στην επιφάνεια των ινών.



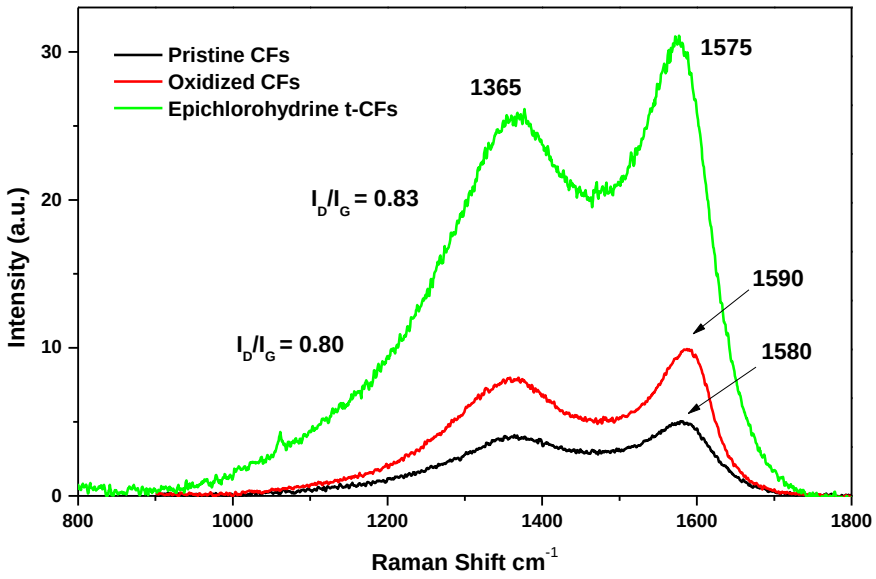
Εικόνα 72. Μικρογραφίες SEM των ινών άνθρακα μετά από κατεργασία με επιχλωρυδρίνη επικαλυμμένες με φύλλα GO.

Από εξέταση των εικόνων SEM των κατεργασμένων με επιχλωρυδρίνη ινών διαπιστώθηκε ότι οι ίνες έχουν επικαλυφθεί σχεδόν ομοιόμορφα με γραφενικά φύλλα (Εικόνα 72).

Μετά την κατεργασία των ινών άνθρακα με επιχλωρυδρίνη εμφανίζεται κορυφή σε κυματάριθμο 3331 cm^{-1} λόγω δόνηση τάσης των ν(O-H) και μια κορυφή σε 1646 cm^{-1} που οφείλεται σε δόνηση τάσης της ομάδας ν(C=C). Οι κορυφές σε 1290 cm^{-1} και 1080 cm^{-1} υποδεικνύουν δόνηση τάσης ν(C-O) των επόξυ ομάδων. Μετά την κατεργασία με επιχλωρυδρίνη οι ίνες εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα με TETA. Ο εμπλουτισμός με αμινομάδες στην επιφάνεια των ινών επιβεβαιώνεται με την εμφάνιση πλατιάς κορυφής μεταξύ 3368 cm^{-1} και 3270 cm^{-1} που οφείλεται σε δόνηση τάσης ν(O-H) και δόνηση κάμψης του δεσμού της ν(N-H). Οι δυο κορυφές που διακρίνονται σε 2930 cm^{-1} και 2827 cm^{-1} αποδίδονται σε δόνηση τάσης της ομάδας ν(C-H). Τέλος οι κορυφές σε 1571 cm^{-1}, 1466 cm^{-1} και 1112 cm^{-1}, 1312 cm^{-1} οφείλονται σε ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης της ομάδας δ(N-H), ψαλιδοειδή δόνηση της ομάδας δ(C-H) και δόνηση του δεσμού C-N αντίστοιχα και αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές της TETA .

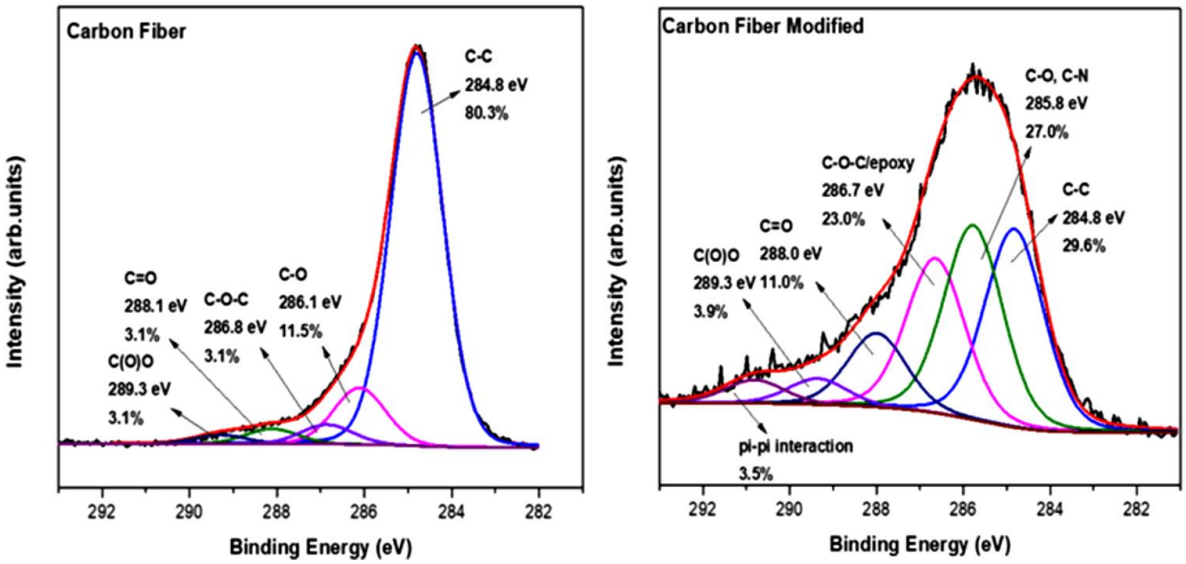


Εικόνα 73. Φάσματα FT-IR κατεργασμένων με επιχλωρυδρίνη ινών άνθρακα.



Εικόνα 74. Φάσματα Raman των ακατέργαστων, των οξειδωμένων και εμπλουτισμένων με επόξυ ινών άνθρακα

Τα φάσματα Raman των ακατέργαστων, των οξειδωμένων και εμπλουτισμένων με εποξυ ινών άνθρακα εμφανίζονται στη Εικόνα 74. Το φάσμα των ινών άνθρακα περιέχει δύο χαρακτηριστικές κορυφές, οι οποίες αποδίδονται στη γραφιτική του φύση, E_{2g} G στα ~1580 cm^{-1} και την D στα ~1365 cm^{-1}. Στο φάσμα των εμπλουτισμένων με επόξυ ινών, η κορυφή G εμφανίστηκε ελαφρώς μετατοπισμένη στα 1590 cm^{-1} λόγω της συμβολής της D' ζώνης γύρω στα 1610 cm^{-1}, η οποία είναι πιο έντονη μετά την εισαγωγή ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια τους. Ο λόγος I_D/I_G μετά την αντίδραση με επιχλωρυδρίνη ήταν ελαφρώς αυξημένος και η αύξηση αυτή οφείλεται στην εισαγωγή των επόξυ ομάδων.



Εικόνα 75. Φάσματα ανάλυσης υψηλής ενέργειας XPS στη περιοχής C1s (280-295 eV).

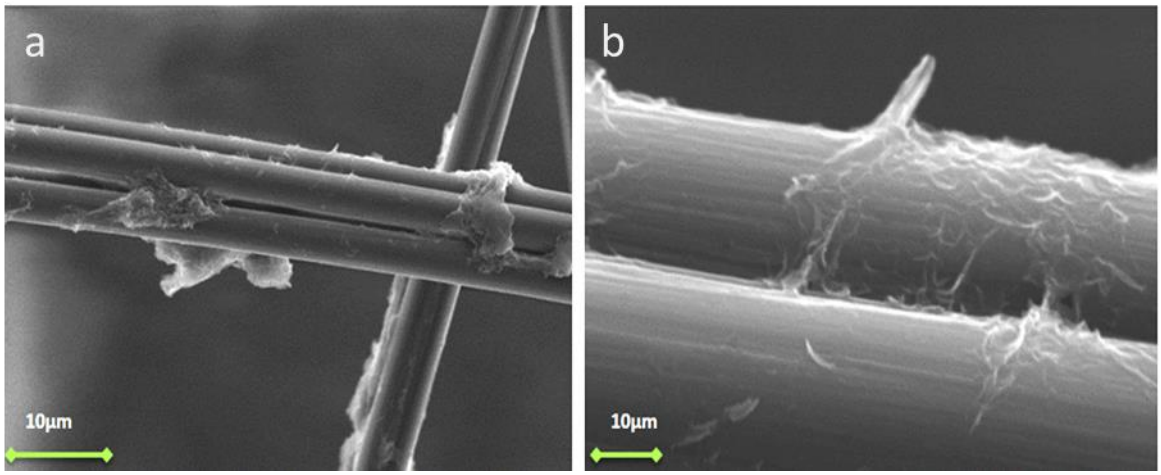
Προκειμένου να προσδιοριστούν περαιτέρω οι λειτουργικές ομάδες των ινών άνθρακα μετά την κατεργασία με επιχλωρυδρίνης χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλετρονίου ακτίνων Χ (XPS). Από τα φάσματα υψηλής ανάλυσης C1s προκλήθηκαν αρκετές αλλαγές μετά από την χημική τροποποίηση. Τα φάσματα των ινών άνθρακα στην περιοχή C1s εμφάνισαν μια κορυφή η οποία μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους κορυφές, η κάθε μια από τις οποίες έχει διαφορετική ενέργεια δέσμευσης εξαιτίας του διαφορετικού είδους δεσμών που αντιπροσωπεύουν. Η πρώτη κορυφή στα 284.8 eV αντιπροσωπεύει τους δεσμούς C-C και κατέχει το ποσοστό 80.3% της επιφάνειας των ακατέργαστων ινών, ενώ για τις κατεργασμένες το ποσοστό αυτό μειώνεται σε 29.6%. Οι υπόλοιπες κορυφές προέρχονται από του δεσμούς του C με O. Η μετατόπιση της κορυφής από τα 286.1 eV, για τις ακατέργαστες ίνες στα 285.8 eV οφείλεται στην

παρουσία λειτουργικών ομάδων και τους δεσμούς C-N και C-O που εμπλουτίζουν την επιφάνεια μετά την κατεργασία των ινών. Η επιτυχία της κατεργασίας των ινών επιβεβαιώνεται επίσης από την αύξηση της κορυφής στα 286.8 eV από 3.1% στα 23%. Η αύξηση αυτή οφείλεται στις επόξυ λειτουργικές ομάδες[12-14].

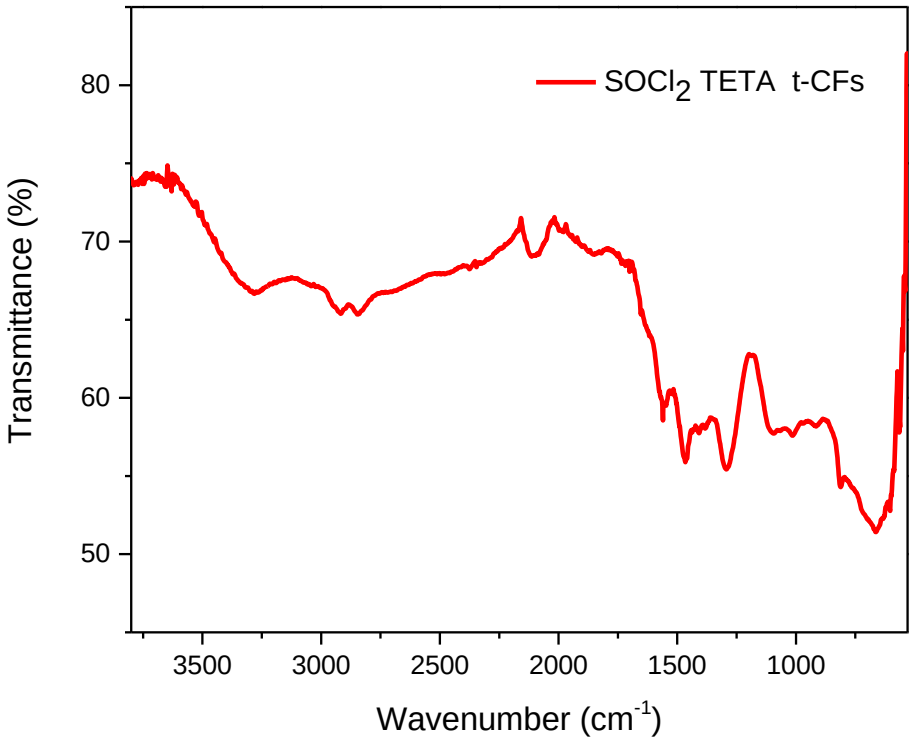
Κατεργασία με $SOCl_2$.

Μια ακόμα κατεργασία που μελετήθηκε ήταν οι αντιδράσεις με $SOCl_2$ όπου τα καρβοξύλια (-COOH) στην επιφάνεια των ινών, μετατρέπονται σε ακυλοχλωρίδια (-COCl) .

Με τον ίδιο τρόπο η διαμίνη προσδέθηκε πάνω στα ακυλοχλωρίδια που σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια των ινών μετά από την χημική κατεργασία της επιφάνειας τους. Απο τις παρακάτω εικόνες SEM φαίνεται πως τα φύλλα γραφενίου του οξειδίου προσδένονται πάνω στην τροποποιημένη επιφάνεια αρκετά ομοιόμορφα.



Εικόνα 76. Μικρογραφίες SEM των ινών άνθρακα μετά από κατεργασία με $SOCl_2$ επικαλυμμένες με GO.



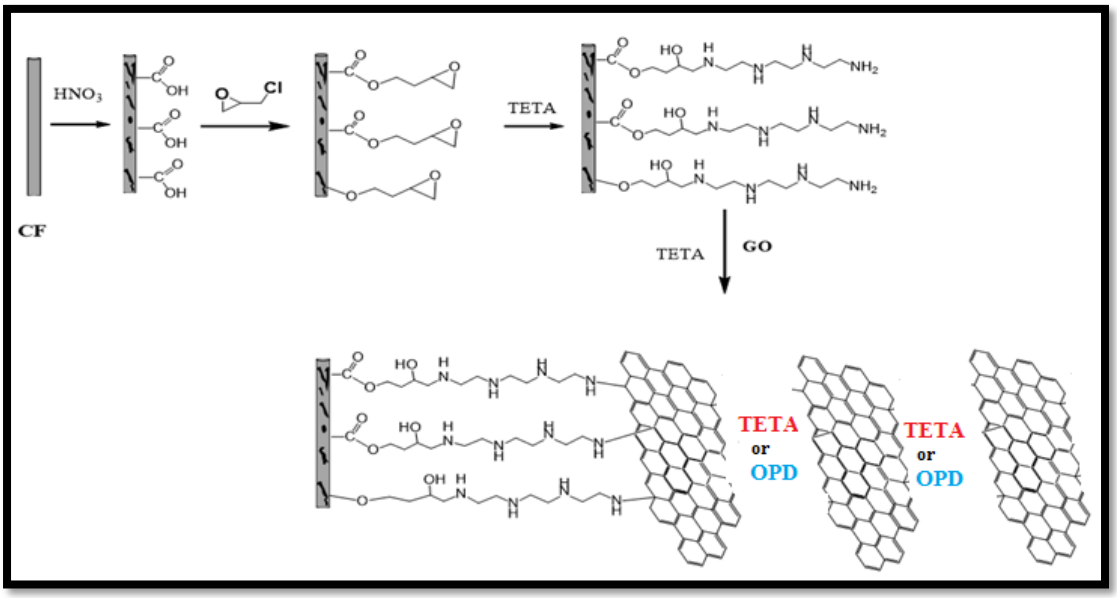
Εικόνα 77. Φάσμα FT-IR κατεργασμένων με $SOCl_2$ ινών άνθρακα.

Μετά την κατεργασία με $SOCl_2$ οι ίνες εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα με TETA. Με τη χρήση φασματοσκοπίας FTIR/ATR ο εμπλουτισμός με αμινομάδες στην επιφάνεια των ινών επιβεβαιώνεται με την εμφάνιση κορυφής σε κυματάριθμο 3330 cm^{-1} που οφείλεται σε δόνηση τάσης ν(N-H). Οι δυο κορυφές που διακρίνονται σε 2927 cm^{-1} και 2840 cm^{-1} αποδίδονται σε δόνηση τάσης της ομάδας ν(C-H). Τέλος οι κορυφές σε 1568 cm^{-1}, 1471 cm^{-1} και 1295 cm^{-1} οφείλονται σε ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης της ομάδας δ(N-H) και ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης της ομάδας δ(C-H) που αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές της TETA (Εικόνα 77).

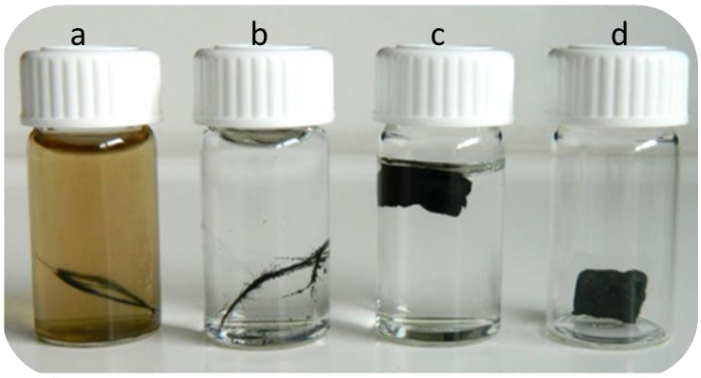
8.4 Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων αεροπηκτωμάτων GO.

Στη συνέχεια, αφού ολοκληρώθηκαν οι κατεργασίες στην επιφάνεια των ινών, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή σύνθετων αεροπηκτωμάτων γραφενίου. Συγκεκριμένα έγινε η πρόσδεση των ινών σε αεροπηκτώματα, προσθέτοντας τις επικαλυμμένες με GO ίνες σε διάλυμα για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων, όπως παρασκευάστηκαν στο 7ο κεφάλαιο της Διατριβής. Κατόπιν τοποθετήθηκε σε καλά σφραγισμένο δοχείο και παρέμειναν στο φούρνο στους 95 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης αφού τα δείγματα είχαν σχηματίσει υδρογέλη, πραγματοποιήθηκαν πλύσεις προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια αμίνης που δεν αντέδρασε. Τέλος με λυοφιλοποίηση απομακρύνθηκε το νερό και σχηματίστηκαν το αεροπηκτώματα γραφενίου ενισχυμένα με χημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα.

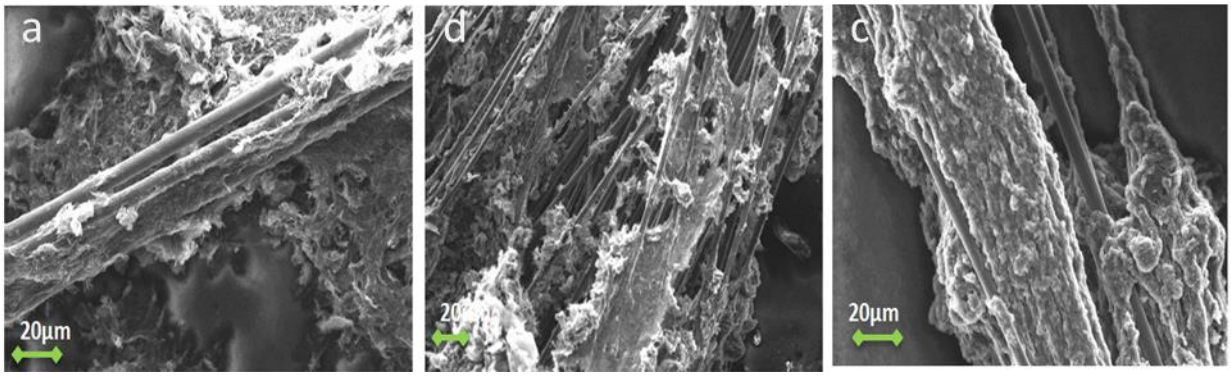
Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν δείγματα με TETA ή OPD ενώ μέσω ενίσχυσης επιλέχθηκαν οι ίνες άνθρακα που υπέστησαν χημικής τροποίησης με επιχλωριδρύνη.



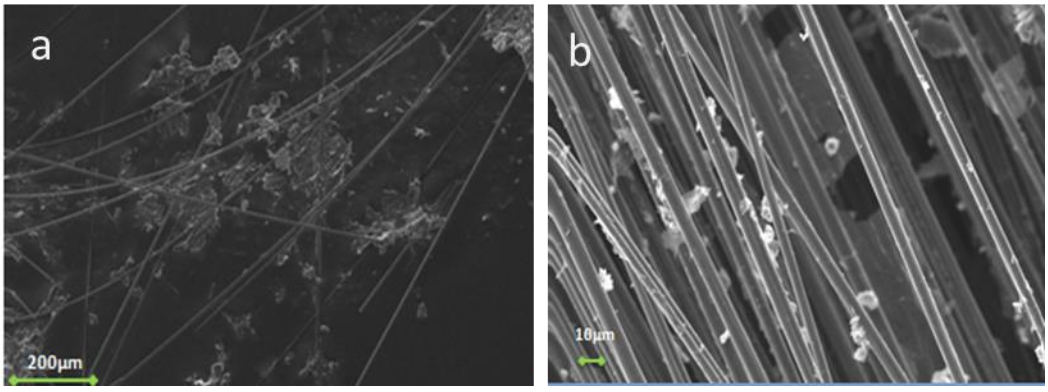
Εικόνα 78. Σχηματική απεικόνιση της κατεργασίας με επιχλωρυδρίνη στην επιφάνεια των οξειδωμένων ινών άνθρακα η οποία ακολουθείται με από την ενσωμάτωση τους σε γραφενικό αεροπήκτωμα με TETA.



Εικόνα 79. Μακροσκοπικές εικόνες a) κατεργασμένες με επιχλωρυδρίνη ίνες άνθρακα σε αραιό διάλυμα GO, b) μετά τη θέρμανση το GO προσδέθηκε στις ίνες, c) υδρογέλη με ίνες, d) γραφενικό αερωπήκτωμα με χημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα.



Εικόνα 80. Σύνθετα αεροπηκτώματα με TETA με ίνες κατεργασμένες b) με αιθανολικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου b) με επιχλωρυδρίνη c) με $SOCl_2$.

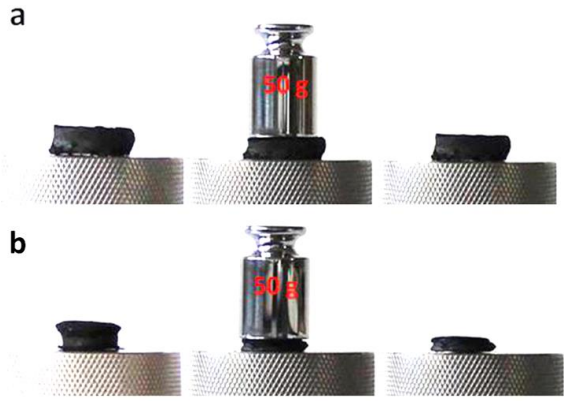


Εικόνα 81. Σύνθετα αεροπηκτώματα με TETA και ίνες ακατέργαστες.

Από τις μικρογραφίες SEM στην Εικόνα 80 είναι εμφανές πως όλες οι ίνες ενσωματώθηκαν επιτυχώς στα αεροπηκτώματα. Συγκεκριμένα στην πρώτη εικόνα φαίνονται ίνες κατεργασμένες με αιθανολικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Στην δεύτερη εικόνα όπου εμφανίζονται κατεργασμένες με επιχλωρυδρίνη και στην τρίτη ίνες επεξεργασμένες με $SOCl_2$. Στην δεύτερη εικόνα οι ίνες φαίνονται να έχουν διασπαρθεί πιο ομοιόμορφα μέσα στο αεροπήκτωμα ενώ αντίθετα στις άλλες δυο οι ίνες σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα μέσα στο αεροπήκτωμα. Στην Εικόνα 81 εμφανίζονται ακατέργαστες ίνες άνθρακα μέσα σε αεροπήκτωμα. Οι ίνες φαίνονται καθαρές με ελάχιστα συσσωματώματα γραφενικών φύλλων προσκολλημένα ανάμεσα τους είτε μηχανικά είτε λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Παρά το πολύ χαμηλό τους βάρος τα μη ενισχυμένα αεροπηκτώματα γραφενίου, όπως παρασκευάστηκαν στο πρώτο κεφάλαιο, εμφάνισαν εξαιρετική μηχανική αντοχή όπως εκφράστηκε από την ικανότητας τους να υποστηρίζουν φορτία αρκετά μεγαλύτερα από τα δικά τους χωρίς σημάδια παραμόρφωσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 82. Η τοποθέτηση ενός τυπικού βάρους 50 g στην κορυφή αεροπηκτώματος που παρασκευάστηκε με OPD, οδήγησε σε συμπίεση περίπου 25%. Μετά την απομάκρυνση του βάρος το δείγμα επανήλθε στο αρχικό του ύψος. Παρόμοια ελαστική συμπίεση παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με αρωματικές αμίνες. Τα αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν με αλειφατικές διαμίνες εμφάνισαν ανελαστική συμπίεση.

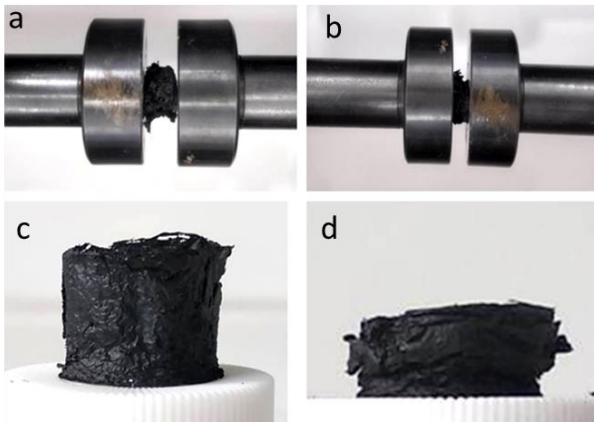
Η διαφορά πιθανόν να οφείλεται στη περίσσεια αμινομάδων που φέρει η TETA και στον αλειφατικό της χαρακτήρα που την καθιστά πιο ευέλικτη. Επομένως κατά την διαδικασία της παρασκευής, η συσσωμάτωσης των φύλλων προηγείται της αναγωγής και κατ’ επέκταση οδηγούν σε δείγματα με μικρότερη ελαστικότητα.



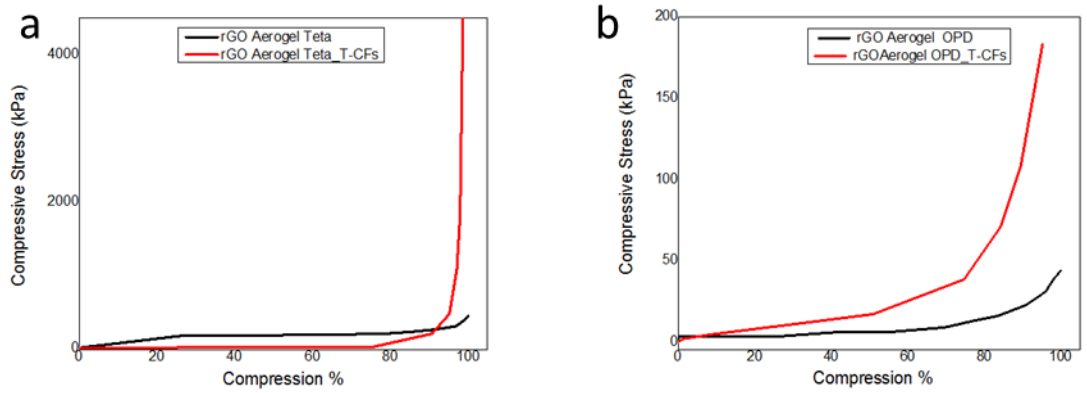
Εικόνα 82. a) Αεροπήκτωμα με OPD b) αεροπήκτωμα με TETA πριν και μετά την εφαρμογή βάρους 50 g στην επιφάνεια τους.

Προκειμένου να μελετηθεί και η συνεισφορά των ινών στα αεροπηκτώματα γραφενίου παρασκευάστηκαν και ενισχυμένα δείγματα με TETA ή OPD ενώ ως μέσω ενίσχυσης επιλέχθηκαν οι ίνες που υπέστησαν κατεργασία με επιχλωρυδρίνη.

Συγκρίνοντας τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την ίδια αμίνη, δείγματα που ενισχύθηκαν με ίνες άνθρακα παρουσιάζουν βέλτιστα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα όλα τα δείγματα εμφάνισαν τρία στάδια παραμόρφωσης: γραμμική ελαστική περιοχή κάτω από μικρά φορτία συμπίεσης, μια περιοχή συμπίεσης και τέλος μια περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης. Τα ενισχυμένα αεροπηκτώματα με OPD παρουσίασαν σχεδόν τέσσερις φορές μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη από τα μη ενισχυμένα. Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα με TETA εμφανίζουν μια μεγάλη διαφορά στη θλιπτική αντοχή η οποία απο τα 500 αυξάνεται στα 4500 kPa.



Εικόνα 83. Δοκιμές θλίψης αεροπηκτώματος με TETA .



Εικόνα 84. Διαγράμματα δοκιμών θλίψης για a) αεροπηκτώματα με TETA με και χωρίς ίνες b) αεροπηκτώματα OPD με και χωρίς ίνες.

Πίνακας 7. Διατομή, ηλεκτρική αντίσταση και ειδική ηλεκτρική αντίσταση ενισχυμένων και μη αεροπηκτωμάτων.

	***S* (m^2) (*10^{-4})**	***R* (kΩ)**	**ρ (Ωm)**
***rGO*$_{Teta}$**	**1.8**	**3.6**	**129.6**
rGO*$_{Teta}$*-CF	**1.8**	**0.8**	**28.8**
***rGO*$_{OPD}$**	**2.5**	**0.3**	**15**
rGO*$_{OPD}$*-CF	**2.5**	**0.1**	**5**

*Το πάχος για όλα τα δείγματα ήταν κοινό l= 0.005 m

*Η εξίσωση για τον υπολογισμό της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης δίνετε στο Παράρτημα (σελ.186).

Όπως προαναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο η αναγωγή επιτεύχθηκε συνοδευόμενη από την αυξημένη αγωγιμότητα και όπως είναι γνωστό και από τη βιβλιογραφία το αναγωγικό μέσο επηρεάζει άμεσα την αγωγιμότητα του τελικού προϊόντος. Το αεροπήκτωμα που παρασκευάστηκε με την αρωματική OPD παρουσίασε αυξημένη αγωγιμότητα σε σύγκριση με την αλειφατική, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την άμεση συσσωμάτωση των φύλλων οξειδίου του γραφενίου και κατ' επέκταση καλύτερη μηχανική σταθερότητα αλλά μειωμένη αγωγιμότητα σε σχέση με την αρωματική. Τα ενισχυμένα με τροποποιημένες ίνες άνθρακα, και στις δύο περιπτώσεις εμφάνισαν σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας σε σχέση με τα σκέτα αεροπηκτώματα. Η συμπεριφορά

αυτή είναι αναμενόμενη και οφείλεται στο γεγονός ότι οι τροποποιημένες ίνες δρουν ως αγώγιμα μονοπάτια ανάμεσα από το υλικό και τους πόρους που αποτελούν το αεροπήκτωμα που επιτρέποντας την καλύτερη και πιο ομαλή μεταφορά του ρεύματος.

8.5 Συμπεράσματα.

Σ'αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε μελέτη τεσσάρων διαφορετικών αντιδράσεων για την τροποποίηση της επιφάνεια των ινών άνθρακα, ενώ στη συνέχεια οι τροποποιημένες ίνες ενσωματώθηκαν σε αεροπηκτώματα οξειδίου του γραφενίου με την χρήση μιας αλειφατικής και μια αρωματικής διαμίνης, προκειμένου να επέλθουν συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε απογύμνωση των ινών άνθρακα από την πολυμερική τους στοιβάδα. Απο τις μικρογραφίες SEM παρατηρήθηκε η επιτυχής απομάκρυνση του πολυμερούς από την επιφάνεια των ινών, ενώ παράλληλα μέσω AFM μελετήθηκε η αλλαγή που επέφερε αυτή η διαδικασία στην επιφάνεια των ινών, αυξάνοντας την τραχύτητα στην επιφάνεια έως και εννέα φορές παραπάνω.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις πρότυπες κατεργασίες, με διαφορετικά αντιδραστήρια προκειμένου να δημιουργηθούν επόξυ δραστικές ομάδες στην επιφάνεια των ινών. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε και κατεργασία, γνωστή από τη βιβλιογραφία, με σκοπό οι ομάδες καρβοξυλίου που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια των ινών μετά την απογύμνωση τους από το πολυμερές και τη οξείδωση που υπέστησαν να μετατραπούν σε χλωρίδια. Στη συνέχεια πάνω στις λειτουργικές ομάδες που δημιουργήθηκαν προσδέθηκε αλειφατική διαμίνη. Μέσω φασματοσκοπίας FT-IR επιβεβαιώθηκε η επιτυχία όλων των αντιδράσεων, ενώ στη συνέχεια με μικρογραφίες SEM έγινε εμφανή η πρόσδεση των φύλλων γραφενίου του οξειδίου στις κατεργασμένες ίνες, συγκριτικά με τις ακατέργαστες.

Τέλος οι κατεργασμένες ίνες ενσωματώθηκαν σε αεροπηκτώματα οξειδίου του γραφενίου. Τα ενισχυμένα αεροπηκτώματα παρουσίασαν καλύτερη μηχανική αλλά και ηλεκτρική συμπεριφορά καθώς οι ίνες άνθρακα ενισχύουν την τρισδιάστατη δομή και παράλληλα δρουν ως αγώγιμοι φορείς.

Επιπλέον τα φύλλα γραφενίου του οξειδίου που προσδένουν πάνω στις χημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα οδηγούν σε σημαντικές αυξήσεις της επιφανειακής ενέργειας των ινών και της διαβρεξιμότητας τους, γεγονός που μπορεί να επιφέρει καλύτερη διεπιφάνεια μεταξύ της ίνας και του υλικού της μήτρας.

8.6 Βιβλιογραφία.

[1] Koutroumanis N., et al. A novel mild method for surface treatment of carbon fibers in epoxy matrix. *Composites Science and Technology* 157: 178-184 (2018).

[2] Gao B., et al. Effect of a multiscale reinforcement by carbon fiber surface treatment with graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties of reinforced carbon/carbon composites. *Composites: Part A* 90: 433-440 (2016).

[3] Sharma M., et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Composites Science and Technology* 102: 35-50 (2014).

[4] Qian H., et al. Hierarchical Composites Reinforced with Carbon Nanotube Grafted Fibers: The Potential Assessed at the Single Fiber Level. *Chem Mater* 20: 1862-1869 (2008).

[5] Zhang R.L., et al. Enhanced mechanical properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites by fiber surface treatment with graphene oxide/polyhedraloligomeric silsesquioxane. *Composites: Part A* 84: 455-463 (2016).

[6] Tang L.G., Kardos J.L. A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Polymer Matrix. *Polymer Composites* 18: 100-113 (1997).

[7] Pittman jr C.U., et al. Gardner S.D. Reactivities of amine functions grafted to carbon fiber surfaces by tetraethylenepentamine. Designing interfacial bonding. *Carbon* 35: 929-943 (1997).

[8] Tran M.Q., et al. CFs reinforced poly (vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fiber/polymer adhesion. *Comp Sci Tech* 68: 1766-76 (2008).

[9] Jang J., Yang H. The effect of surface treatment on the performance improvement of CFs/polybenzoxazine composites. *J Mater Sci* 35: 2297-2303 (2000).

[10] Zhang X., et al. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites. *Appl Phys A* 95: 793-9 (2000).

[11] Li J., et al. The effect of surface modification with nitric acid on the mechanical and tribological properties of CFs-reinforced thermoplastic polyimide composite. S*urf Interf Anal* 41: 759-63 (2009).

[12] Vrettos K., Spyrou K., Georgakilas V. Graphene Aerogel Growth on Functionalized Carbon Fibers. *Molecules* 25:1295 (2020).

[13] Wu T., et al. Asymmetric capacitive deionization utilizing nitric acid treated activated carbon fiber as the cathode. *Electrochemical Acta* 176: 426-433 (2016).

[14] Ganguly A., et al. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution in Situ X-ray-Based Spectroscopies. *J Phys Chem C* 115: 17009-17019 (2011)**.**

[15] Dai Z., et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science* 257: 6980-6985 (2011).

Κεφάλαιο 9ο

Αεροπηκτώματα γραφενίου ενισχυμένα με Θειούχο Νάτριο (Na_2S)

9.1 Εισαγωγή

Ύστερα από την επιτυχή ενσωμάτωση των κατεργασμένων ινών άνθρακα, τα γραφενικά αεροπηκτώματα μελετήθηκαν ως σύστημα για ενεργειακές εφαρμογές**.** Συγκεκριμένα για την περαιτέρω ενίσχυση της ηλεκτροχημικής τους απόδοσης τα υβριδικά αεροπηκτώματα εμποτίστηκαν με ιόντα θείου και εφαρμόστηκαν ως ηλεκτρόδια ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούν το πλέον διαδεδομένο μέσω αποθήκευσης ενέργειας για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, λόγω της υψηλής ενεργειακής τους πυκνότητας, την μεγάλη διάρκεια ζωής καθώς επίσης παρέχουν καλή ενεργειακή ισχύ έναντι των ορυκτών καυσίμων [1-3].

Ο γραφίτης ως ανοδικό υλικό των εμπορικών μπαταριών ιόντων λιθίου φέρει σχετικά χαμηλή θεωρητική ειδική χωρητικότητα (372 mAh g^{-1}). Είναι γνωστό πως η αύξηση της ειδικής χωρητικότητας σε συνδυασμό με την αύξηση του ρυθμού αποφόρτισης- φόρτισης αποτελούν τα κλειδιά για την βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών αυτών[4-5].

Ωστόσο, το γραφένιο μπορεί να επιφέρει προϊόντα με βελτιωμένα χαρακτηριστικά σε σχέση με τα μέχρι τώρα. Ειδικότερα τρισδιάστατες πορώδης δομές που φέρουν ως δομική τους μονάδα το γραφένιο έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για πιθανές εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου [6], υπερπυκνωτές[7], ως καταλυτικά μέσα[8] και άλλα. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν σε συνδυασμό με την πορώδη αρχιτεκτονική τους, τα αεροπηκτώματα γραφενίου μπορούν να παρέχουν πολυδιάστατες διαδρομές μεταφοράς ηλεκτροδίων και να αυξήσουν την επαφή μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, μειώνοντας την απόσταση τόσο για τα ιόντα όσο και για τα ηλεκτρόνια, γεγονός που μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην βελτίωση των συστημάτων αυτών·[9-10]. Για την περαιτέρω ενίσχυση της ηλεκτροχημικής απόδοσης των ηλεκτροδίων και την αύξηση των θέσεων αποθήκευσης, έχει αποδειχθεί ότι συνεισφέρει η εναπόθεση ετεροατόμων (N, S, B, κ.α.) στο εσωτερικό των τρισδιάστατων γραφενικών δομών[11-13]. Μεταξύ αυτών των προσεγγίσεων, τα γραφενικά αεροπηκτώματα που παρασκευάζονται με

εναπόθεση θείου γίνονται όλο κι περισσότερο ελκυστικά για τέτοιες εφαρμογές καθώς παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα αποθήκευσης ιόντων λιθίου ως υλικά ανόδου σε μπαταρίες λιθίου[14-25]. Συγκεκριμένα η επιπλέον ενίσχυση με ιόντα θείου (S) φέρει αλλαγές τόσο στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, όσο και στη πορώδη δομή των αεροπηκτωμάτων. Ο Zhang [26] απέδειξε πως οι λειτουργικές ομάδες που φέρει το GO στην επιφάνεια του παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόσδεση του S στο εσωτερικό της δομής, καθώς συνεισφέρουν στον εγκλωβισμό των πολυσουλφιδίων κατά την διαδικασία παρασκευής, ενώ παράλληλα δρα ως αναγωγικός παράγοντας.

Προκειμένου να εξεταστούν όλοι η παράγοντες, αρχικά τα δείγματα με εναπόθεση ιόντων S (S-GA) παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές συνθήκες μελετώντας την επίδραση του χρόνου, της θερμοκρασίας και του διαφορετικού pH στην αντίδραση. Στη συνέχεια, αφού επιλέχθηκε ο βέλτιστος συνδυασμός παρασκευάστηκαν αεροπηκτώματα ενισχυμένα με τροποποιημένες ίνες άνθρακα (S-GA_t-CFs) .



Εικόνα 85. Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων παρασκευής των αεροπηκτωμάτων με ιόντα θείου a) χωρίς ίνες b) με κατεργασμένες ίνες άνθρακα.

9.2 Παρασκευή των δειγμάτων.

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια της διατριβής το GO κάτω από ορισμένες συνθήκες ανάγεται και μέσω της κατάλληλης επεξεργασίας σχηματίζει υδρογέλη. Οι αναγωγικοί παράγοντες όπως οι διαμίνες, που μελετήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, δρουν ως μόρια γέφυρες ανάμεσα στα φύλλα και σχηματίζουν μια σταθερή τρισδιάστατη δομή. Σε αυτό το κεφάλαιο παρασκευάστηκαν αεροπηκτώματα GO και ως αναγωγικός παράγοντας έδρασαν ιόντα S. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως ιόντα του S μείωσαν το χρόνο συναρμολόγησης των φύλλων απο τις 24 ώρες στις 3, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στην πολύ πιο γρήγορη διαδικασία παρασκευής αεροπηκτωμάτων απ' ότι οι αμίνες.

1. **Παρασκευή αεροπηκτωμάτων οξειδίου του γραφενίου με S.**

Το GO διασπείρεται σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα με τη βοήθεια υπερήχων και μεταφέρεται σε διάλυμα Na_2S υπο θέρμανση για :

- 3 ώρες στους 80 ^oC
- 24 ώρες στους 80 ^oC
- 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου

Μετά το σχηματισμό υδρογέλης πραγματοποιήθηκε λυοφιλοποίησης του δείγματος.

Εκτός από το χρόνο μελετήθηκε και η συνεισφορά του pH στη παρασκευή των αεροπηκτωμάτων με ιόντα θείου.

2. **Παρασκευή αεροπηκτωμάτων GO με S και τροποποιημένες με επιχλωρυδρίνη ίνες άνθρακα.**

Για τον εμπλουτισμό με S αεροπηκτωμάτων ενισχυμένων με ίνες, επαναλαμβάνεται η αντίδραση παρασκευής των ενισχυμένων ινών παρουσία αυτή τη φορά Na_2S. Χρησιμοποιήθηκαν ίνες χημικά τροποποιημένες με επιχλωρυδρίνη.

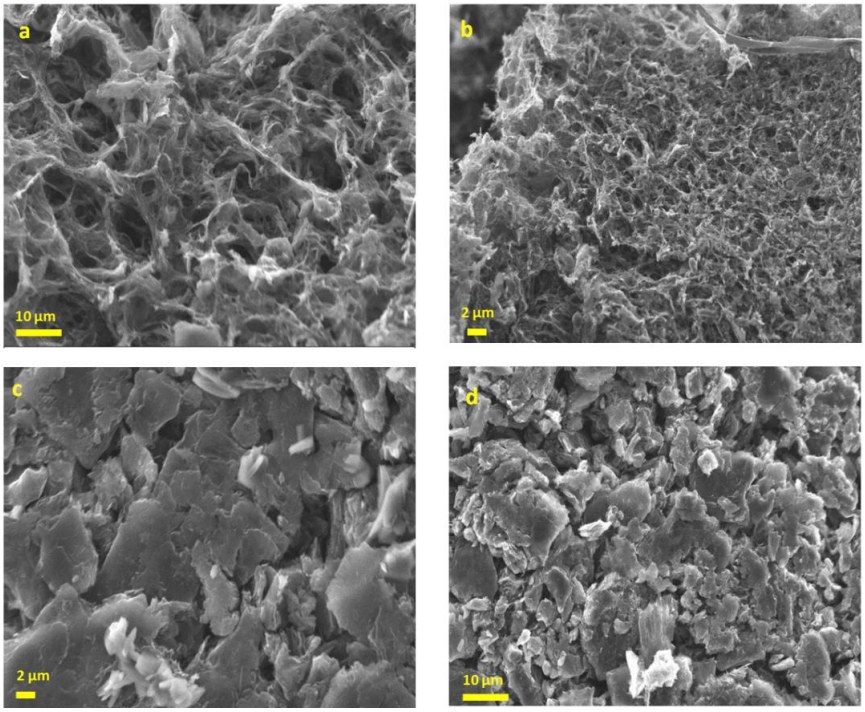
9.3 Χαρακτηρισμός – Αποτελέσματα.

Όπως είναι εμφανές από το Πίνακα 8 από την ανάλυση EDX διαπιστώνεται ότι μετά από 3 ώρες υδροθερμικής κατεργασίας η ποσότητα του S που έχει εγκλωβιστεί στο εσωτερικό είναι σχεδόν διπλάσια από το δείγμα που υπέστη υδροθερμική κατεργασία 24 ώρες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι μετά από 24 ώρες το σύστημα προσπαθεί να έρθει σε ισορροπία και τα ιόντα S μεταφέρονται από το εσωτερικό του αεροπηκτώματος στο διάλυμα. Επιπλέον η μείωση του οξυγόνου αποδεικνύει ότι αυξανομένου του χρόνου η αναγωγή επιτυγχάνεται καλύτερα.

Πίνακας 8. EDX ανάλυση για S-GA στους 80°C σε 3 και 24 ώρες.

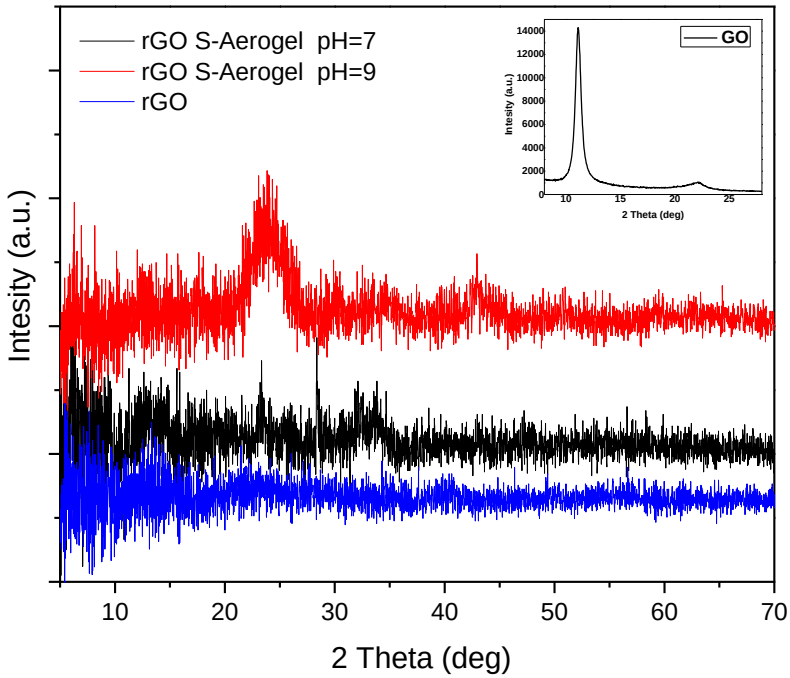
	S-GA	
Elements	Weight %	
	3 h	**24 h**
C	37.42	62.86
O	34.48	21.41
Na	14.85	6.95
S	13.26	8.62

Καθώς μας ενδιαφέρει η ποσότητα S που έχει εγκλωβιστεί μέσα στο δείγμα, η συνεισφορά του pH στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος μελετήθηκε για δείγματα που παρασκευάστηκαν στις 3 ώρες.



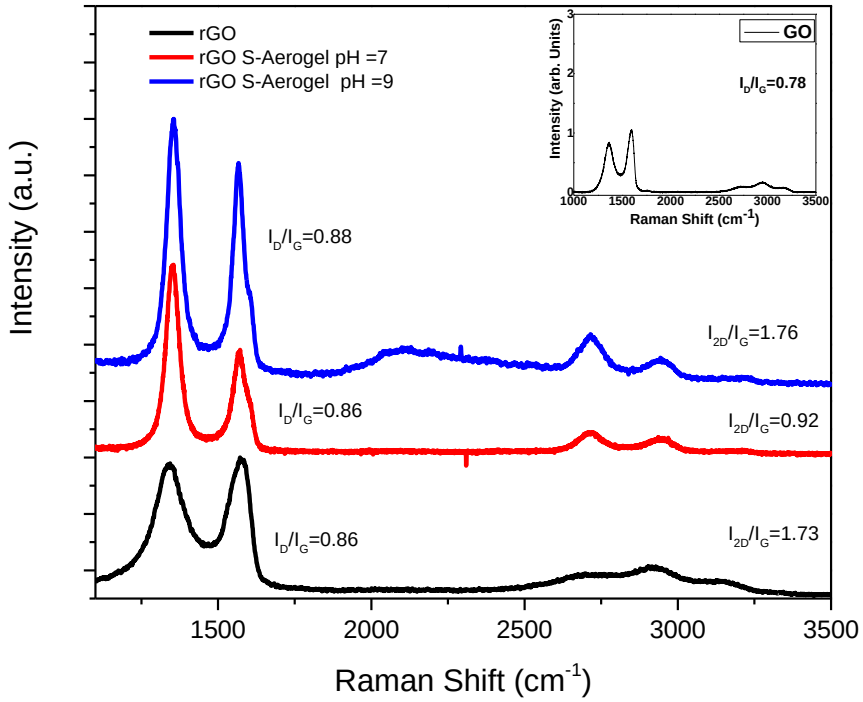
Εικόνα 86. Μικρογραφίες SEM αεροπηκτώματος με Na_2S a-b) pH=7, c-d) pH=10.

Είναι εμφανές πως η μεταβολή του pH παίζει καθοριστικό ρόλο στον τρόπο με τον οποίο θα διαμορφωθεί η μορφολογία του αεροπηκτώματος (Εικόνα 86). Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως από τη βιβλιογραφία είναι γνωστή η επίδραση του pH στη μεταβολή του πορώδους τέτοιων δειγμάτων, ο μηχανισμός όμως είναι ακόμα άγνωστος[28]. Για αεροπηκτώματα ενισχυμένα με ιόντα S, το pH του διαλύματος παίζει ένα κρίσιμο ρόλο στην απορρόφηση σουλφιδίων στο τελικό προϊόν. Η αυξημένη τιμή του pH στο διάλυμα, επιταχύνει τον μηχανισμό της αντίδραση οδηγώντας γρηγορότερα στην αναγωγή και στην στοίβαξη των φύλλων GO. Αυτό πιθανόν να φέρει ως αποτέλεσμα να μην προλαβαίνει να γίνει σωστά η ζελατινοποίηση του προϊόντος.



Εικόνα 87. Διαγράμματα XRD S-GA.

Το διάγραμμα XRD του GO παρουσιάζει μια τυπική οξεία κορυφή σε 2θ=12,6° η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση d=7,3Å, γεγονός που αποδίδεται στο απορροφημένο νερό μεταξύ των υδρόφιλων φύλλων GO. Αντίθετα το διάγραμμα XRD του S-GA για pH=7 παρουσίασε απουσία οποιασδήποτε έντονης χαρακτηριστικής κορυφής, ένδειξη της αποτελεσματικής αποφλοίωσης των φύλλων GO. Για το δείγμα που παρασκευάστε σε pH=9 εμφάνισε έντονη κορυφή σε 2θ=23.8°, η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση d=3.8 Å παρόμοια με του γραφίτη, αποτέλεσμα της διαταραγμένης στοίβαξης των φύλλων αποτέλεσμα που συμφωνεί και με τα παραπάνω αποτελέσματα από τις μικρογραφίες SEM (Εικόνα 86)[29,30].

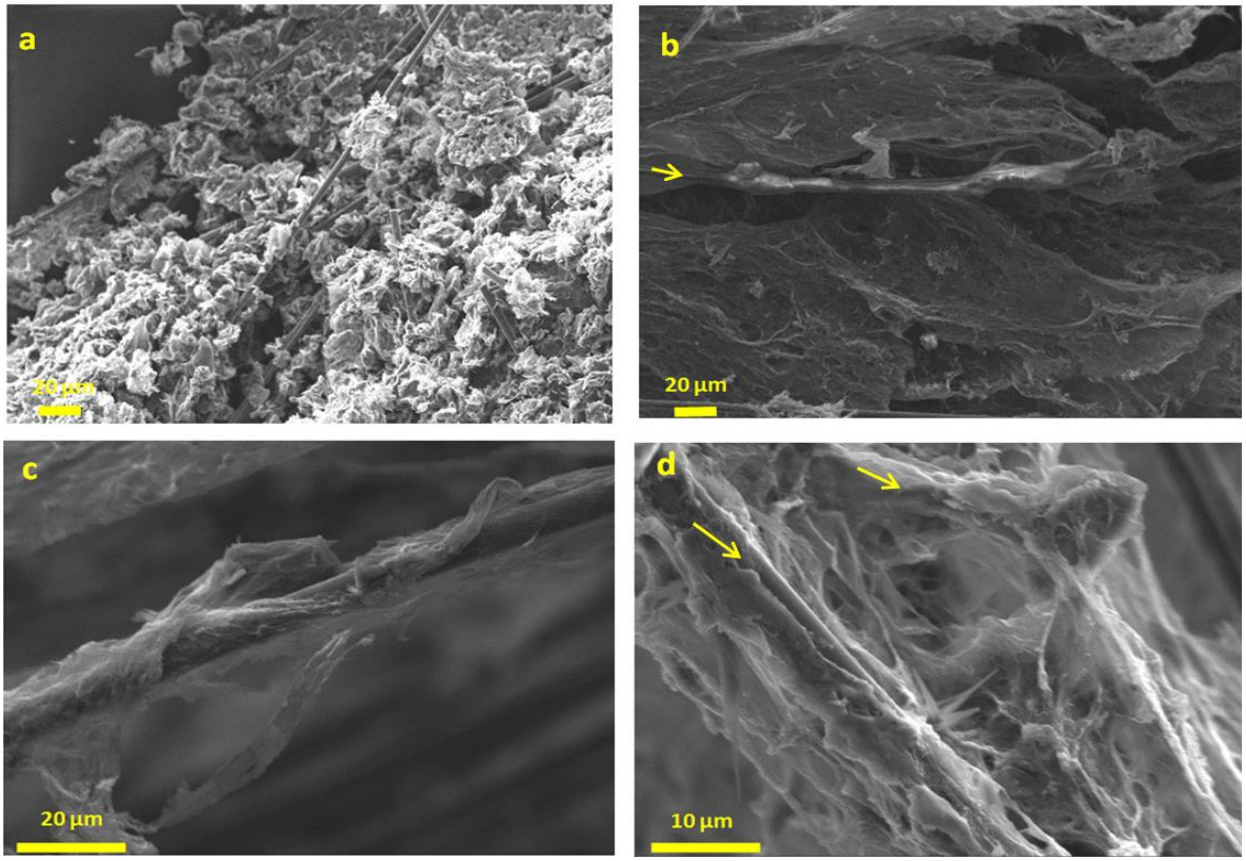


Εικόνα 88. Φάσματα Raman του καθαρού αεροπηκτώματος και των δειγμάτων S-GA σε pH 7 και 9.

Στην Εικόνα 88, παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του GO και του S-GA. Το φάσμα του εμποτισμένου με ιόντα S δείγματος με pH=7 εμφάνισε διακριτές κορυφές στα 1350 cm^{-1} και 1575 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις ζώνες D και G αντίστοιχα. Οι ίδιες ζώνες στο GO εμφανίζονται στα 1366 cm^{-1} και 1600 $cm^{-1.}$ Ο χαρακτηριστικός λόγος I_D/I_G του S-GA αυξήθηκε από 0,78 που εμφανίζει το καθαρό GO σε 0,86. Η αλλαγή αυτή αποδίδεται στη μείωση του μέσου μεγέθους των sp^2 μαζί με τη παράλληλη αύξηση αυτών μετά την αναγωγή. Η κορυφή 2D στα 2716 cm^{-1} που εμφανίζει το φάσμα Raman του S-GA σχετίζεται με το γραφιτικό χαρακτήρα του προϊόντος[31]. Παρόμοια αποτελέσματα φέρει και το φάσμα του εμποτισμένου με ιόντα S δείγματος με pH=9 όπου ο λόγος I_D/I_G αυξάνεται στα 0.88 και παρουσιάζει μεγαλύτερη ομοιότητα με το φάσμα του Raman του γραφενίου[32].

Μετά τον χημικό χαρακτηρισμό του S-GA, επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την παρασκευή S-GA ενισχυμένων με χημικά τροποποιημένων ινών άνθρακα (S-GA_tCF). Η μορφολογική επιφάνεια του δείγματος καθώς και η χημική του παρασκευή μελετήθηκαν με τη χρήση μικροσκοπίας SEM/EDX. Στην Εικόνα 89 παρουσιάζεται η επιτυχής και ομογενής ενσωμάτωση των χημικά τροποποιημένων με αμινομάδες ινών άνθρακα στο S-GA. Στο Πίνακα 9, όπως και στο

μη ενισχυμένο δείγμα, φαίνεται πως σε 3 ώρες υδροθερμικής κατεργασίας το ποσοστό του S στη δομή του δείγματος είναι μεγαλύτερη απ' ότι μετά από 24 ώρες υδροθερμικής κατεργασίας.



Εικόνα 89. Μικρογραφίες SEM αεροπηκτώματος με Na_2S και κατεργασμένες ίνες άνθρακα.

Πίνακας 9. EDX ανάλυση για S-Graphene Aerogel_ t-CFs στους 80°C σε 3 και 24 ώρες για pH =7.

	S-GA with T-CFs	
Elements	Weight %	
	3 h	**24 h**
C	29.61	55.74
O	31.51	19.70
Na	13.57	7.65
S	25.31	16.91

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικές διαστάσεις αεροπηκτώματος ενισχυμένο με ιόντα S.

	mass (mg)	r (cm)	h (cm)	V (cm^3)	d (g cm^{-3})
S-GA_tCF	39	0,75	0.4	0.7	0.05

Το ενισχυμένο με ιόντα S αεροπήκτωμα S-GA εμφάνισε αντίσταση (R) 1.2 kΩ, ενώ στο δείγμα με ενσωματωμένες ίνες άνθρακα S-GA_tCF μειώθηκε στα 80 Ω. Παρόμοια δηλαδή αποτελέσματα με τα αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν με αμίνες, αποδεικνύοντας πως τα ιόντα S δεν φέρουν περαιτέρω αλλαγές στις ηλεκτρικές ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων GO.

Στην εικόνα 90_a παρουσιάζονται τα προφίλ αποφόρτισης (εισαγωγή του λιθίου στο δείγμα) και φόρτισης (εξαγωγή του λιθίου από το δείγμα) του αεροπηκτώματος S-GA, και του ενισχυμένου με ίνες άνθρακα δείγματος S-GA_tCF, για τους τρεις πρώτους κύκλους με σταθερό ρυθμό 560 mA g^{-1}. Η χαμηλή αντιστρεπτή χωρητικότητα στον $1^ο$ κύκλου και για τα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό της διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interphase) στην επιφάνεια του ανοδικού υλικού[33]. Η SEI σχηματίζεται κυρίως κατά τη διάρκεια της πρώτης αναγωγής (κατά την οποία ενσωματώνεται το Li). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, ο ηλεκτρολύτης αντιδρά με το ηλεκτρόδιο και σχηματίζει αυτό το στρώμα στην διεπιφάνεια των δυο υλικών. Ύστερα από τους πρώτους κιόλας κύκλους, η SEI σταματά να αναπτύσσεται λειτουργώντας σαν προστατευτικό στρώμα και εμποδίζοντας την περαιτέρω αντίδραση μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη και συνεπώς την αποδόμηση τους. Έτσι, η μπαταρία μπορεί να πραγματοποιήσει πολλούς κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης**.** Η μεγαλύτερη μη αντιστρεπτή χωρητικότητα κατά την διάρκεια του $1^{ου}$ κύκλου παρατηρείται στο μη ενισχυμένο ηλεκτρόδιο το οποίο παρέχει χωρητικότητα αποφόρτισης-φόρτισης 3500/1044 mAh g^{-1} σε σύγκριση με το ενισχυμένο το οποίο δίνει 1960/780 mAh g^{-1}. Η βελτιωμένη αντιστρεπτή χωρητικότητα κατά την διάρκεια των επόμενων κύκλων για τα δυο δείγματα υποδεικνύει ότι ποσότητα λιθίου καταναλώνεται μη αντιστρεπτά, κυρίως στην διάρκεια του $1^{ου}$ κύκλου.

Πίνακας 11. Οι ρυθμοί φόρτισης, αποφόρτισης και η απόδοση Coulomb για S-GA και S-GA_tCF για τους τρεις πρώτους κύκλους με σταθερό ρυθμό 560 mA g^{-1}.

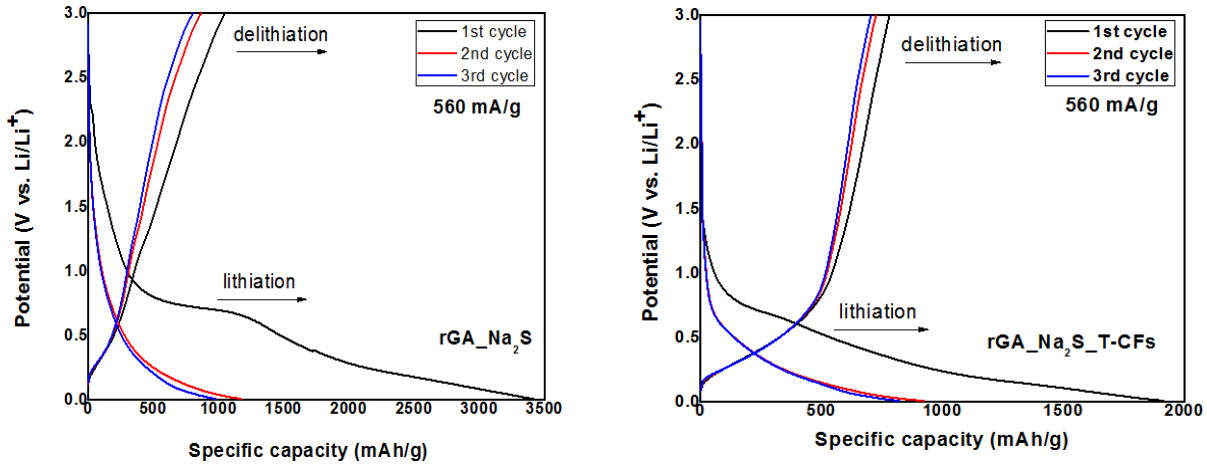
	Κύκλοι	*Αποφόρτιση mA g^{-1}*	*Φόρτιση mA g^{-1}*	*Απόδοση Coulomb (%)*
S-GA	1ος	3500	1044	29,82
	2ος	1177	860	73,06
	3ος	978	794	81,18
S-GA_tCF	1ος	1960	780	39,79
	2ος	920	726	78,91
	3ος	800	706	88,33

Στην Εικόνα 90_b παρουσιάζεται η μέτρηση σταθερότητας με σταθερό ρυθμό 560 mA g^{-1} και εύρος δυναμικού 0,01-0,3V. Όπως είναι εμφανές και τα δυο δείγματα δίνουν υψηλή χωρητικότητα σε υψηλούς ρυθμούς σε σύγκριση με τον εμπορικό γραφίτη (που δίνει περίπου 370 mAh g^{-1}[34]), και εξαιρετική σταθερότητα κατά την διάρκεια 200 κύκλων αποφόρτισης-φόρτισης. Το αυξημένο πορώδες των αεροπηκτωμάτων ενισχύει την επιφάνεια επαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη οδηγώντας σε εύκολη μεταφορά των ιόντων λιθίου κατά την εισαγωγή και την εξαγωγή. Ειδικότερα το ενισχυμένο με ίνες άνθρακα αεροπήκτωμα δίνει υψηλότερη χωρητικότητα από το μη ενισχυμένο, ύστερα από τους πρώτους 20 κύκλους υποδεικνύοντας ότι το ενισχυμένο ευνοεί την ηλεκτρική αγωγιμότητα[35].

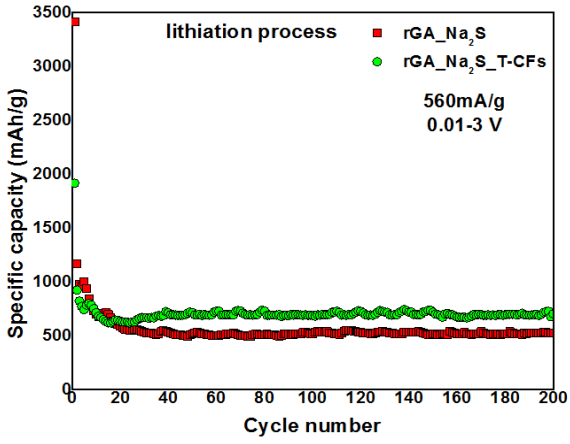
Προκειμένου να διερευνήσουμε την συμπεριφορά των υλικών σε διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης-φόρτισης τα ηλεκτρόδια μετρήθηκαν με ρυθμό που κυμαίνεται απο 1120-4480 mA g^{-1} (Εικόνα 90_c), με σταθερό εύρος δυναμικού 0,01-0,3V. Το ενισχυμένο με ίνες ηλεκτρόδιο παρουσίασε υψηλότερη ειδική χωρητικότητα και όταν ο ρυθμός ρεύματος επιστρέφει στην αρχική τιμή των 1120 mA g^{-1} το S-GA παρουσίασε καλύτερη αντιστρεπτή συμπεριφορά από το μη ενισχυμένο.

Στην Εικόνα 90_d είναι εμφανής η σταθερότητα του S-GA_tCF, για επιπλέον 50 κύκλους με ρυθμό αποφόρτιση-φόρτισης σε 1120 mA g^{-1}. Όπως παρατηρείται το ηλεκτρόδιο μπορεί να διατηρήσει την υψηλή αντιστρεπτή χωρητικότητα δίνοντας σχεδόν το 100% της απόδοσης Coulomb[36]. Ως απόδοση Coulomb ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της χωρητικότητας κατά την αποφόρτιση και φόρτιση στη διάρκεια ενός κύκλου.

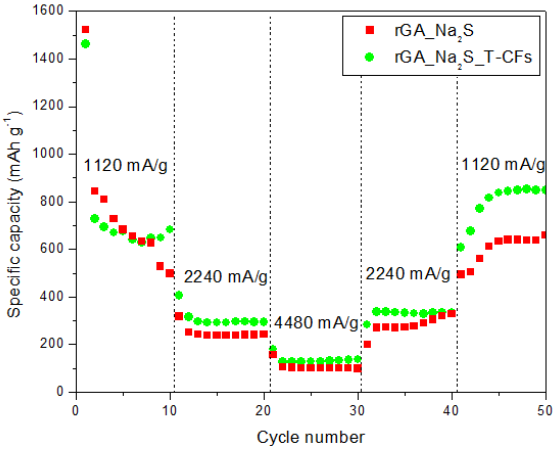
Συμπερασματικά η βελτιωμένη ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ενισχυμένου με ίνες άνθρακα ηλεκτροδίου μπορεί να αποδοθεί στις ίνες άνθρακα που λειτουργούν επαρκών σαν αγώγιμα μονοπάτια μέσω των οποίων μπορούν να μετακινηθούν τα ηλεκτρόνια για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με τα ιόντα λιθίου.



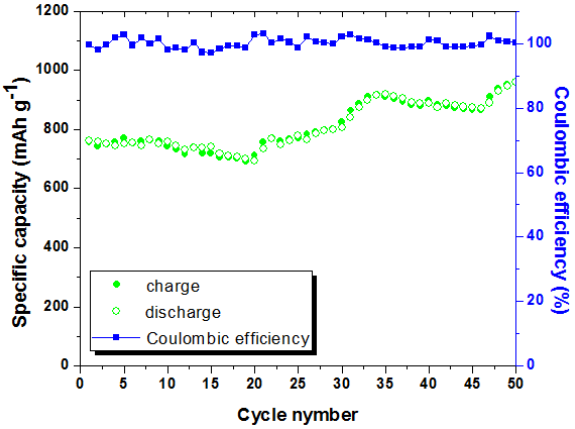
Εικόνα 90. a) Προφίλ αποφόρτιση και φόρτισης για rGA_Na_2S και rGA_Na_2S_t-CFs για τους 3 πρώτους κύκλους με σταθερό ρυθμό 569 mAh g^{-1} .



b) Μετρήσεις σταθερότητας με σταθερό ρυθμό αποφόρτισης/φόρτισης 569 mAh g^{-1} σε εύρος δυναμικού 0.01-0.3V.



c) Προφίλ σταθερότητας για διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης/φόρτισης σε εύρος δυναμικού 0.01-0.3V.



d) Προφίλ σταθερότητας για το rGA_Na2S_t-CFs σε ρυθμό αποφόρτισης/φόρτισης 1120 mAh g^{-1}

9.4 Συμπεράσματα.

Στο κεφάλαιο αυτό παρασκευάστηκαν επιτυχώς αεροπηκτώματα εφοδιασμένα με θείο και ενισχυμένα με χημικά επεξεργασμένες ίνες άνθρακα με σκοπό την μελέτη τους ως ηλεκτρόδια μια μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Αρχικά παρασκευάστηκαν αεροπηκτώματα εμπλουτισμένα με θείο και μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων κατά την διαδικασία παρασκευής. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου παρασκευής της υδρογέλης, το pH του διαλύματος και η θερμοκρασία της αντίδρασης.

Σε θερμοκρασία δωματίου η προσθήκη ιόντων S φαίνεται πως συνεισφέρει στην αυτοσυναρμολόγηση των φύλλων και το σχηματισμό μιας ασταθής, τρισδιάστατης δομής.

Κατά την διεξαγωγή της υδροθερμικής μεθόδου τα εισαχθέντα ιόντα S δρουν όχι μόνο ως μέσο προσρόφησης S, αλλά επίσης και ως ένα καλό αναγωγικό μέσο, επιταχύνοντας το σχηματισμό της 3D πορώδους δομής στις 3 ώρες. Το pH του διαλύματος επίσης παίζει ένα κρίσιμο ρόλο στην απορρόφηση θείου στο τελικό προϊόν. Η αυξημένη τιμή του pH στο διάλυμα, επιταχύνει τον μηχανισμό της αντίδραση οδηγώντας γρηγορότερα στην αναγωγή και στην στοίβαξη των φύλλων GO. Αυτό φέρει ως αποτέλεσμα να μην προλαβαίνει να γίνει σωστά η ζελατινοποίηση του προϊόντος.

Στη συνέχεια, αφού επιλέχθηκαν οι βέλτιστες παράμετροι για την παρασκευή μιας σταθερής τρισδιάστατης πορώδους δομής, ενισχυμένης με θείο, τα αεροπηκτώματα ενισχύθηκαν με χημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα, όπως παρασκευάστηκαν στο 8^{ο} κεφάλαιο.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις παρουσίασαν υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα φόρτισης/εκφόρτιση και καλή σταθερότητα όσον αφορά την απόδοση των εμποτισμένων με ιόντα S αεροπηκτώματα συγκριτικά με τον εμπορικό γραφίτη.

Από τα αποτελέσματα είναι εμφανές πως τέτοια σύνθετα πορώδη υλικά, εμπλουτισμένα με αγώγιμα μονοπάτια όπως οι ίνες άνθρακα, θα μπορούσαν να αποτελέσουν πολλά υποσχόμενα ηλεκτρόδια για μπαταρίες ιόντων λιθίου υψηλής απόδοσης.

9.5 Βιβλιογραφία

[1] Dunn B., et al. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science* 334: 928-935 (2011).

[2] Tarascon J.M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414: 359-67 (2001).

[3] Liu W., et al. Improvement of the high-temperature, high-voltage cycling performance of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode with TiO_2 coating. *J Alloy Compd* 543: 181-188 (2012).

[4] Ai W., et al. Nitrogen and sulfur codoped graphene: multifunctional electrode materials for high-performance li-ion batteries and oxygen reduction reaction. *Adv Mater* 26: 6186-6192 (2014).

[5] Yan Y., et al. Ionothermal synthesis of sulfur-doped porous carbons hybridized with graphene as superior anode materials for lithium-ion batteries. *Chem Commun* 4810663-10665 (2012).

[6] Zhang X., et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *J Mater Chem* 21: 6494 (2011).

[7] Lu Z., et al. Nitrogen and sulfur co-doped graphene aerogel with hierarchically porous structure for high-performance supercapacitors. *Green Energy & Environment* 5: 69-75 (2019).

[8] Deerattrakul V. The roles of nitrogen species on graphene aerogel supported Cu-Zn as efficient catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General* 580: 46-52 (2019).

[9] Lin L., et al. Surface Energy Engineering in the Solvothermal Deoxidation of Graphene Oxide. *Adv Mater Interface* 1 1300078 (2014).

[10] Wang H., et al. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage. *Small* 10: 2165-2181 (2014).

[11] Bryning M.B., et al. Carbon Nanotube Aerogels. *Adv Mater* 19: 661-664 (2007).

[12] Yang Z., et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ACS Nano* 6: 205-211 (2012).

[13] Wang X., et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem Soc Rev* 43: 7067-7098 (2014).

[14] Chen Y., et al. Low-temperature and one-pot synthesis of sulfurized graphene nanosheets via in situ doping and their superior electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 2: 20714-20722 (2014).

[15] Ji X.L., et al. A highly ordered nanostructured carbon-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries. *Nat Mater* 8: 500 (2009).

[16] Xin S., et al. Smaller Sulfur Molecules Promise Better Lithium−Sulfur Batterie. *J Am Chem Soc* 134: 18510 (2012).

[17] Schuster J., et al. Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries. *Chem Int Ed* 51: 3591 (2012).

[18] Zhang Z.W., et al. 3D Interconnected Porous Carbon Aerogels as Sulfur Immobilizers for Sulfur Impregnation for Lithium Sulfur Batteries with High Rate Capability and Cycling Stability. *Adv Funct Mater* 24: 2500 (2014).

[19] Zhang B., et al. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ Sci* 3: 1531 (2010).

[20] Liang C.D., et al. Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery. *Chem Mater* 21: 4724 (2009).

[21] Song J.X., et al. Nitrogen Doped Mesoporous Carbon Promoted Chemical Adsorption of Sulfur and Fabrication of High Areal Capacity Sulfur Cathode with Exceptional Cycling Stability for Lithium Sulfur Batteries. *Adv Funct Mater* 24: 1243 (2014).

[22] Zheng G.Y., et al. Amphiphilic surface modification of hollow carbon nanofibers for improved cycle life of lithium sulfur batteries. *Nano Lett* 13: 1265 (2013).

[23] Jung D.S., et al. Hierarchical porous carbon by ultrasonic spray pyrolysis yields cycling in lithium-sulfur battery. *Nano Lett* 14: 4418 (2014).

[24] Lee K.T., et al. Surface Initiated Growth of Thin Oxide Coatings for Li–Sulfur Battery Cathodes. *Adv Energy Mater* 2: 1490 (2012).

[25] Li Z., et al. Insight into the Electrode Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries with Ordered Microporous Carbon Confined Sulfur as the Cathode. *Adv Energy Mater* 4: 1301473 (2014).

[26] Zheng S.Y., et al. Leaf like Graphene Oxide Wrapped Sulfur for High Performance Lithium–Sulfur Battery. *Adv Funct Mater* 24: 4156 (2014).

[27] Ji L.W., et. al. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *J Am Chem Soc* 133: 18522 (2011).

[28] García-Bordejé E., et. al. Control of microstructure and surface chemistry of graphene aerogels via pH and time manipulation in hydrothermal method. *Nanoscale* 10: 3526-3539 (2018).

[29] Zhang J., et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem Commun* 46:1112-1114 (2010).

[30] Lei Y., et al. Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide. *Green Chem* 13:1655-1658 (2011).

[31] Li M., et al. Fingerprinting photoluminescence of functional groups in graphene oxide. *J Mater Chem* 22:23374–23379 (2012).

[32] Johra T., Lee G.W., Jung W.G. Facile and safe graphene preparation on solution-based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20: 2883-2887 (2014).

[33] Xin H., et al. Coupling Mo2C core-shell nanocrystals on 3D graphene hybrid aerogel for high-performance lithium ion battery. *Applied Surface Science* 441: 69-76 (2018).

[34] de las Casas C., et al. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources* 208: 74-85 (2012).

[35] Kim S. *R*educed Graphene Oxide/LiI Composite Lithium Ion Battery Cathodes. *Nano Letters* 17: 6893-6899 (2017).

[36] Rancilio G., et al. Modeling a Large-Scale Battery Energy Storage System for Power Grid Application Analysis. *Energies* 12: 3312 (2019).

Κεφάλαιο 10ο

Συμπεράσματα της παρούσας Διατριβής – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

10.1 Συμπεράσματα της παρούσας Διατριβής

Αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η παρασκευή και η μελέτη υβριδικών υλικών που προκύπτουν από το συνδυασμό αεροπηκτωμάτων γραφενίου με άλλες δομές.

Τελικός στόχος ήταν η ανάπτυξη ενός υβριδικού υλικού με τελικές επιμέρους ιδιότητες βελτιωμένες κατά το δοκούν προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρασκευάστηκαν γραφενικά αεροπηκτώματα μέσω υδροθερμικής μεθόδου και λυοφιλοποίησης. Ως παράγοντες σύζευξης των φύλλων GO μελετήθηκαν μια σειρά από αρωματικές και αλειφατικές αμίνες. Όλες οι αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν αποδείχθηκαν εξαιρετικοί παράγοντες σύζευξης και οδήγησαν σε σταθερά τρισδιάστατα δίκτυα. Παρόλα αυτά τα τελικά προϊόντα εμφάνισαν σημαντικές διαφορές ως προς την αγωγιμότητα και την μηχανική τους συμπεριφορά.

Το παραπάνω συμπέρασμα οδήγησε σε περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης για τη δημιουργία αεροπηκτωμάτων και της συνεισφοράς της φύσης του ‘μορίου γέφυρας’ που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Διαπιστώθηκε πως η δημιουργία μιας τρισδιάστατης δομής που ως βασική μονάδα φέρει το γραφένιο, πραγματοποιείται από ένα συνδυασμό τριών διαδικασιών που συμβαίνουν παράλληλα κατά την υδροθερμική διαδικασία.

Αρχικά η εισαγωγή διαμινών ως υποκινητές της ζελατινοποίησης φέρει ως πλεονέκτημα τη χρήση ενός και μοναδικού αντιδραστηρίου τόσο ως σταυροδεσμό μεταξύ των φύλλων GO αλλά και ως παράγοντα πήξης. Συνεπώς η πυρηνόφιλη προσβολή στις επόξυ ομάδες του GO φέρει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση των φύλλων με αμινομάδες, που εν μέρη ακολουθείται από μια δεύτερη νουκλεοφιλική επίθεση, αφήνοντας πίσω σύμφωνα με την αντίδραση του Stankovich, έναν διπλό δεσμό (C= C).

Η επιτυχία της τροποποίησης αποδεικνύεται από την παρουσία αμινών στην επιφάνεια των φύλλων GO. Η αναγωγή επιτεύχθηκε συνοδευόμενη από την αύξηση της αγωγιμότητας. Η διαφορά αλειφατικών και αρωματικών αμινών ήταν εμφανής. Η προσθήκη αλειφατικών αμινών

είχε ως αποτέλεσμα την άμεση συσσωμάτωση των φύλλων, η οποία οδήγησε σε μερική αναγωγή που συνέβαινε παράλληλα με την τροποποίηση των φύλλων με αμίνες. Από την άλλη οι αρωματικές αμίνες διασκορπίστηκαν βραδέως, σχηματίζοντας μονόλιθους σε μεγαλύτερους χρόνους, πραγματοποιώντας καλύτερη αναγωγή και κατ' επέκταση εμφάνισαν καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με αλειφατικές αμίνες.

Στη συνέχεια μελετήθηκε το μέσο ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των υβριδικών υλικών. Συγκεκριμένα μελετήθηκε μια σειρά από χημικές αντιδράσεις προκειμένου να εμπλουτιστεί η αδρανής επιφάνεια των ινών άνθρακα με λειτουργικές ομάδες. Όλες οι αντιδράσεις επιτεύχθηκαν με επιτυχία οδηγώντας στην χημική πρόσδεση των φύλλων GO στην επιφάνεια των ινών. Από αυτές επιλέχθηκε η κατεργασία με επιχλωρυδρίνη, η οποία οδήγησε στην δημιουργία επόξυ ομάδων στην επιφάνεια των ινών. Οι κατεργασμένες με επιχλωρυδρίνη ίνες, αφού εμπλουτίστηκαν με αμινομάδες, ενσωματώθηκαν με επιτυχία σε αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν με δυο διαφορετικούς παράγοντες πήξης, μια αλειφατική και μια αρωματική αμίνη. Τα προϊόντα εμφάνισαν σημαντικές διαφορές ως προς την αγωγιμότητα και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Οι ίνες άνθρακα δρουν ως αγώγιμοι δρόμου μέσα στη πορώδη δομή των αεροπηκτωμάτων οδηγώντας στην βέλτιστη και πιο ομαλή μεταφορά του ρεύματος.

Τέλος παρασκευάστηκαν αεροπηκτώματα ενισχυμένα με τροποποιημένες ίνες άνθρακα και ιόντα θείου (S-GA_tCF), τα οποία εφαρμόστηκαν ως ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Μετά από εκτενή μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης για την παρασκευή του τελικού προϊόντος, επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες παρασκευής.

Τα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα αεροπηκτώματα (S-GA_tCF) εμφάνισαν βέλτιστα αποτελέσματα όμως και τα δυο δείγματα εμφάνισαν υψηλή χωρητικότητα σε υψηλούς ρυθμούς συγκριτικά με τον εμπορικό γραφίτη και εξαιρετική σταθερότητα κατά την διάρκεια 200 κύκλων αποφόρτισης-φόρτισης. Το αυξημένο πορώδες των αεροπηκτωμάτων ενισχύει την επιφάνεια επαφής του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη οδηγώντας σε ευκολότερη μεταφορά ιόντων λιθίου. Η βελτιωμένη ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ενισχυμένου υβριδικού υλικού μπορεί να αποδοθεί στις ίνες άνθρακα, που λειτουργούν ως αγώγιμοι δρόμοι μέσω των οποίων μπορούν να μετακινηθούν τα ηλεκτρόνια για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με τα ιόντα λιθίου.

Εν κατακλείδι οι στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής επιτεύχθηκαν σε μεγάλο βαθμό οδηγώντας στην παρασκευή πρότυπου τρισδιάστατου, γραφενικού υβριδικού υλικού με υποσχόμενες δυνατότητες σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών.

10.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα της συγκεκριμένης Διδακτορικής Διατριβής, οι ενδεικτικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα είναι οι εξής:

- Έπειτα από την κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης για την παρασκευή γραφενικών αεροπηκτωμάτων, μπορούν να πραγματοποιηθούν περαιτέρω μελέτες και δοκιμές άλλων παραγόντων πήξης.

- Οι τρισδιάστατες πορώδη δομές μπορούν να ενισχυθούν με ποικίλες νανοδομές για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

- Τροποποιημένες ίνες άνθρακα, επικαλυμμένες με γραφενικά παράγωγα μπορούν να μελετηθούν ως μέσο ενίσχυσης και σε πολυμερική μήτρα για τη μελέτη σύνθετων υλικών.

- Περαιτέρω μελέτη των σύνθετων γραφενικών αεροπηκτωμάτων ως ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και αξιολόγηση των χαρακτηριστικών τους για άλλες διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας όπως μπαταρίες ιόντων νατρίου, υπερ-πυκνωτές κ.α.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Κατάλογος Εξισώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή.

- Για τον υπολογισμό του πορώδους των αεροπηκτωμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις :

$$\varphi = \frac{\mathrm{Vpore}}{\mathrm{V}}$$

όπου:

V_{pore} = ο όγκος των πόρων του αεροπηκτώματος και υπολογίζεται από το τύπο:

$$\mathrm{Vpore} = \mathrm{V} - \mathrm{VrGO}$$

$$\mathrm{VrGO} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{drGO}}$$

d_{rGO} = 2 g cm^{-3} η πυκνότητα του rGO και m η μάζα του συνολικού υλικού

V = Ο συνολικός όγκος του αεροπηκτώματος ο οποίος υπολογίστηκε από τις διαστάσεις του μονόλιθου. Συγκεκριμένα τα δείγματα είχαν κυλινδρικό σχήμα , επομένως

$$\mathrm{V} = \pi \times \mathrm{r}^2 \times \mathrm{h}$$

h= Ύψος κυλίνδρου

r= Ακτίνα κυλίνδρου

π=3,14

- Για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας των υβριδικών υλικών που παρασκευάστηκε :

Για τον υπολογισμό της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης χρησιμοποιήθηκε ο νόμος του Pouillet:

$$\rho = \frac{R\,S}{l}$$

όπου:

R : Η ηλεκτρική αντίσταση η οποία μετρήθηκε με πολύμετρο, χρησιμοποιώντας δυο γυάλινες πλάκες οξειδίου του ινδίου κασσιτέρου (ITO) ως ηλεκτρόδια που κάλυπταν την πάνω και την κάτω επιφάνεια του δείγματος (Εικόνα 39 σελ. 117).

S : Η διατομή δείγματος

l : Το πάχος του δείγματος. Καθώς όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε ίδια δοχεία το πάχος ήταν κοινό για όλα τα αεροπηκτώματα 0,005 m.

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Είδη Αεροπηκτωμάτων. 36
Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση του Γραφενίου[8]..... 46
Εικόνα 3. Εφαρμογές γραφενίου[62]. 47
Εικόνα 4. Παράγωγα Γραφενίου[14]. 48
Εικόνα 5. Εξέλιξη των μεθόδων παρασκευής οξειδίου του γραφίτη με το πέρασμα των χρόνων[19]. 48
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση μετατροπής γραφίτη σε οξείδιο του γραφίτη[19]. 49
Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής GO από γραφίτη[19]..... 50
Εικόνα 8. Η χημική δομή του GO[20]. 50
Εικόνα 9. Διαφορετικά μοντέλα της δομής του οξειδίου του γραφενίου, α) Hoffman–Holst, β) Ruess, γ) Nakajima–Matsuod) και δ) Lerf–Klinowski και Dekany[29]. 51
Εικόνα 10. GO διασπαρμένο σε νερό και σε οργανικούς διαλύτες με τη χρήση λουτρού υπερήχων [30]. 53
Εικόνα 11. Διαδικασία σχηματισμού rGO[32]. 54
Εικόνα 12. Ψευδο-3D αναπαράσταση μιας ανίχνευσης AFM ενός μεμονωμένου φύλλου γραφενίου και ένα ατομικό μοντέλο της απομάκρυνση ατόμων C και στρέβλωση των φύλλων rGO[25]. 55
Εικόνα 13. Οξείδωση του γραφίτη σε GO και αναγωγή σε rGO με υδραζίνη[31,38]. 57
Εικόνα 14. Η αλλαγή του χρώματος του GO μετά την αναγωγή και τη μετατροπή του σε rGO, a) GO φιλμ και rGO φίλμ, b) διάλυμα GO και διάλυμα rGO[43]. 58
Εικόνα 15. Τα στάδια παρασκευής τροποποιημένων φύλλων γραφενίου από γραφίτη: a) Οξείδωση νιφάδας γραφίτη σε οξείδιο του γραφίτη που ακολουθείται από κατεργασία με υπερήχους, b) το διασπαρμένο GO στο νερό κατεργάζεται με αλκυλαμίνη για τη λήψη αμίνη-τροποποιημένου GO (RNH-GO), c) το RNH-GO ανάγεται με υδραζίνη για την παραγωγή αμινο-τροποποιημένου γραφενίου (RNH-G)[36]. 61
Εικόνα 16. Αντίδραση στην οποία οργανικά ισοκυανικά αντιδρούν με τα υδροξύλια και τις καρβοξυλικές ομάδες στο φύλλο του GO για να σχηματίσει καρβαμίδιο και αμίδιο αντίστοιχα[30]. 62
Εικόνα 17. Στάδια παρασκευής γραφενικού αεροπηκτώματος μέσω υδροθερμικής κατεργασίας, χωρίς πρόσθετους παράγοντες ζελατινοποίησης. a) υδατικό διάλυμα GO, b) υδροπήκτωμα γραφενίου c) αεροπήκτωμα d) αεροπήκτωμα μετά από θερμική κατεργασία[8]. 70
Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής γραφενικού αεροπηκτώματος με την προσθήκη EDA, μέσω υδροθερμικής μεθόδου[12]. 71
Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής γραφενικού αεροπηκτώματος με την προσθήκη νανοσωματιδίων Fe_3O_4, μέσω υδροθερμικής μεθόδου. a) Διάλυμα GO και σωματιδίων σιδήρου b) σχηματισμός υδροπηκτώματος μετά από υδροθερμική μέθοδο c) αεροπήκτωμα μετά από λυοφιλοποίησης [13]. 72

Εικόνα 20. Αεροπήκτωμα γραφενίου που a) υποστηρίζει 5000 φορές το βάρος του χωρίς να καταρρεύσει, αναδεικνύοντας τις μηχανικές του ιδιότητες, b) παρουσιάζει πυρίμαχη συμπεριφορά[14]. 73
Εικόνα 21. Πληθώρα εφαρμογών των αερογελών[18]. 73
Εικόνα 22. Δομή Γραφίτη. 77
Εικόνα 23. Στάδια διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα[4]. 79
Εικόνα 24. Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας των ινών άνθρακα[7]. 80
Εικόνα 25. Σχηματική απεικόνιση της χημικής κατεργασίας με πρόσδεση διαμίνης στην επιφάνεια ινών άνθρακα[15]. 82
Εικόνα 26. Επιφάνεια και τομή ινών άνθρακα[20]. 84
Εικόνα 27. Εύρημα μπαταρίας της Βαγδάτης στην φυσική του μορφή[1]. 88
Εικόνα 28. Ηλεκτρική στήλη ή βολταϊκός σωρός από τον Alessandro Volta[1] 89
Εικόνα 29. Διάγραμμα Ragone που απεικονίζει το εύρος συγκεκριμένων επιπέδων ενέργειας και ισχύος που μπορούν να επιτευχθούν από τα διάφορα επαναφορτιζόμενα συστήματα μπαταριών[7]. 91
Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού κελιού[6]. 92
Εικόνα 31. Σχηματική απεικόνιση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των παραγώγων γραφενίου σε μπαταρίες[15]. 94
Εικόνα 32. Χαρακτηριστικά μπαταρίας γραφενίου συγκριτικά με μια απλή μπαταρία ή έναν υπερπυκνωτή. 96
Εικόνα 33. Προφίλ σταθερότητας για διάφορους ρυθμούς αποφόρτισης/φόρτισης. Μετρήσεις σταθερότητας με σταθερό ρυθμό αποφόρτισης/φόρτισης 569 mAh g^{-1} σε εύρος δυναμικού 0.5-3V [16] 97
Εικόνα 34. SEM (Zeiss Evo MA 10) εξοπλισμένο με EDX αναλυτή που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις των δειγμάτων. 105
Εικόνα 35. Διάταξης AFM. 106
Εικόνα 36. Φασματόμετρο FT-IR (IRT-Tracer 100 Shimadzu). Διακρίνεται το εξάρτημα ATR που χρησιμοποιήθηκε για τη καταγραφή των φασμάτων. 107
Εικόνα 37. Περιθλασίμετρο XRD της Bruker. 109
Εικόνα 38. Όργανο θερμοβαρυτικής ανάλυσης TGA Q500. 110
Εικόνα 39. Διάταξη με πολύμετρο και πλάκες ITO για την καταγραφή της αντίστασης των δειγμάτων όπως πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο. 110
Εικόνα 40. Εργαστηριακή μοναδιαία κυψελίδα μπαταρίας της εταιρίας Swagelok (πάνω). Διάταξη ηλεκτροδίων στο εσωτερικό του κελιού (κάτω). 111
Εικόνα 41. Υδροπηκτώματα γραφενίου όπως παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση όλων των αμινών[32]. 115
Εικόνα 42. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αναγωγής σύμφωνα με τον Stankovich[17]. 118
Εικόνα 43. Η βασική δομή ενός αεροπηκτώματος όπως σχηματίζεται απο το συνδυασμό GO και της διαμίνης. 119
Εικόνα 44. Αεροπήκτωμα γραφενίου με εξαγωνικό σχήμα. 120

Εικόνα 45. Εικόνες SEM αεροπηκτωμάτων γραφενίου a) rGO_{TETA} b) rGO_{HDA} c) rGO_{EDA} d) rGO_{PXD}[30]..... 120
Εικόνα 46. Εικόνες SEM αεροπηκτωμάτων γραφενίου a) rGO_{PPD} b) rGO_{OPD} c) rGO_{DAB} d) rGO_{MDA}[30]..... 121
Εικόνα 47. Φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με αλειφατικές διαμίνες[30]..... 122
Εικόνα 48. Φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με αρωματικές διαμίνες[30]..... 123
Εικόνα 49. Φάσματα Raman rGO αεροπηκτωμάτων με αλειφατικές διαμίνες[30]. 124
Εικόνα 50. Φάσματα Raman rGO αεροπηκτωμάτων με αρωματικές διαμίνες[30]..... 125
Εικόνα 51. Θερμογραφήματα (TGA) αεροπηκτωμάτων rGO με αλειφατικές διαμίνες[30]. 126
Εικόνα 52. Θερμογραφήματα (TGA) αεροπηκτωμάτων rGO με αρωματικές διαμίνες[30]. 127
Εικόνα 53. Διαγράμματα XRD του GO και όλων των αεροπηκτωμάτων γραφενίου[30]. 128
Εικόνα 54. Η βασική δομή ενός αεροπηκτώματος όπως σχηματίζεται απο το συνδυασμό GO και τροποποιημένες με επόξυ ομάδες ίνες άνθρακα. 137
Εικόνα 55. Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης της επιφάνειας των ινών άνθρακα. 138
Εικόνα 56. Σχηματισμός οξιρανίων στην επιφάνεια των ινών με τη προσθήκη οξυγόνου σε C=C. 139
Εικόνα 57. Σχηματισμός οξιρανίων στην επιφάνεια των ινών με την επίδραση χλωροϋπεροξυβενζοϊκού οξέως. 139
Εικόνα 58. Σχηματική απεικόνιση της κατεργασίας της επιφάνειας των οξειδωμένων ινών άνθρακα με επιχλωρυδρίνη. 140
Εικόνα 59. Σχηματική απεικόνιση της κατεργασίας με $SOCl_2$ στην επιφάνεια των οξειδωμένων ινών άνθρακα. 141
Εικόνα 60. Σχηματική απεικόνιση της πρόσδεσης GO στην επιφάνεια ινών άνθρακα. 141
Εικόνα 61. Μικρογραφίες SEM των ινών άνθρακα a-b)κατά την διάρκεια της κατεργασίας με ακετόνη c-d) μετά την κατεργασία με ακετόνη. 142
Εικόνα 62. Εικόνες AFM της επιφάνειας των ινών άνθρακα πριν και μετά την κατεργασία με ακετόνη (αριστερά). Ιστόγραμμα που δείχνει τις αντίστοιχες τιμές τραχύτητας (δεξιά). 143
Εικόνα 63. Θερμογραφήματα (TGA) για ίνες άνθρακα πριν και μετά την χημική κατεργασία στη επιφάνεια τους..... 143
Εικόνα 64. Εικόνες SEM ινών άνθρακα κατεργασμένων με υπεροξικό οξύ και προσδεδεμένα φύλλα GO στην επιφάνεια του. 144
Εικόνα 65. Απεικόνιση ινών άνθρακα που έχουν αλληλεπιδράσει με GO μετά από την κατεργασία με χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ. 144
Εικόνα 66. Εικόνες SEM ακατέργαστων ινών με GO. 145
Εικόνα 67. Φάσμα FT-IR/ATR ακατέργαστων ινών άνθρακα. 145
Εικόνα 68. Φάσμα FT-IR/ATR της TETA. 146
Εικόνα 69. Φάσματα FT-IR κατεργασμένων ινών άνθρακα. 147
Εικόνα 70. Φάσματα FT-IR κατεργασμένων ινών άνθρακα. 148

Εικόνα 71. Μακροσκοπικές εικόνες a) Κατεργασμένες ίνες άνθρακα σε αλκαλικό διάλυμα GO πριν τη θέρμανση b) Μετά από θέρμανση, τα γραφενικά φύλλα έχουν προσδεθεί επιτυχώς πάνω στην επιφάνεια των ινών. 149
Εικόνα 72. Μικρογραφίες SEM των ινών άνθρακα μετά από κατεργασία με επιχλωρυδρίνη επικαλυμμένες με φύλλα GO. 150
Εικόνα 73. Φάσματα FT-IR κατεργασμένων με επιχλωρυδρίνη ινών άνθρακα. 151
Εικόνα 74. Φάσματα Raman των ακατέργαστων, των οξειδωμένων και εμπλουτισμένων με επόξυ ινών άνθρακα 151
Εικόνα 75. Φάσματα ανάλυσης υψηλής ενέργειας XPS στη περιοχής C1s (280-295 eV). 152
Εικόνα 76. Μικρογραφίες SEM των ινών άνθρακα μετά από κατεργασία με $SOCl_2$ επικαλυμμένες με GO. 153
Εικόνα 77. Φάσμα FT-IR κατεργασμένων με $SOCl_2$ ινών άνθρακα. 154
Εικόνα 78. Σχηματική απεικόνιση της κατεργασίας με επιχλωρυδρίνη στην επιφάνεια των οξειδωμένων ινών άνθρακα η οποία ακολουθείται με από την ενσωμάτωση τους σε γραφενικό αεροπήκτωμα με TETA. 155
Εικόνα 79. Μακροσκοπικές εικόνες a) κατεργασμένες με επιχλωρυδρίνη ίνες άνθρακα σε αραιό διάλυμα GO, b) μετά τη θέρμανση το GO προσδέθηκε στις ίνες, c) υδρογέλη με ίνες, d) γραφενικό αερωπήκτωμα με χημικά τροποποιημένες ίνες άνθρακα. 156
Εικόνα 80. Σύνθετα αεροπηκτώματα με TETA με ίνες κατεργασμένες b) με αιθανολικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου b) με επιχλωρυδρίνη c) με $SOCl_2$. 156
Εικόνα 81. Σύνθετα αεροπηκτώματα με TETA και ίνες ακατέργαστες. 156
Εικόνα 82. a) Αεροπήκτωμα με OPD b) αεροπήκτωμα με TETA πριν και μετά την εφαρμογή βάρους 50 g στην επιφάνεια τους. 158
Εικόνα 83. Δοκιμές θλίψης αεροπηκτώματος με TETA . 158
Εικόνα 84. Διαγράμματα δοκιμών θλίψης για a) αεροπηκτώματα με TETA με και χωρίς ίνες 159
Εικόνα 85. Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων παρασκευής των αεροπηκτωμάτων με ιόντα θείου a) χωρίς ίνες b) με κατεργασμένες ίνες άνθρακα. 165
Εικόνα 86. Μικρογραφίες SEM αεροπηκτώματος με Na_2S a-b) pH=7, c-d) pH=10. 168
Εικόνα 87. Διαγράμματα XRD S-GA. 169
Εικόνα 88. Φάσματα Raman του καθαρού αεροπηκτώματος και των δειγμάτων S-GA σε pH 7 και 9. 170
Εικόνα 89. Μικρογραφίες SEM αεροπηκτώματος με Na_2S και κατεργασμένες ίνες άνθρακα. 171
Εικόνα 90. a) Προφίλ αποφόρτιση και φόρτισης για rGA_Na_2S και rGA_Na_2S_t-CFs για τους 3 πρώτους κύκλους με σταθερό ρυθμό 569 mAh g^{-1} 174

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Μέθοδοι ομοιοπολικών τροποποιήσεων του GO με διαφορετικούς παράγοντες για την τροποποίηση, τη σταθερότητα της διασποράς σε διάφορους διαλύτες, την διαλυτότητα του σε νερό και την ηλεκτρική αγωγιμότητα[50-66]. 60
Πίνακας 2. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα των LiB[7]..... 91
Πίνακας 3. Αντιδραστήρια..... 100
Πίνακας 4. Εργαστηριακός εξοπλισμός..... 101
Πίνακας 5. Διαμίνες που χρησιμοποιήθηκαν, τιμές pKa της αμινομάδας και η διαλυτότητα τους σε νερό[32]..... 117
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά αεροπηκτωμάτων που παρασκευάστηκαν όπως η μάζα, η πυκνότητα, η διατομή των δειγμάτων, η ηλεκτρική αντίσταση, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση καθώς και το πορώδες που εμφάνισαν..... 129
Πίνακας 7. Διατομή, ηλεκτρική αντίσταση και ειδική ηλεκτρική αντίσταση ενισχυμένων και μη αεροπηκτωμάτων. 159
Πίνακας 8. EDX ανάλυση για S-GA στους 80ºC σε 3 και 24 ώρες. 167
Πίνακας 9. EDX ανάλυση για S-Graphene Aerogel_ t-CFs στους 80ºC σε 3 και 24 ώρες για pH =7. 171
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικές διαστάσεις αεροπηκτώματος ενισχυμένο με ιόντα S. 172
Πίνακας 11. Οι ρυθμοί φόρτισης, αποφόρτισης και η απόδοση Coulomb για S-GA και S-GA_tCF για τους τρεις πρώτους κύκλους με σταθερό ρυθμό 560 mA g^{-1}..... 173

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

KATERINA VRETTOS

Materials Scientist

WORK EXPERIENCE

2017-2020 Ph.D. Researcher at Materials Science Department, Un. of Patras, Nano-Chemistry Lab.

11/2018 - 03/2019 Trainee in Quality Control Department, in the framework of Erasmus+, to Company ANALKO Aluminum Industry, Bucharest, Romania.

2015 - 2018 Preparation and Execution of laboratories for teaching undergraduate students. Topics included: Polymer Materials, Chemistry and Biomaterials. Dep. of Materials Science, Un. of Patras.

EDUCATION

2017-2020 Ph.D. Researcher at Materials Science Department, Un. of Patras, Nano-Chemistry Lab.
Doc. Thesis: "**Synthesis and Characterization of 3D Graphene Hybrid Structures with modified Carbon Fibers. Application on Energy Technology**".

2015 - 2017 M.Sc. at Polymers Science and Technology of Composite Materials, Un. Of Patras.
D. Thesis: **"Interlaminar fracture toughness of the composite materials with carbon fibers enhanced with graphene Nano species"**, Applied Mechanics & Vibrations Lab., Dep. of Mechanical Engineering and Aeronautics.

2009 - 2015 Bachelor's degree at Materials Science, Un. of Patras Greece. D.Thesis: **"Liquid exfoliation of graphene from graphite and dispersion at semiconductor polymer"** at Nano - Chemistry Lab., Dep. of Materials Science.

PERSONAL SKILLS

Mother tongues Greek & Romanian **Other Languages** English, Italian, French

Computer Skills Experienced user of data processing software, photos and presentations with experience in solving problems of digital gained through experience in the laboratory and writing operations.

Communication Skills Good communication skills gained though my experience in teamwork projects and as an assistant professor in conducting laboratory lessons.

Job-related skills Very good handling of professional-laboratory equipment such as: TGA, UV-VIS Spectroscopy, ATR-FT-IT Spectroscopy, Freeze-Dry, Super Critical Dry, C-Scan, Fracture Mechanics Tests (Mode I & II), Impact & Compression Tests, etc.
Work with standards.

Other skills Preparation of Composite Carbonaceous Materials and Molds with Reinforced Epoxy Resin acquired during the Postgraduate Thesis, in the Dep. of Mechanical and Aeronautical Engineering.

ADDITIONAL INFORMATION

Project

- Project Title: "Behavior of Polymers in Microgravity",

FLY YOUR THESIS! 2017- 'AML SPACE GROUP', Dep. of Mechanical and Aeronautical Engineering- European Space Agency (ESA).

Publications

1. **Highly dispersible disk-like graphene nanoflakes.** V.Georgakilas, **K. Vrettos**, K. Katomeri, A. Kouloumpis, K. Dimos, D. Gournis and R. Zboril. Nanoscale Vol.7, No. 37, p15059-15064 (2015).
2. **The role of diamines in the formation of graphene aerogels. K. Vrettos**, N. Karouta, P. Loginos, S. Donthula, D. Gournis, V. Georgakilas. Front. Mater. -Carbon-Based Materials 5:20 (2018).
3. **Efficient defect healing and ultralow sheet resistance of laser-assisted reduced graphene oxide at ambient conditions.** A. Antonelou, L. Sygellou, **K. Vrettos**, V. Georgakilas, S. N. Yannopoulos. Carbon 139:492-499 (2018).
4. **Behavior of Photopolymer Fiber Structures in Microgravity.** N. Sarantinos, P. Loginos, P. Charlaftis, A. Argyropoulos, A. Filinis, **K. Vrettos**, L. Adamos, V. Kostopoulos, SN Applied Sciences, **1, 1693** (2019).
5. **Sulfur-doped graphene aerogels reinforced with carbon fibers as electrode materials. K. Vrettos**, Angelopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, V. Georgakilas Journal of Materials Science (2020).
6. **Modified Carbon Papers with Graphene Aerogels on the Surface as Anode Electrodes for Lithium- ion Batteries.** P. Angelopoulou, **K. Vrettos**, V. Georgakilas, G. Avgouropoulos, Chemistry Select 5(9):2719-2724 (2020).
7. **Graphene Aerogel Growth on Functionalized Carbon Fibers. Vrettos K.,** K. Spyrou, Georgakilas V., Molecules 25(6):1295 (2020).

Conferences - Presentations

- 2ed Symposium on Space Education Activities, Behaviour of Polymers in Microgravity Poster Presentation, Budapest, 2018.
- 18th European Conference on Composite Materials (ECCM18), Athens, Greece, 24-28th June 2018.
  - ✓ Polymers in Fiber Composite Structures in Microgravity, Poster Presentation.
  - ✓ Impact and Compression After Impact (CAI) Properties of carbon Nanocomposites, Poster Presentation.
- 12th Panhellenic Scientific Conference in Chemical Engineering, Study of Graphene Aerogels as Anode Material for Lithium-ion Batteries, Poster Presentation, Αθήνα 29-31 Μαΐου 2019.
- 14th International Conference on Advanced Nano Materials (ANM), Portugal 2019.
  - ✓ Graphene aerogels as anode electrode for lithium-ion batteries, Poster Presentation.
  - ✓ Synthesis of Sodium Sulfide - Reduced Graphene Oxide Aerogels enhanced with Surface Treated Carbon Fibers as Electrode Materials, Poster Presentation.
- XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Athens 2019.
  - ✓ Enrichment of Carbon Fiber Surface with Functional Groups by Chemical Treatment, Poster Presentation.
  - ✓ Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Aerogels with Different Promoters and Potential Application., Poster Presentation.

Conferences Publications

- 12th Panhellenic Scientific Conference in Chemical Engineering, 29- 31 May 2019, Athens.
  - ✓ Μελέτη Αεροπηκτωμάτων Γραφενίου για Χρήση ως Ανοδικό Υλικό σε Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου, Π. Αγγελοπούλου, **Κ. Βρεττού**, Β. Γεωργακίλας, Γ. Αυγουρόπουλος.
  - ✓ Παραγωγή Ανοιγμένου Οξειδίου του Γραφενίου με Αμελητέα Αντίσταση Επιφάνειας μέσω Απευθείας Ακτινοβόλησης με Laser σε Συνθήκες Περιβάλλοντος, Α. Αντωνέλου, Λ. Συγγέλου, **Κ. Βρεττού**, Β. Γεωργακίλας & Σ. Ν. Γιαννόπουλος.
- 18th European Conference on Composite Materials (ECCM18), Photopolymer Fiber Composite Structures in Microgravity, N. Sarantinos, P. Loginos, P. Charlaftis, A. Argyropoulos, A. Filinis, **K. Vrettos**, L. Adamos, V. Kostopoulos June 2018.