

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ, ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ, ΜΕ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ
(ΤΡΙ)ΘΕΙΟΦΑΙΝΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΧΡΩΜΟΦΟΡΩΝ
ΟΜΑΔΩΝ ΓΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΣΤΕΡΓΙΟΥ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2017



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αποφλοίωση γραφίτη και χημική τροποποίηση γραφενίου, καθώς και σχετικών νανοδομών άνθρακα, με παράγωγα υποκατεστημένων (τρι)θειοφαινίων και άλλων χρωμοφόρων ομάδων για μετατροπή ενέργειας.

**ΕΘΝΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΕΡΕΥΝΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΣΤΕΡΓΙΟΥ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2017



PhD Thesis

Exfoliation of graphite and chemical functionalization of graphene, and related carbon nanoforms, with substituted (ter)thiophene derivatives and other chromophores for energy conversion.

NATIONAL HELLENIC RESEARCH FOUNDATION
THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY
INSTITUTE

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ANASTASIOS STERGIU

JANUARY 2017

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ιουλία Σμόνου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Νίκος Ταγματάρχης, Διευθυντής Ερευνών (Συνεπιβλέπων)

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας – Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

Χαράλαμπος Κατερινόπουλος, Καθηγητής

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μιχαήλ Ορφανόπουλος, Ομότιμος Καθηγητής

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εμμανουήλ Στρατάκης, Καθηγητής

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης, Καθηγητής

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Γεώργιος Βουγιουκαλάκης, Επίκουρος Καθηγητής

Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης Δρ. Ι. Σμόνου την οποία και ευχαριστώ για την άριστη συνεργασία και την υποστήριξή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Δρ. Ν. Ταγματάρχη, για την εμπιστοσύνη, την άριστη συνεργασία, την αμέριστη υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του όλο αυτό το διάστημα.

Ακόμα, ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης το οποίο με δέχτηκε ως υποψήφιο Διδάκτορα και μου παραχώρησε την άδεια να εκπονήσω την Διατριβή αυτή στο Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Είμαι ευγνώμων στο Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την φιλοξενία και την παραχώρηση των εγκαταστάσεών του για την εκπόνηση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Ευχαριστώ επίσης όλα τα μέλη της επταμελούς επιτροπής για τη συνεχή υποστήριξη που μου παρείσχαν καθόλη τη διάρκεια της Διδακτορικής Διατριβής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την οικονομική υποστήριξη της παρούσας Διατριβής μέσω της δράσης ΑΡΙΣΤΕΙΑ II και του προγράμματος FUNGRAPH (3150) “*Χημική τροποποίηση γραφενίου με πολυχρωμοφόρες διατάξεις φωτοενεργών μονάδων για μετατροπή ενέργειας*”.

Θα ήθελα να αναφερθώ ξεχωριστά στην οικογένειά μου και όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους οι οποίοι με υποστηρίζουν με κάθε τρόπο όλα αυτά τα χρόνια και χωρίς αυτούς τίποτε από αυτά δεν θα είχε πραγματοποιηθεί.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνεργάστηκαν και εργάστηκαν για την ολοκλήρωση της Διατριβής αυτής και ιδιαίτερα τους συνεργάτες και φίλους Δρ. Ν. Καρούση, Δρ. Γ. Ρώτα, Δρ. Γ. Παγώνα, Δρ. Σ. Οικονομόπουλο, Δρ. Θ. Σκαλτσά, Κ. Τσιαντό, Θ. Σκανδάλη, Μ. Κοκλιώτη, Δ. Περιβολιώτη και Δ. Σωτηρόπουλο.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές πληροφορίες

Όνομα: Αναστάσιος Στεργίου
Ημερομηνία γέννησης: 18-6-1987
Τόπος γέννησης: Αθήνα
Επικοινωνία: astergiou@eie.gr tasos_mo@yahoo.gr

Εκπαιδευτική και ερευνητική εμπειρία

2005 - 2010: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πάτρας.

Πτυχιακή εργασία: **“Εφαρμογή και σύγκριση των μεθόδων ηλεκτροφόρησης FACE και CE για την ανίχνευση θειικής χονδροϊτίνης σε βιολογικά δείγματα.”**, 2009-2010, Επιβλέπων: Δρ. Ν. Καραμάνος.

2010 - 2013: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα **“Απομόνωση και σύνθεση φυσικών προϊόντων με βιολογική δραστικότητα ”** του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (Ηράκλειο).

Μεταπτυχιακή εργασία: **“Βιοκαταλυτικές αναγωγές ακόρεστων καρβονυλοενώσεων και εφαρμογές τους ”**,.

2013 – τώρα: Υποψήφιος διδάκτορας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών – Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.

Διδακτορική διατριβή: **“Αποφλοίωση γραφίτη και χημική τροποποίηση γραφενίου, καθώς και σχετικών νανοδομών άνθρακα, με παράγωγα υποκατεστημένων (τρι)θειοφαινίων και άλλων χρωμοφόρων ομάδων για μετατροπή ενέργειας.”**, Επιβλέπουσα: Επιβλέπουσα: Δρ. Ι. Σμόνου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Συνεπιβλέπων: Δρ. Ν. Ταγματάρης, Διευθυντής Ερευνών, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών – Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας.

Γλώσσες

- Ελληνικά
- Αγγλικά
- Γερμανικά

Δημοσιεύσεις

- 1) **Stergiou A.** and Tagmatarchis N. “Fluorene-peryene diimide arrays onto graphene sheets for photocatalysis”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8, 21576.
- 2) **Stergiou A.**, Liu Z., Xu B., Kaneko T., Ewels C., Suenaga K., Zhang M., Yudasaka M. and Tagmatarchis N., “Individualized p-Doped Carbon Nanohorns”, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 10.1002/anie.201605644R1
- 3) Skaltsas T., **Stergiou A.**, Chronopoulos D., Zhao S., Shinohara H. and Tagmatarchis N. “All-Carbon Nanosized Hybrid Materials: Fluorescent Carbon Dots Conjugated to Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120, 8550-8558.
- 4) **Stergiou A.**, Gobeze H., Zhao S., Shinohara H., D’ Souza F. and Tagmatarchis N., “Oligothiophene/graphene supramolecular ensembles managing light induced processes: preparation, characterization, and femtosecond transient absorption studies leading to charge-separation” *Nanoscale*, **2015**, 7, 15840-15851.
- 5) Pagona G., **Stergiou A.**, Gobeze H., Rotas G., D’Souza F. and Tagmatarchis N., “Ultrafast photoinduced charge separation in oligophenylene-vinylene-based Hamilton-type receptor supramolecularly associating two C60-barbiturate guests stabilized by multiple hydrogen-bonding” *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 18, 811-817.
- 6) **Stergiou A.**, Pagona G. and Tagmatarchis N., “Donor-acceptor graphene-based hybrid materials facilitating photo-induced electron-transfer reactions.” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2014**, 5, 1580-1589. Το άρθρο αυτό ήταν ανάμεσα στα 10 άρθρα του περιοδικού με την μεγαλύτερη επισκεψιμότητα για το έτος 2016.
- 7) **Stergiou A.**, Bariotaki A., Kalaitzakis D. and Smonou I., “Oxone Mediated Oxidative Cleavage of β -Ketoesters and 1,3-Diketones to α -Ketoesters and 1,2- Diketones in Aqueous Medium.” *Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 78, 7268-7273. Το άρθρο συμπεριλήφθηκε στο Organic Chemistry Portal organic-chemistry.org

Παρουσιάσεις σε συνέδρια

- 1) Koklioti M., Skaltsas T., **Stergiou A.**, Tagmatarchis N. “*Silver nanoclusters immobilized onto graphene for the reduction of 4-nitrophenol*” NanoteC16: Carbon Nanoscience and Nanotechnology, Dublin, Ireland, September **2016**.
- 2) **Stergiou A.** and Tagmatarchis N. “*Oligothiophene/graphene ensembles managing photoinduced charge-transfer processes: Preparation, characterization, photophysical and redox properties*” NT15: The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagoya, Japan, June **2015**.
- 3) Skaltsas T., **Stergiou A.** and Tagmatarchis N., “*Photophysical properties of fluorescent Carbon dots in donor-acceptor nanoensembles*”, NT15: The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagoya, Japan, June **2015**.
- 4) **Stergiou A.** and Tagmatarchis N. “*Oligothiophene-graphene hybrids*” GDRI Graphene Nanotubes Annual Meeting, Strasburg, France, September **2014**.
- 5) Bariotaki A., **Stergiou A.**, Kalaitzakis D. and Smonou I. “*A highly efficient Oxone Mediated synthesis of α -ketoesters and 1,2-diketones*” “18th European Symposium on Organic Chemistry”, Marseille, France, July **2013**.

CURRICULUM VITAE

Personal Information

Name: Anastasios Stergiou
Date of Birth: 18-6-1987
Place of Birth: Athens, Greece
Contact: astergiou@eie.gr tasos_mo@yahoo.gr

Education and Research Experience

2005 - 2010: Bachelor, Department of Chemistry, University of Patras.

Diploma thesis: “**Application and comparison of FACE and CE electrophoresis for the detection of chondroitin sulfate in biological samples**”, 2009-2010, Supervisor: Dr. N. Karamanos.

2010 - 2013: Master Degree, Post graduate student program “**Isolation and Synthesis of Natural Products with Biological Activity**” of the Chemistry Department, University of Crete (Heraklion).

Master Thesis: “**Biocatalytic reduction of unsaturated carbonyl compounds and their applications**”, Supervisor: Dr. I. Smonou.

2013 – now: PhD candidate, National Hellenic Research Foundation - Theoretical and Physical Chemistry Institute, Chemistry Department - University of Crete.

Ph.D. Thesis: “**Exfoliation of graphite and chemical functionalization of graphene, and related carbon nanoforms, with substituted (ter)thiophene derivatives and other chromophores for energy conversion.**”, Supervisor: Dr. N. Tagmatarchis, Director of Research, National Hellenic Research Foundation, Theoretical and Physical Chemistry Institute.

Languages

- Greek
- English
- German

Publications

- 1) **Stergiou A.** and Tagmatarchis N. “Fluorene-peryene diimide arrays onto graphene sheets for photocatalysis”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8, 21576.

- 2) **Stergiou A.**, Liu Z., Xu B., Kaneko T., Ewels C., Suenaga K., Zhang M., Yudasaka M. and Tagmatarchis N., “Individualized p-Doped Carbon Nanohorns”, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 10.1002/anie.201605644R1
- 3) Skaltsas T., **Stergiou A.**, Chronopoulos D., Zhao S., Shinohara H. and Tagmatarchis N. “All-Carbon Nanosized Hybrid Materials: Fluorescent Carbon Dots Conjugated to Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, *120*, 8550-8558.
- 4) **Stergiou A.**, Gobeze H., Zhao S., Shinohara H., D’ Souza F. and Tagmatarchis N., “Oligothiophene/graphene supramolecular ensembles managing light induced processes: preparation, characterization, and femtosecond transient absorption studies leading to charge-separation” *Nanoscale*, **2015**, *7*, 15840-15851.
- 5) Pagona G., **Stergiou A.**, Gobeze H., Rotas G., D’Souza F. and Tagmatarchis N., “Ultrafast photoinduced charge separation in oligophenylene-vinylene-based Hamilton-type receptor supramolecularly associating two C60-barbiturate guests stabilized by multiple hydrogen-bonding” *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *18*, 811-817.
- 6) **Stergiou A.**, Pagona G. and Tagmatarchis N., “Donor-acceptor graphene-based hybrid materials facilitating photo-induced electron-transfer reactions.” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2014**, *5*, 1580-1589. This article was highlighted among the top-10 visited articles of the journal in 2016.
- 7) **Stergiou A.**, Bariotaki A., Kalaitzakis D. and Smonou I., “Oxone Mediated Oxidative Cleavage of β -Ketoesters and 1,3-Diketones to α -Ketoesters and 1,2- Diketones in Aqueous Medium.” *Journal of Organic Chemistry*, **2013**, *78*, 7268-7273. The article highlighted in the Organic Chemistry Portal organic-chemistry.org

Presentations at Conferences

- 1) Koklioti M., Skaltsas T., **Stergiou A.**, Tagmatarchis N. “*Silver nanoclusters immobilized onto graphene for the reduction of 4-nitrophenol*” NanoteC16: Carbon Nanoscience and Nanotechnology, Dublin, Ireland, September **2016**.
- 2) **Stergiou A.** and Tagmatarchis N. “*Oligothiophene/graphene ensembles managing photoinduced charge-transfer processes: Preparation,*

- characterization, photophysical and redox properties*” NT15: The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagoya, Japan, June **2015**.
- 3) Skaltsas T., **Stergiou A.** and Tagmatarchis N., “*Photophysical properties of fluorescent Carbon dots in donor-acceptor nanoensembles*”, NT15: The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagoya, Japan, June **2015**.
 - 4) **Stergiou A.** and Tagmatarchis N. “*Oligothiophene-graphene hybrids*” GDRI Graphene Nanotubes Annual Meeting, Strasburg, France, September **2014**.
 - 5) Bariotaki A., **Stergiou A.**, Kalaitzakis D. and Smonou I. “A highly efficient Oxone Mediated synthesis of α -ketoesters and 1,2-diketones” “18th European Symposium on Organic Chemistry”, Marseille, France, July **2013**.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές, μικροσκοπικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους υλικά βασισμένα σε νανοδομές του άνθρακα και συγκεκριμένα υλικά βασισμένα στο γραφένιο (Κεφάλαια 1-3), στο φουλερένιο C₆₀ (Κεφάλαιο 4) και στα νανοκέρατα άνθρακα/CNHs (Κεφάλαιο 5).

Στο **Κεφάλαιο 1**, παρουσιάζεται η μελέτη των ιδιοτήτων φύλλων γραφενίου υπερμοριακά τροποποιημένων με ολιγοθειοφαίνια ευθείας αλυσίδας (n=3 ή 9 δακτύλιοι). Η συγκεκριμένη μελέτη εστιάζει στην διερεύνηση του σχηματισμού της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων και την μεταφορά ηλεκτρονίων από τα ολιγοθειοφαίνια προς τα γραφένιο, συμβάλλοντας στην κατανόηση του μηχανισμού που λαμβάνει χώρα και στους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της διεργασίας.

Στο **Κεφάλαιο 2**, μελετάται η δράση ενός υλικού που συναπαρτίζεται από θειωμένα φύλλα γραφενίου (S-doped graphene) υπερμοριακά τροποποιημένα με ένα διακλαδισμένο ολιγοθειοφαίνιο, έναντι της ηλεκτροχημικής αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου. Ακόμα, περιγράφεται ο ρόλος των ατόμων θείου και της μορφολογίας του υλικού στην καταλυτική επίδοσή του.

Στο **Κεφάλαιο 3**, περιγράφεται η σύνθεση υβριδικού υλικού που φέρει συμπολυμερές φλουορενίου-περυλενίου τόσο ομοιοπολικά προσδεδεμένου σε φύλλα γραφενίου όσο και υπερμοριακά ακινητοποιημένου και διερευνάται η δράση του ως καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής της νιτροφαινόλης σε νιτροανιλίνη.

Στο **Κεφάλαιο 4**, παρουσιάζεται η σύνθεση του υβριδικού υλικού C₆₀/OPV/C₆₀ ακολουθώντας μια στρατηγική host-guest, όπου το guest-φουλερένιο φέρει μια κυανουρική ομάδα και συμπλέκεται με την host-ένωση OPV-Hamilton μέσω πολλαπλών δεσμών υδρογόνου. Μελετάται για πρώτη φορά, η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου σε αρχιτεκτονικές που βασίζονται στην αυτοοργάνωση ενός παραγωγού OPV-Hamilton και του C₆₀ και περιγράφεται η σημασία τέτοιου τύπου υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων στις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου.

Στο **Κεφάλαιο 5**, αναπτύχθηκε μια απλή μέθοδος αποσυσσώματωσης νανοκεράτων άνθρακα τύπου «λουλούδι της ντάλιας» με τη χρήση υπεροξείος σε ένα στάδιο. Τα **in-CNHs** εμφανίζουν αυξημένη αγωγιμότητα και το γραφιτικό πλέγμα

τους δεν φέρει χημικές ή δομικές διαταραχές. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε κλίμακα ≥ 1 γραμμαρίου.

SUMMARY

In the present PhD thesis, the synthesis and characterization, in terms of spectroscopic, microscopic and electrochemical studies, of carbon nanostructured materials and specifically based on graphene (Chapters 1-3), fullerene C₆₀ (Chapter 4) and carbon nanohorns (Chapter 5) are discussed.

In **Chapter 1**, the synthesis and properties of graphene sheets supramolecularly decorated with linear oligothiophenes (n=3 or 9 rings) is presented. The formation of the charge separated state and the electron transfer from the oligothiophenes units to the graphene sheets, contributing to the understanding of the mechanism that takes place as well as the factors affecting the rate of the charge transfer, are exploited.

In **Chapter 2**, the reactivity of S-doped graphene sheets non-covalently modified with a star-shaped oligothiophene is evaluated against the electrochemical oxygen reduction. Moreover, the impact of the sulfur atoms onto the graphene sheets and the morphology of the material on the catalytic activity is discussed.

In **Chapter 3**, the synthesis of graphene-based hybrid materials carrying either a covalently grafted fluorene-perylene copolymer or a supramolecularly interacting fluorene-perylene copolymer is described. The catalytic activity of the hybrid against the reduction of nitrophenol to nitroaniline is also presented.

In **Chapter 4**, host-guest supramolecular interactions were applied for the fabrication of novel C₆₀/OPV/C₆₀ hybrid, where the OPV-Hamilton host interacts with two C₆₀-barbiturate guests via multiple hydrogen bonds. The observed results describe for the first time, the photoinduced electron transfer in a molecular architecture based on the self-organization of an OPV-Hamilton molecule with C₆₀ and the significance of multiple hydrogen bonding in charge transfer processes.

In **Chapter 5**, a large scale (≥ 1 g) exfoliation protocol for the individualization of aggregated (the so-called “Dhalia flower”) carbon nanohorns species in one step with the aid of a superacid was developed. Notably, the prepared *in*-CNHs possess higher conductivity than the pristine CNHs and an intact graphitic lattice.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
Νανοδομές άνθρακα	14
Διαμάντι	15
Γραφίτης και γραφένιο	16
Φουλερένια	18
Νανοσωλήνες άνθρακα	20
Νανοκέρατα άνθρακα	22
Σύνθεση νανοδομών άνθρακα	23
Πειραματικές τεχνικές	28
Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους -ορατού- εγγύς υπερύθρου	28
Δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου	29
Δονητική φασματοσκοπία Raman	30
Φασματοσκοπία φθορισμού	31
Χρονοαναλυτική φασματοσκοπία φθορισμού	33
Φασματοσκοπία απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου	35
Ηλεκτροχημεία	35
Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας	37
Θερμοσταθμική ανάλυση	38
Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία υπεριώδους	40
Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	41
Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry)	42
Βιβλιογραφία	44
Αντικείμενο και Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: <i>Υβριδικά υλικά γραφενίου/ολιγοθειοφαινίων: Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου.</i>	49
Εισαγωγή	49
Συζήτηση - Αποτελέσματα	54
Συμπεράσματα	81
Παράρτημα 1 ^ο κεφαλαίου	82
Πειραματικό μέρος	82
Βιβλιογραφία	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: <i>Μελέτη της επίδρασης ολιγοθειοφαινίου στην καταλυτική δράση του S-doped γραφενίου έναντι της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου.</i>	94

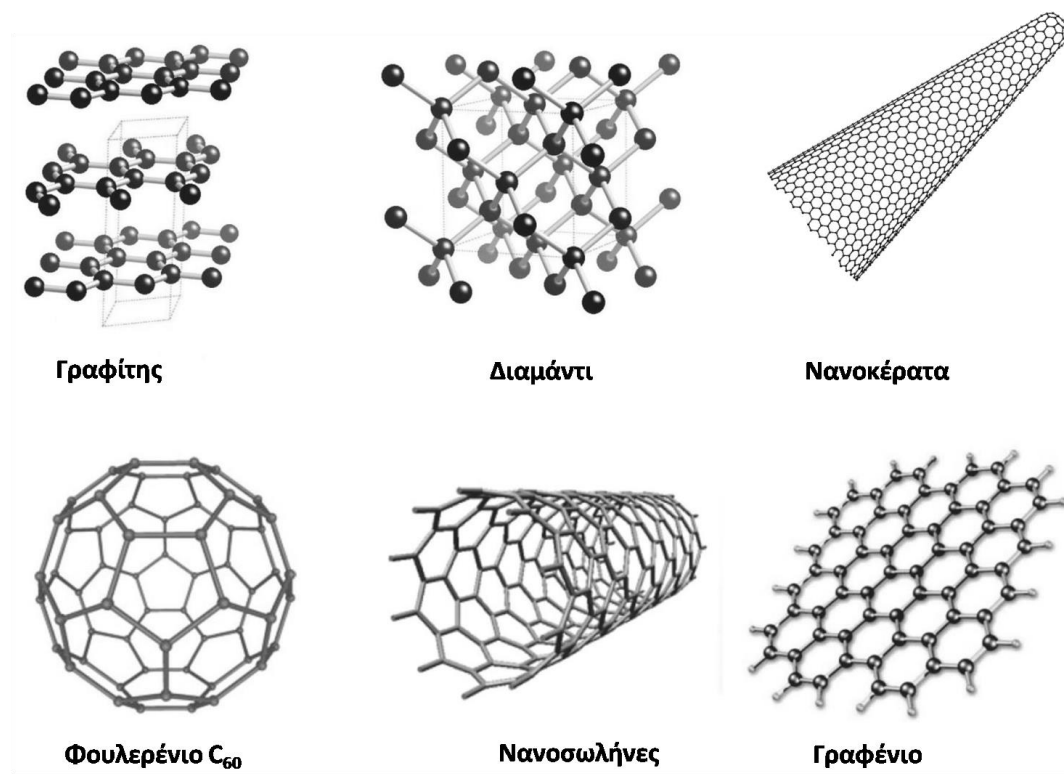
Εισαγωγή	94
Συζήτηση - Αποτελέσματα	98
Συμπεράσματα	112
Παράρτημα 2 ^ο κεφαλαίου	113
Πειραματικό μέρος	113
Βιβλιογραφία	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.	125
Εισαγωγή	125
Συζήτηση - Αποτελέσματα	127
Συμπεράσματα	144
Παράρτημα 3 ^ο κεφαλαίου	146
Πειραματικό μέρος	146
Βιβλιογραφία	153
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου Hamilton με πυρήνα ολιγοφαινολοβινυλενίου και δυο προσδεδεμένα κυανουρικά παράγωγα του φουλερενίου C₆₀.	156
Εισαγωγή	156
Συζήτηση - Αποτελέσματα	158
Συμπεράσματα	170
Παράρτημα 1 ^ο κεφαλαίου	171
Πειραματικό μέρος	171
Βιβλιογραφία	181
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Αποσυσσωμάτωση σφαιρικών δομών νανοκεράτων άνθρακα (CNHs) προς μεμονωμένα νανοκέρατα με την χρήση υπεροξείδου.	183
Εισαγωγή	183
Συζήτηση - Αποτελέσματα	186
Συμπεράσματα	195
Παράρτημα 1 ^ο κεφαλαίου	197
Πειραματικό μέρος	197
Βιβλιογραφία	198
Σύνοψη των Συμπερασμάτων της Διδακτορικής Διατριβής	200

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Νανοδομές Άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των χημικών δεσμών που σχηματίζει. Η χημεία του άνθρακα είναι πλούσια αφού σχηματίζει μια σειρά από αλλοτροπικές, σε νανοκλίμακα, δομές με διαφορετικές ιδιότητες.

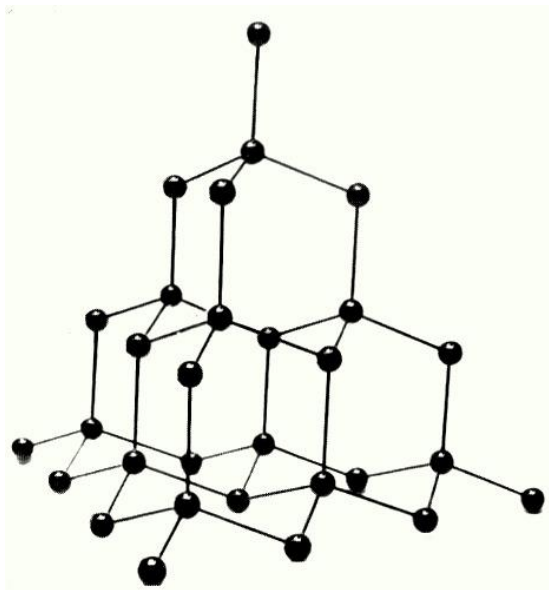
Αναλυτικότερα, η ατομική διάταξη του άνθρακα περιγραφόμενη με τα ατομικά του τροχιακά είναι $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Συγκεκριμένα, τα τροχιακά σθένους του C ($2s^2 2p^2$) συνδυάζονται κατά των σχηματισμό των δεσμών και σχηματίζουν νέα ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά: sp^3 , sp^2 και sp . Στον sp^2 υβριδισμό, κάθε άτομο C περιέχει $3sp^2$ ατομικά τροχιακά, που προκύπτουν από τον συνδυασμό των $2s$ με τα $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά και το ένα $2p_z$ τροχιακό. Ο sp^3 και ο sp^2 υβριδισμός του C είναι υπεύθυνος για τις αλλοτροπικές μορφές του που παρατηρούνται στην κρυσταλλική μορφή του.^{1,2} Πριν το 1985 μόνο δυο κρυσταλλικές δομές άνθρακα ήταν γνωστές: ο γραφίτης (sp^2) και το διαμάντι (sp^3 -κυρίως-). Μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 και των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991, μια νέα δομή, τα νανοκέρατα άνθρακα (Carbon Nanohorns / CNHs) προστέθηκε στην οικογένεια των νέων (συνθετικών) αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Οι βασικές νανοδομές άνθρακα.

❖ **Διαμάντι**

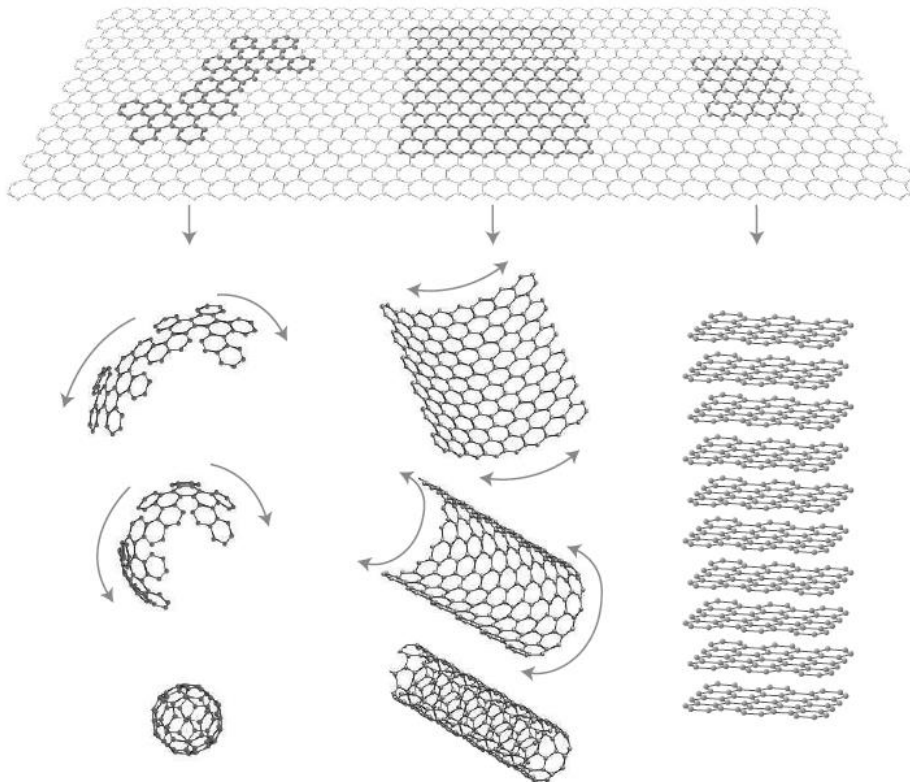
Το διαμάντι είναι ένα πολύ σταθερό και άκαμπτο υλικό στο οποίο κάθε άτομο άνθρακα είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα μέσω απλών δεσμών άνθρακα – άνθρακα, έχοντας έτσι τετραεδρική δομή (Σχήμα 2). Το διαμάντι³ είναι το πιο σκληρό υλικό που συναντάται στην φύση (10 Mohs) και αποτελεί την θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του άνθρακα σε πιέσεις άνω των 60 kbar. Είναι πολύτιμο υλικό (λίθος) και αποτελεί ένα σημαντικό λειαντικό υλικό. Συνήθως κρυσταλλώνει σε κυβική δομή και πλέον παρασκευάζεται και συνθετικά. Το διαμάντι, μετατρέπεται σε γραφίτη, την θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του άνθρακα σε χαμηλές πιέσεις, με θερμική κατεργασία άνω των 1500 °C υπό κενό. Υπό κανονικές συνθήκες η μετατροπή αυτή είναι αμελητέα (εξαιρετικά αργή).



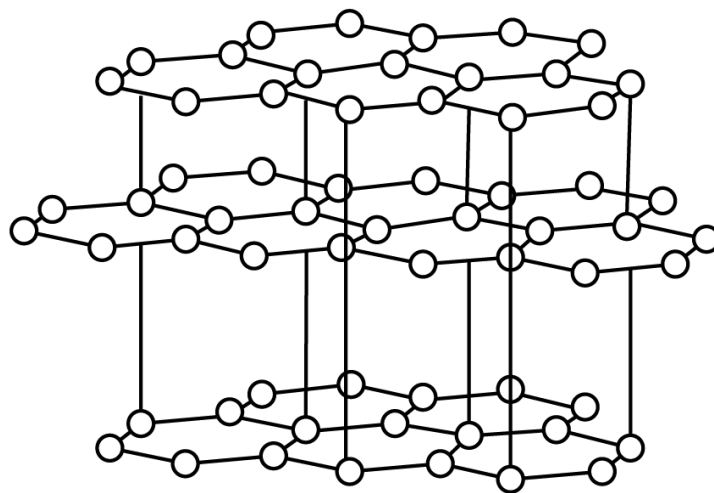
Σχήμα 2. Η τετραεδρική δομή του διαμαντιού

❖ Γραφίτης και γραφένιο

Γραφένιο είναι το όνομα που δόθηκε για τον χαρακτηρισμό της επίπεδης μόνο-στοιβάδας sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα δύο διαστάσεων (2D) κυψελιδικού πλέγματος. Αποτελεί την βασική μονάδα παρασκευής των γραφιτικών υλικών με διαστάσεις 0D, 1D και 3D. Μπορεί να αναδιπλωθεί στην 0D διάσταση και να δώσει τα γνωστά φουλερένια, να «τυλιχθεί» σε μορφή κυλίνδρου και να παραχθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα σε 1D διάσταση ή να αλληλεπιδράσει με δυνάμεις van der Waals με μονοστιβαδικό γραφένιο και να παραχθεί ο γραφίτης σε 3D δομή (Σχήμα 3). Στο Σχήμα 4, απεικονίζεται η δομή του γραφενίου καθώς και οι van der Waals αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων, σχηματίζοντας έτσι τον γραφίτη.



Σχήμα 3. Γραφένιο: το κύριο δομικό υλικό της παρασκευής όλων των γνωστών γραφιτικών δομών για φουλερένια (0D), νανοσωλήνες άνθρακα (1D) και γραφίτη (3D).



Σχήμα 4. Δομή του γραφίτη. Στο σχήμα φαίνονται οι δυνάμεις van der Waals (γραμμές) που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων γραφενίου.

Σε θεωρητικό επίπεδο, η δομή του γραφενίου έχει μελετηθεί για περισσότερο από εξήντα χρόνια και αποτελεί ένα άριστο θεωρητικό μοντέλο για την ερμηνεία και περιγραφή των ιδιοτήτων διάφορων νανοδομών άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, ως

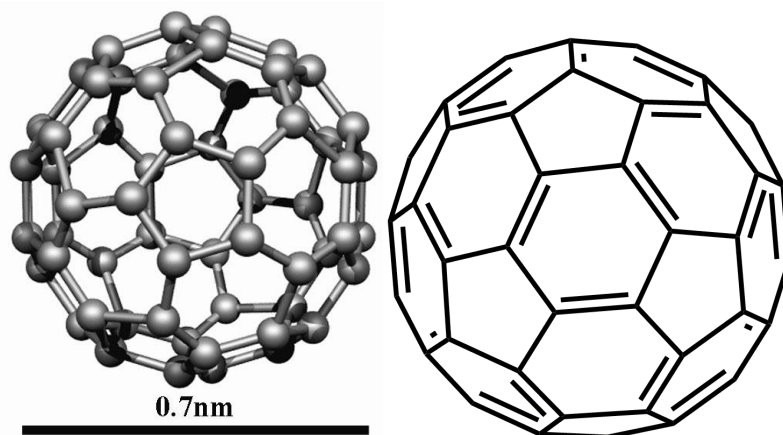
δομική μονάδα του κρυσταλλικού γραφίτη, υποστηρίχθηκε πως η δισδιάστατη δομή του γραφενίου δεν υπάρχει στην ελεύθερη μορφή του και ουσιαστικά περιγράφονταν ως «ακαδημαϊκό» υλικό και θεωρούνταν ασταθής. Πριν μια δεκαετία κατέστη δυνατή η απομόνωσή του^{4,5,6} και μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του,^{7,8} ανοίγοντας ένα νέο κεφάλαιο στις νανοτεχνολογικές εφαρμογές του γραφίτη⁹ στο πεδίο της σύνθεσης νέων νανοϋβριδικών υλικών με βάση τον άνθρακα, την παρασκευή κβαντικών τελειών^{10,11} και την κατασκευή απλών ηλεκτρονικών συσκευών^{12,13}. Έως σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί αναρίθμητες μελέτες πάνω σε υλικά του γραφενίου αλλά και στο ίδιο το γραφένιο. (Οι μέθοδοι παρασκευής γραφενίου παρουσιάζονται συνοπτικά στις μεθόδους σύνθεσης των νανοδομών άνθρακα, σελ 11.

Το γραφένιο έχει μελετηθεί σε όλες τις διατάξεις που βασίζονται σε διεργασίες μεταφοράς φορτίων και ενέργειας. Είναι ένα πεδίο που ακόμα αναπτύσσεται λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων και της προόδου των μεθόδων παραγωγής και χημείας του γραφενίου. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζονται τρεις μελέτες σε υλικά βασισμένα στο γραφένιο. Στο Κεφάλαιο 1, μελετάται η υπερομοριακή τροποποίηση φύλλων γραφενίου με ολιγοθειοφαίνια και ο φωτοεπαγόμενος μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από τα ολιγοθειοφαίνια προς το γραφένιο. Στο Κεφάλαιο 2, μελετάται η επίδραση ενός ολιγοθειοφαινίου στην καταλυτική δράση του θειωμένου γραφενίου (S-doped graphene) έναντι της ηλεκτροαναγωγής του οξυγόνου. Τέλος στο Κεφάλαιο 3, μελετώνται υβριδικά υλικά του γραφενίου όπου οι φωτοενεργές μονάδες είναι ομοιοπολικά προσδεμένες στην επιφάνειά του και συγκεκριμένα την ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

❖ Φουλερένια

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Robert Carl, Harold Kroto και Richard Smalley, κατά την εκπομπή δέσμης laser σε καθαρό γραφίτη.¹⁴ Χαρακτηριστικό των φουλερενίων είναι η κλειστή δομή κλωβού, ενώ οι άνθρακες που τα απαρτίζουν είναι $sp^{2,3}$ υβριδισμένοι. Το πιο διαδεδομένο μέλος της οικογένειας των φουλερενίων και αυτό που παράγεται σε μεγαλύτερη αφθονία, είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (Buckminster Fullerene, C_{60}) σε σφαιρική με εικοσαεδρική συμμετρία δομή και διάμετρο περίπου 0.7nm. Στο μόριο του C_{60} υπάρχουν 20 εξαμελείς και 12 πενταμελείς δακτύλιοι και ομοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου. Στο C_{60} ισχύει ο κανόνας των «απομονωμένων πενταγόνων» (IPR-

Isolated Pentagon Rule), δεν υπάρχουν δηλαδή συζευγμένα πεντάγωνα. Δυο διαφορετικά είδη δεσμών C-C παρατηρούνται στα φουλερένια: ο δεσμός μεταξύ ατόμων άνθρακα που βρίσκονται ανάμεσα σε δυο εξαμελείς δακτυλίους και έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού και ο δεσμός μεταξύ ανθράκων που βρίσκονται ανάμεσα σε πενταμελή και σε εξαμελή δακτύλιο και έχει χαρακτήρα απλού δεσμού (Σχήμα 5).



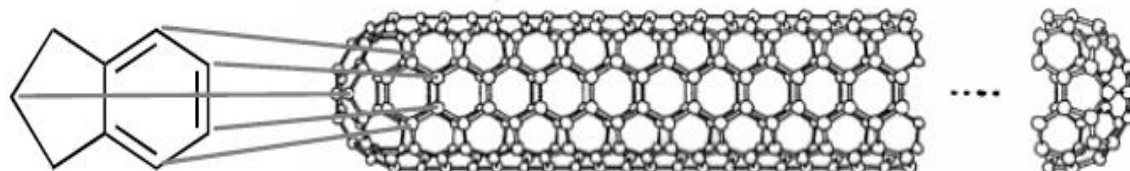
Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση του φουλερενίου C₆₀.

Το αμέσως επόμενο φουλερένιο μετά από το C₆₀, είναι το C₇₀ με 70 άτομα άνθρακα και συμμετρία D_{5h}, ενώ υπάρχουν και φουλερένια με 72, 76, 84 ακόμα και 100 άτομα άνθρακα. Γενικότερα, τα φουλερένια διαλυτοποιούνται σε κοινούς αρωματικούς οργανικούς διαλύτες (τολουόλιο, χλωροβενζόλιο κλπ) σε θερμοκρασία δωματίου. Καθώς το μέγεθος τους μεγαλώνει, η ικανότητα διαλυτοποίησης μειώνεται, ενώ παράλληλα, η θερμοκρασία εξάχνωσής τους αυξάνεται. Η ενεργειακή διαφορά των HOMO και LUMO τροχιακών των C₆₀ και C₇₀ είναι 1.68 eV και 1.76 eV, αντιστοίχως. Λόγω των χαμηλών ενεργειακά LUMO τροχιακών, τα φουλερένια εύκολα ανάγονται, γεγονός που τα καθιστά εξαιρετικά οξειδωτικά υλικά και καλούς δέκτες ηλεκτρονίων σε φωτοενεργά συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.¹⁵

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή (Κεφάλαιο 4) χρησιμοποιήθηκε το φουλερένιο C₆₀ και συγκεκριμένα παρασκευάστηκε μια μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει ένα συμμετρικό υποδοχέα τύπου Hamilton με πυρήνα ολιγοφαινυλοβινυλενίου (OPV) και δυο προσδεδεμένα κυανουρικά παράγωγα του φουλερενίου C₆₀ με στόχο να μελετηθεί η φωτοεπαγόμενη μεταφορά φορτίου από τον υποδοχέα OPV-Hamilton προς το C₆₀. Επίσης, μελετήθηκε και ο ρόλος που παίζει η ανάπτυξη πολλαπλών δεσμών υδρογόνου, τόσο στην σταθεροποίηση του υβριδικού υλικού όσο και στην ηλεκτρονική επικοινωνία εντός του.

❖ Νανοςωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes/CNTs)

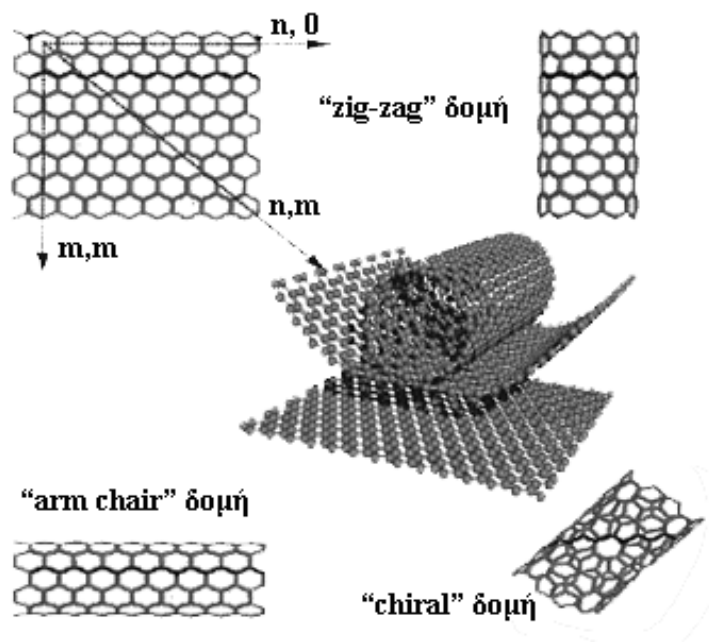
Το 1991, λίγα χρόνια μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων, ανακαλύφθηκαν οι νανοςωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs) από τον Sumio Iijima.^{16,17} Αποτελούνται από ένα γραφιτικό επίπεδο sp^2 τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα και τα δυο άκρα τους είναι σφραγισμένα με δύο «μισά φουλερένια» (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Σχηματική αναπαράσταση νανοςωλήνων άνθρακα (CNT).

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (CNT) είναι λεπτοί κύλινδροι γραφίτη με μήκος που μπορεί να φθάσει τα 10 μm και διάμετρο 1-100 nm, αποτελούν ελκυστικά υλικά για πληθώρα εφαρμογών στα πεδία της νανοτεχνολογίας και της νανοβιοτεχνολογίας.¹⁸ Μορφολογικά, οι νανοςωλήνες άνθρακα χωρίζονται σε νανοςωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes), σε νανοςωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Wall Nanotubes) και τέλος σε νανοςωλήνες πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes).

Επιπλέον, οι νανοςωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (SWNTs) χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με βάση τις φυσικές τους ιδιότητες. Μπορεί λοιπόν να είναι ημιαγωγοί ή μεταλλικοί, με ιδιότητες που εξαρτώνται από την διάμετρο του νανοςωλήνα και την χειρομορφία του γραφιτικού πλέγματος. Αναλυτικότερα, ο τρόπος με τον οποίο τα φύλλα γραφενίου «τυλίγονται», ερμηνεύεται με την βοήθεια του «παράγοντα χειρομορφίας» (“chiral vector”- Ch), ο οποίος εξαρτάται από δύο δείκτες (n και m) και εκφράζεται με την εξίσωση: $Ch = n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2$. Για διαφορετικά n και m , προκύπτουν διαφορετικά είδη νανοςωλήνων άνθρακα (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Οι τρεις πιθανές δομές των SWNTs δίνουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες στους νανοσωλήνες άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στα πεδία της ηλεκτρονικής και της οπτικοηλεκτρονικής λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους η οποία είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού. Οι CNTs, μπορούν ακόμη να έχουν την ίδια χρήση με το πυρίτιο στα ηλεκτρικά κυκλώματα, αντικαθιστώντας το σε μεγάλο βαθμό. Παρόλες τις καινοτόμες ιδιότητες των νανωσωλήνων άνθρακα, λόγω της μοναδικής τους δομής, των φυσικοχημικών, ηλεκτρονιακών και μηχανικών χαρακτηριστικών τους, οι CNTs έχουν δυσκολίες ως προς την εφαρμογή τους. Η απουσία διαλυτότητας τους σε οργανικούς διαλύτες, η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ τους, η οποία οδηγεί σε ανομοιογενή συσσωματώματα διαφορετικού μήκους και διαμέτρου, καθώς και η πολυδιασπορά των συστημάτων αυτών λόγω ανομοιομορφίας στο μήκος τους και στην διάμετρο του κάθε ξεχωριστού CNT, αλλά και λόγω των φυσικών ιδιοτήτων τους, αποτελούν σημαντικά προβλήματα για την αποτελεσματική εφαρμογή τους στην νανοτεχνολογία, νανοηλεκτρονική και βιοτεχνολογία. Έτσι λοιπόν, η διαλυτοποίηση των CNTs αλλά και ο διαχωρισμός τους από τα συσσωματώματα-δέσμες που σχηματίζουν είναι απαραίτητος για όχι μόνο για την εκμετάλλευσή τους στον τομέα της νανοτεχνολογίας αλλά και για την απόκτηση καθαρότερων υλικών, απαλλαγμένων από οποιαδήποτε πρόσμειξη. Τα τελευταία χρόνια μέσω χημικής τροποποίησης των πλευρικών τους τοιχωμάτων αλλά και των άκρων τους έχει επιτευχθεί η διαλυτοποίησή τους, κάνοντας ευκολότερο τον χειρισμό

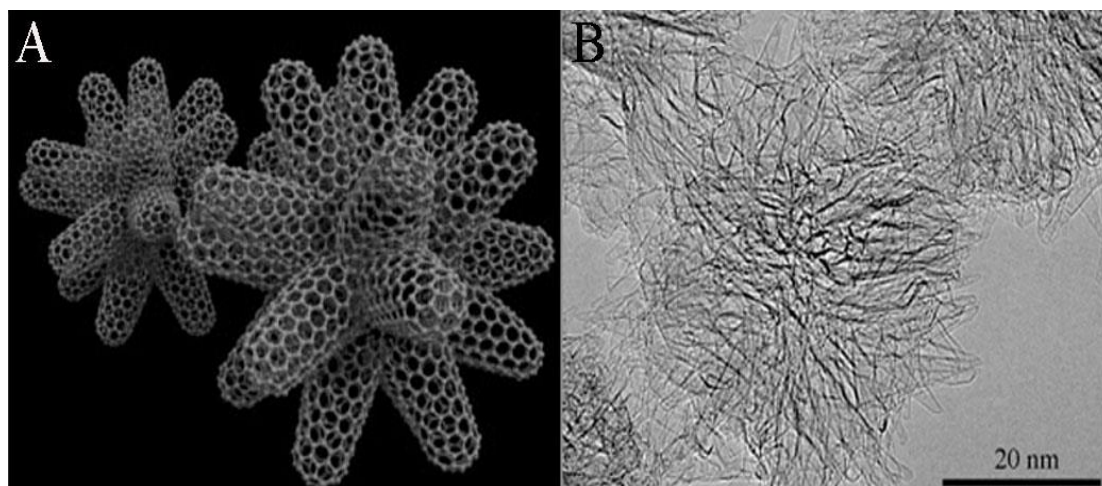
των υλικών αυτών, ευνοώντας παράλληλα την αξιοποίησή τους σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές.^{19,20,21,22,23,24,25} Τέλος, έχουν αναφερθεί εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα και στα πεδία της βιολογίας και βιοτεχνολογίας. Η χημική τους τροποποίηση καθώς και η αλληλεπίδραση τους με βιολογικά ενεργά μόρια, όπως βιομόρια και πρωτεΐνες, αποτελούν ελκυστικά πεδία για την έρευνα σε βιολογικά συστήματα, σε πιθανή στόχευση φαρμάκων, την καταπολέμηση ασθενειών και την παρασκευή βιοαισθητήρων.²⁶

Οι γενικές αυτές μέθοδοι αφορούν και τα νανοκέρατα άνθρακα που συζητούνται κατόπιν. Βασική διαφορά ωστόσο είναι, ότι τα συσσωματώματα των νανοκεράτων είναι πολύ δυσκολότερο να αποδιαταχθούν.

❖ **Νανοκέρατα Άνθρακα (Carbon Nanohorns/CNHs)**

Τα νανοκέρατα άνθρακα (CNHs), ανακαλύφθηκαν από τον Sumio Iijima, το 1999, εμπλουτίζοντας την οικογένεια των νανοσωλήνων άνθρακα και ανοίγοντας παράλληλα καινούργιους δρόμους για νανοτεχνολογικές αλλά και βιοτεχνολογικές εφαρμογές.. Η παρασκευή τους γίνεται χρησιμοποιώντας την τεχνική εξάχνωσης γραφίτη με εφαρμογή laser υπό ατμόσφαιρα Ar, απουσία μεταλλικού καταλύτη, δίνοντας προϊόν υψηλής απόδοσης (~75%) και καθαρότητας (~95%).²⁷

Τα CNHs σχηματίζουν δευτεροταγείς σφαιρικές υπερδομές που ομοιάζουν με το «λουλούδι της ντάλιας», με τους γραφιτικούς νανοσωλήνες να τερματίζονται με κωνικού σχήματος άκρα. Η μέση διάμετρος των σωλήνων είναι περίπου 3nm, το κωνικό άκρο τους περιλαμβάνει 5 πενταμελείς δακτυλίους, ενώ η γωνία του κωνικού άκρου είναι 20°. Η διάμετρος της ιδιαίτερης υπερδομής των CNHs είναι περίπου 80-100nm (Σχήμα 8).



Σχήμα 8. A) Σχηματική παρουσίαση της δομής των CNHs. B) Πραγματική απεικόνιση των CNHs με υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (HR-TEM).

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή (Κεφάλαιο 5) αναπτύχθηκε μέθοδος απο-συσσωμάτωσης των νανοκεράτων που συναπαρτίζουν την τρισδιάστατη υπερδομή, ώστε να προκύψουν μεμονωμένα νανοκέρατα. Τα μεμονωμένα νανοκέρατα διατηρούν άθικτο το ανθρακικό τους πλέγμα και εμφανίζουν καλύτερη αγωγιμότητα από τα συσσωματωμένα νανοκέρατα. Παρέχεται έτσι η δυνατότητα για κατασκευή φωτοενεργών διατάξεων βασισμένων σε υλικά που περιέχουν αυτά τα νανοκέρατα τα οποία θα εμφανίζουν καλύτερη μορφολογία και υψηλότερη απόδοση.

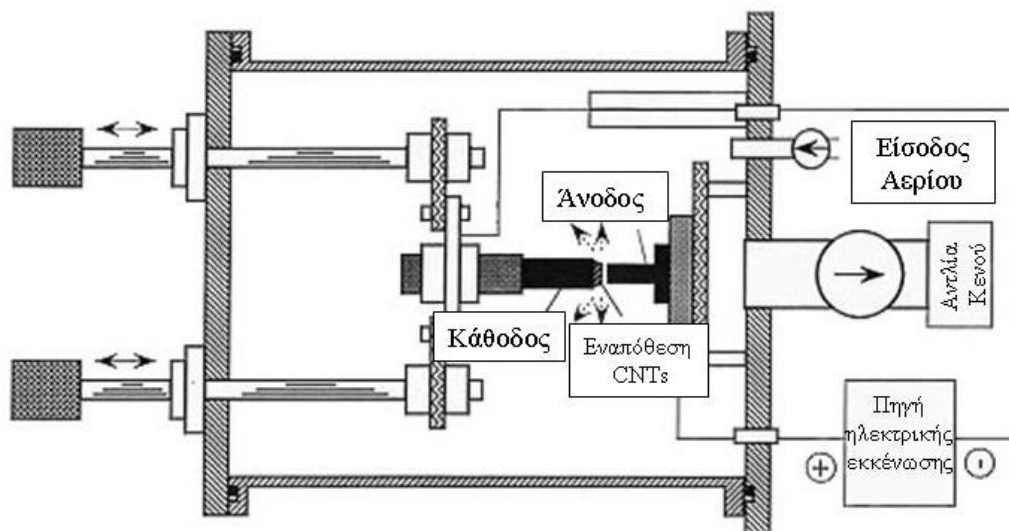
Σύνθεση Νανοδομών Άνθρακα

Οι τεχνικές που ακολουθούνται για την σύνθεση και παραγωγή των νανοδομών άνθρακα – φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα και CNHs – διακρίνονται στις εξής βασικές κατηγορίες: α) την τεχνική εξάχνωσης γραφίτη με την χρήση laser (laser ablation), β) την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge) και γ) την χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition CVD). Παραλλαγές της τελευταίας περιλαμβάνουν την ενισχυμένη με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών (Plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD), τη θερμική χημική εναπόθεση ατμών (Thermal CVD) και την τεχνική μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPco).^{28,29}

Όλες αυτές οι τεχνικές διαδικασίες χρησιμοποιούν μεταλλικούς καταλύτες. Τα μέταλλα μετάπτωσης, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο

χρησιμοποιούνται κυρίως στην παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα και ουσιαστικά αυξάνουν την απόδοση παραγωγής τους. Ανάλογα με την συνθετική διαδικασία (τεχνική) που ακολουθείται, τα μέταλλα αναμειγνύονται είτε με ηλεκτρόδια βασισμένα στον άνθρακα (arc discharge) είτε με γραφίτικούς στόχους (laser ablation) ή τα μέταλλα εναποτίθενται πριν από την διαδικασία παρασκευής σε κατάλληλα υποστρώματα, σχηματίζοντας νανοσωματίδια στην επιφάνεια τους. Διαφορετικές νανοδομές προκύπτουν ανάλογα με τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται και κυρίως εξαρτώνται από την θερμοκρασία, την πίεση, την πυκνότητα και το χημικό περιβάλλον κατά την διάρκεια της σύνθεσής τους.

Περίληπτικά, στην τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης, χρησιμοποιούνται δύο γραφίτικοί πόλοι εμπλουτισμένοι με μεταλλικούς καταλύτες ως ηλεκτρόδια, ο ένας ως άνοδος και ο άλλος ως κάθοδος. Καθώς τα δυο ηλεκτρόδια πλησιάζουν, εφαρμόζεται τάση ρεύματος μέχρι να δημιουργηθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό τόξο. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, συνήθως ηλίου (He). Ενώ ο γραφίτης της ανόδου καταναλώνεται, ένα σταθερό κενό επικρατεί μεταξύ των δύο πόλων για να δημιουργηθεί η ηλεκτρική εκκένωση. Στη συνέχεια, το υλικό του άνθρακα εναποτίθεται πάνω στην κάθοδο. Έτσι, μετά το τέλος της διαδικασίας, η κάθοδος αποτελείται εξωτερικά από ένα τηγμένο υλικό και εσωτερικά από ένα μαλακότερο ινώδες υλικό που περιέχει ανθρακικές νανοδομές. Η τεχνική αυτή κυρίως χρησιμοποιείται για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) και φουλλερενίων.³⁰ Οι παραγόμενοι νανοσωλήνες έχουν αρκετές προσμίξεις (άμορφο άνθρακα, μεταλλικό καταλύτη) και είναι απαραίτητος ο περαιτέρω καθαρισμός τους. Στο Σχήμα 9 περιγράφεται σχηματικά η πειραματική διάταξη της τεχνικής της ηλεκτρικής εκκένωσης.

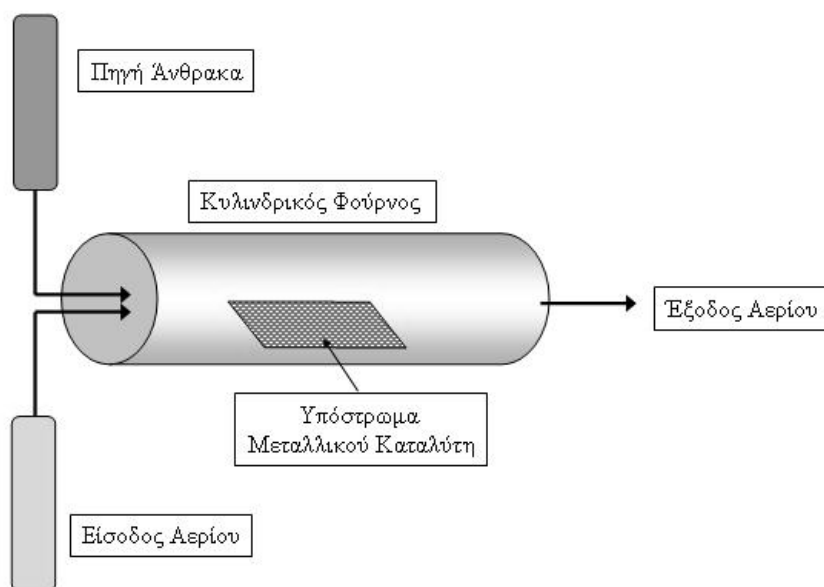


Σχήμα 9. Σχηματική περιγραφή της παρασκευής νανοδομών άνθρακα με την μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης.

Η τεχνική της laser εξάχνωσης (laser ablation) πραγματοποιείται με τη χρήση laser για την εξάχνωση του γραφίτικού στόχου. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε φούρνο υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για την παραγωγή νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (SWNT) όταν ο γραφίτης είναι εμπλουτισμένος με μεταλλικούς καταλύτες, ενώ όταν είναι καθαρός γραφίτης, λαμβάνονται τα carbon nanohorns (CNHs). Στην περίπτωση των SWNTs υπάρχουν ίχνη από τον καταλύτη και χρειάζεται καθαρισμός, ενώ στην περίπτωση των CNHs, η καθαρότητα των προϊόντων είναι αρκετά μεγάλη.

Τέλος, η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών, είναι τεχνική αέριας φάσης και χρησιμοποιούνται αέρια υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή νανοδομών άνθρακα (νανοσωλήνες άνθρακα, φουλερένια). Ανάμεσα στις παραπάνω τεχνικές, η CVD είναι εξαιρετικά πιο ελκυστική αφού μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων μεγάλων ποσοτήτων. Η τεχνική αυτή είναι ιδανική για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα με συγκεκριμένη διάμετρο, μήκος και γραμμικότητα. Κατά την σύνθεση των νανοδομών με την CVD διαδικασία, είναι απαραίτητη η ύπαρξη αέριας πηγής άνθρακα. Τέτοιες αέριες πηγές είναι το μεθάνιο, το ακετυλένιο και το μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά πολλές φορές χρησιμοποιούνται και υγροί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και συσσωματώματα άνθρακα που προέρχονται από στερεό άνθρακα. Η ενεργοποίηση των πηγών αυτών γίνεται κυρίως, είτε θερμικά (θερμική χημική εναπόθεση ατμών), είτε με την χρήση

πλάσματος (ενισχυμένη με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών). Η όλη τεχνική μπορεί να περιγραφεί σε δυο στάδια: στη διαδικασία παρασκευής του καταλυτικού υποστρώματος και στην διαδικασία της σύνθεσης των νανοδομών άνθρακα (Σχήμα 10). Γενικά, η τεχνική αυτή παράγει καθαρές νανοδομές, με μικρά ποσοστά προσμείξεων άμορφου άνθρακα και καταλύτη. Η επιλογή του καταλύτη είναι σημαντική για την παρασκευή των επιθυμητών κάθε φορά νανοδομών. Για παράδειγμα, τα μέταλλα μετάπτωσης όπως το νικέλιο, ο σίδηρος ή το κοβάλτιο συνήθως χρησιμοποιούνται για την σύνθεση μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα. Σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του καταλύτη. Με μεγάλα σωματίδια συνήθως ευνοείται η σύνθεση MWNTs ενώ αν είναι εξαιρετικά μεγάλα συνήθως παράγονται ανθρακικές ίνες.

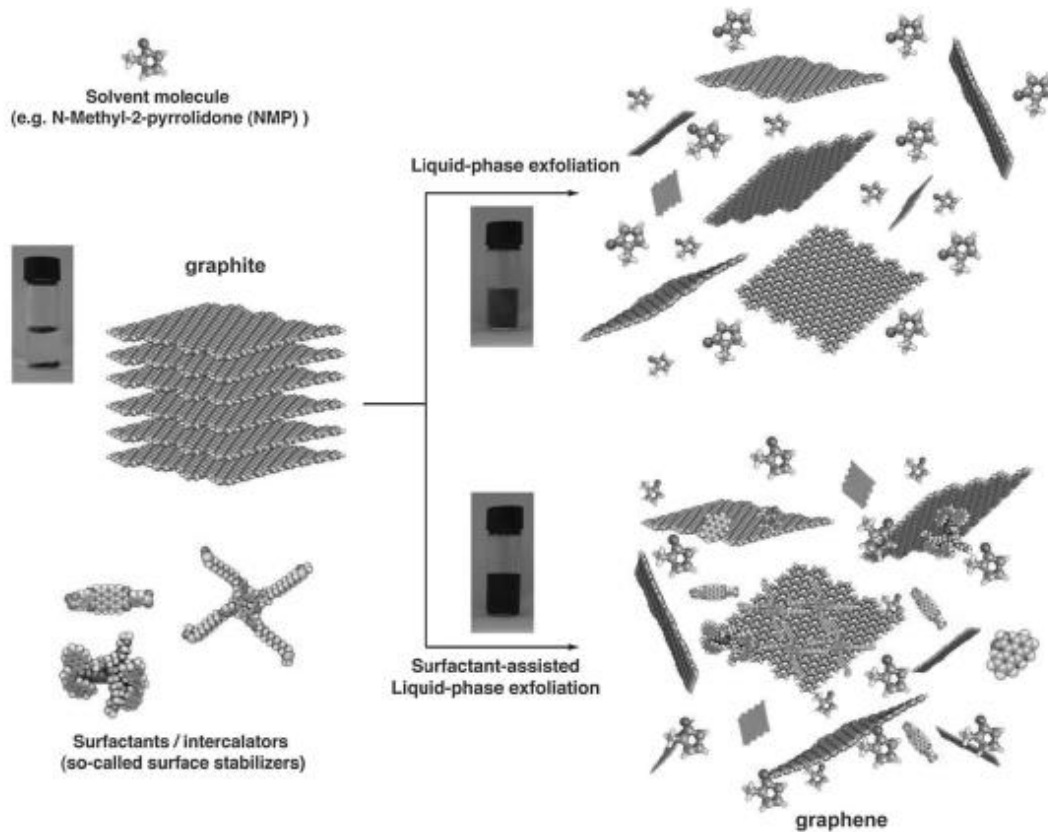


Σχήμα 10. Σχηματική περιγραφή της θερμική χημικής εναπόθεσης ατμών (Thermal CVD).

Τέλος, με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών που χρησιμοποιεί υψηλής πίεσης μονοξείδιο του άνθρακα (high-pressure carbon monoxide – HiPCo)³¹, παράγονται μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα, μεγάλης ποσότητας και υψηλής καθαρότητας σε μεγάλες ποσότητες.

Η παραγωγή του γραφενίου διαφέρει από αυτή των υπολοίπων νανοδομών του άνθρακα καθώς πέρα από τις CVD μεθόδους^{32,33} και μηχανικές μεθόδους^{34,35} μπορεί να παραχθεί από την αποφλοιώση του γραφίτη σε διάλυμα σε μεγάλη κλίμακα και με υψηλή ποιότητα, μιας και η πρώτη ύλη είναι ο γραφίτης, δηλαδή

σχεδόν τέλεια φύλλα γραφενίου. Οι δυο κύριες κατηγορίες υγρής αποφλοιώσης του γραφίτη περιλαμβάνουν την κατεργασία μιγμάτων γραφίτη είτε σε οργανικούς διαλύτες είτε παρουσία επιφανειοδραστικών ενώσεων υπό την επίδραση υπερήχων όπως φαίνεται και στο Σχήμα 11.³⁶ Σε κάθε περίπτωση προκύπτουν αιωρήματα που αποτελούνται από γραφένιο και σωματίδια γραφίτη που δεν έχουν αποφλοιωθεί. Συνήθως με απλή φυγοκέντρηση είναι δυνατός ο διαχωρισμός του γραφενίου (1-10 φύλλα γραφενίου) από τον γραφίτη.



Σχήμα 11. Σχηματική αναπαράσταση των δυο βασικών μεθόδων υγρής αποφλοιώσης του γραφίτη προς γραφένιο με τη χρήση (συνήθως) υπερήχων. Στην επάνω πορεία ο γραφίτης αναμιγνύεται με κατάλληλο διαλύτη και στην κάτω πορεία ο γραφίτης αναμιγνύεται με επιφανειοδραστικές ενώσεις.

Πειραματικές Τεχνικές

Σε αυτό το τμήμα περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των ιδιοτήτων των νανοδομών άνθρακα που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα Διατριβή.

➤ **Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού – Εγγύς Υπέρυθρου (UV-Vis-NIR)**

Στην φασματοσκοπία UV-Vis-NIR χρησιμοποιείται ακτινοβολία στις συχνότητες του ορατού φωτός, που γειτονεύει με την περιοχή του υπεριώδους και του εγγύς υπέρυθρου, όπου τα μόρια λόγω της απορρόφησης ενέργειας μεταβαίνουν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις – μεταβάσεις που καταγράφονται στο αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης αποτελεί μια από τις χρησιμότερες αναλυτικές τεχνικές της χημείας. Πληθώρα οργανικών ενώσεων απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και με την χρήση κατάλληλου οργάνου και τεχνικής, γίνεται δυνατή η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του εκάστοτε οργανικού μορίου σε ένα δείγμα.

Το τμήμα του υλικού που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καλείται χρωμοφόρο και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορροφήσεως του σε ένα φάσμα απορρόφησης είναι ενδεικτική για την ύπαρξη των ομάδων αυτών στο υλικό. Η φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με συσχέτιση του ποσοστού απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για αυτή την απορρόφηση. Αναλυτικότερα, όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει την ουσία που απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω της απορροφήσεως. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με τον νόμο των Lambert-Beer και έχει την μορφή:

$$A = \epsilon b C$$

όπου A είναι η απορρόφηση, ϵ είναι η μοριακή απορροφητικότητα, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$), b είναι το μήκος διαδρομής της δέσμης στο διάλυμα (συνήθως η κυψελίδα που χρησιμοποιείται έχει μήκος 1cm) και C είναι

η συγκέντρωση στο διάλυμα της ουσίας που απορροφά (mol/L).³⁷ Οι σχέσεις αυτές μπορούν να εφαρμοστούν και για τις ναοδομές του άνθρακα (φουλερένιο, γραφένιο, ναοκέρατα, ναοσωλήνες

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis καταγράφηκαν με την βοήθεια ενός φασματοφωτομέτρου Perkin-Elmer (Lambda 19) σε κυψελίδες κατασκευασμένες από quartz.

➤ Δονητική Φασματοσκοπία Υπερύθρου

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

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Ουσιαστικά, η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στο ότι τα μόρια έχουν συγκεκριμένες συχνότητες στις οποίες μπορούν να περιστραφούν ή να δονηθούν και αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα (κβαντισμένα) επίπεδα ενέργειας. Οι συχνότητες αυτές συσχετίζονται με το είδος του δεσμού μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο. Ακόμη, σε πιο περίπλοκα μόρια, με περισσότερους δεσμούς, ο συνδυασμός των δονήσεών τους, οδηγεί σε χαρακτηριστικές συχνότητες απορρόφησης, συσχετίζοντας τις απορροφήσεις αυτές με χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες. Έτσι, ένα φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην ταυτοποίηση και στον χαρακτηρισμό χημικών ενώσεων.^{2,37}

Η μελέτη των ναοδομών του άνθρακα συνήθως δίνει φάσματα συνεχούς απορρόφησης λόγω της συζυγίας του ανθρακικού σκελετού. Όταν όμως το πλέγμα είναι διαταραγμένο, συνήθως οξειδωμένο, τότε μπορούμε να παρατηρήσουμε χαρακτηριστικές δονήσεις των οξυγονούχων ή άλλων μονάδων. Σε κάθε περίπτωση η δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου αποτελεί διαγνωστικό εργαλείο για τη χημική σύσταση των ναοϋλικών με βάση τον άνθρακα.

Στην παρούσα εργασία τα φάσματα υπερύθρου (Mid-IR) στην περιοχή 550–4000 cm^{-1} καταγράφηκαν με τη βοήθεια ενός φασματογράφου FTIR (Equinox 55 της Bruker Optics) εφοδιασμένο με διαμάντι μονής διάθλασης ATR (Dura-Samp1IR II by SensIR Technologies) και εμφανίζονται ως φάσματα απορρόφησης.

➤ Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιείται για την μελέτη των δονητικών και περιστροφικών κινήσεων χαμηλής συχνότητας των μορίων. Βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση (γνωστή ως Raman σκέδαση) μονοχρωματικού φωτός, συνήθως από ένα laser στην περιοχή συχνότητας του ορατού, εγγύς υπερύθρου ή εγγύς υπεριώδους. Η laser ακτινοβολία αλληλεπιδρά με το ηλεκτρονικό νέφος των δεσμών του μορίου με αποτέλεσμα την μεταβολή της ενέργειας των φωτονίων του laser. Η μεταβολή αυτή δίνει τις πληροφορίες για τον τρόπο δόνησης των ατόμων που απαρτίζουν το σύστημα που μελετάται.

Σε ένα τυπικό πείραμα Raman, το δείγμα φωτοβολείται με δέσμη laser. Το φως από το φωτοβολημένο σημείο συλλέγεται με τη βοήθεια φακού και στέλνεται στον μονοχρωμάτορα. Οι συχνότητες κοντά στην συχνότητα του laser, λόγω των ελαστικών σκεδάσεων Rayleigh, φιλτράρονται και εξαιρούνται ενώ οι υπόλοιπες διαχέονται στον ανιχνευτή. Το φαινόμενο της Raman σκέδασης παρατηρείται όταν η δέσμη laser επιδρά πάνω στο μόριο και αλληλεπιδρά με το νέφος ηλεκτρονίων των δεσμών του μορίου. Τα φωτόνια, διεγείρουν αυτή την περιοχή από την βασική ενεργειακή κατάσταση οδηγώντας την σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η αποδιέγερσή της στην δονητικά διεγερμένη κατάσταση, δίνει τις γνωστές Stokes Raman σκεδάσεις από τις οποίες αντλούνται οι πληροφορίες για το είδος των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων στο μόριο που μελετάται.

Στο γραφένιο παρατηρούμε δυο χαρακτηριστικές ταινίες, την ταινία G στους 1600 cm^{-1} που συνδέεται με το γραφιτικό πλέγμα και την ταινία 2D στους 2700 cm^{-1} που συνδέεται με το πάχος των φύλλων γραφενίου. Ωστόσο μπορεί να παρατηρηθεί και μια επιπλέον ταινία, η ταινία D στους 1300 cm^{-1} που οφείλεται στην εισαγωγή ατελειών, sp^3 ανθράκων, στο πλέγμα και είναι διαγνωστικό εργαλείο για την ποιότητα των φύλλων του γραφενίου αλλά και για την διαπίστωση της επιτυχίας αντιδράσεων ομοιοπολικής προσθήκης πάνω στο πλέγμα.

Ανάλογα, τα CNHs παρουσιάζουν δύο βασικές ταινίες Raman, οι οποίες εμφανίζουν μέγιστο στα 1272 cm^{-1} και 1598 cm^{-1} και ονομάζονται D και G ταινίες,

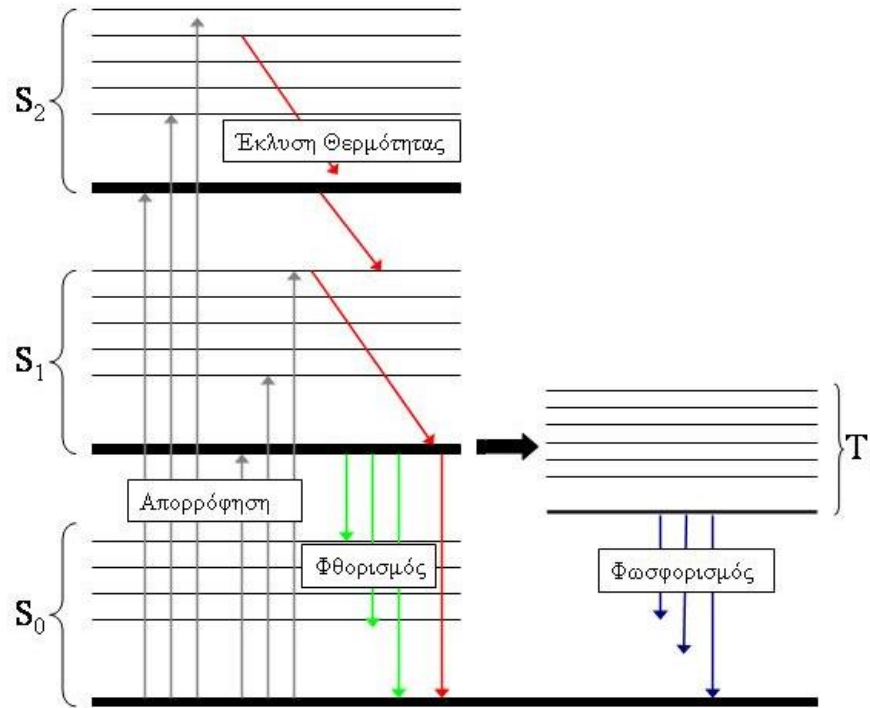
αντίστοιχα. Οι παραπάνω δονήσεις αντιστοιχούν σε δονήσεις άνθρακα διαφορετικού υβριδισμού. Συγκεκριμένα, η D ταινία οφείλεται σε άνθρακες με υβριδισμό sp^3 (άνθρακες με τους οποίους ενώνονται μεταξύ τους κάθε CNH σχηματίζοντας την δευτεροταγή δομή ντάλιας) και η G σε αυτούς με υβριδισμό sp^2 που σχηματίζουν το γραφитικό πλέγμα.

Στις νανοδομές του άνθρακα, όπως θα δούμε στα Κεφάλαια 1-3 και 5, η G ταινία εμφανίζει ευαισθησία σε φαινόμενα μεταφοράς φορτίου και αποτελεί μια ακόμα τεχνική έμμεσης επιβεβαίωσης των μηχανισμών αυτών.

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε γεωμετρία οπισθοσκέδασης χρησιμοποιώντας ένα RENISHAW inViaRaman φασματοόμετρο εφοδιασμένο με ανιχνευτή τεχνολογίας CCD, ψυχόμενο με στοιχείο Peltier και μικροσκόπιο Leica. Οπτικό φράγμα 2400 γραμμών ανά mm χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μετρήσεις δίνοντας διακριτική ικανότητα φάσματος έως 1 cm^{-1} . Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε Ar^+ laser (514 nm με λιγότερο από 0.5 mW ισχύ). Οι μετρήσεις λαμβάνονταν κάθε 180 sec με μεταβαλλόμενο αριθμό επαναλήψεων για βελτίωση της στατιστικής. Η δέσμη του laser ήταν στοχευμένη στην επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια ενός αντικειμενικού φακού μεγέθυνσης x50. Ο λόγος I_D/I_G υπολογίστηκε βασιζόμενοι στις εντάσεις των κορυφών μετά από τις τυχόν διορθώσεις στις γραμμές βάσεις. Όλα τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με τα λογισμικά προγράμματα RenishawWire και Origin. Τα υπό εξέταση δείγματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης αιωρήματος επάνω σε επιφάνεια υποστρώματος από γυαλί. Αιώρημα του υβριδικού υλικού σε κατάλληλο διαλύτη προστίθεται στάγδην στην επιφάνεια του γυαλιού (θερμό γυαλί) και σχηματίζεται λεπτό υμένιο το οποίο ξηραίνεται σε φούρνο για να απομακρυνθούν υπολείμματα του διαλύτη. Λαμβάνεται σειρά φασμάτων από διάφορα σημεία του υμενίου.

➤ Φασματοσκοπία Φθορισμού

Όπως είναι γνωστό, η ενέργεια που προσλαμβάνεται κατά τη φωτοδιέγερση ενός μορίου με απορρόφηση ενός φωτονίου δεν διατηρείται στο διεγερμένο μόριο αλλά αποβάλλεται με διάφορους τρόπους συνήθως υπό μορφή θερμότητας, αλλά και με εκπομπή δευτερεύουσας ακτινοβολία, η οποία χαρακτηρίζεται με τον γενικό όρο φωταύγεια. Ειδικότερα, η φωταύγεια χαρακτηρίζεται ως φθορισμός εάν η εκπομπή γίνεται σε χρόνο 10^{-9} - 10^{-6} sec μετά την διέγερση και ως φωσφορισμός όταν μεσολαβεί καθυστέρηση 10^{-4} - 10^1 sec πριν από την εκπομπή (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Ενεργειακές στάθμες και μεταπτώσεις μορίου φθορίζουσας ένωσης. S_0 , S_1 , S_2 : Θεμελιώδης, πρώτη και δεύτερη διεγερμένη ηλεκτρονιακή απλή κατάσταση. T_1 : Πρώτη τριπλή διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. \rightarrow διέγερση που οφείλεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας, \rightarrow μετάπτωση λόγω δονητικής επαναφοράς και εσωτερικής μετατροπής που συνεπάγεται έκλυση θερμότητας, \rightarrow εκπομπή φθορισμού, \rightarrow εκπομπή φωσφορισμού και \rightarrow διασυστημική διασταύρωση.

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

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

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

Στην παρούσα εργασία τα φάσματα φθορισμού καταγράφηκαν με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου Fluorolog-3 Jobin Yvon-Spex (model GL3-21).

➤ Χρονοαναλυτική Φασματοσκοπία Φθορισμού (Time – resolved Fluorescence Spectroscopy)

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

Σε ένα τυπικό πείραμα, παλμικό (μεταβαλλόμενη συχνότητα) laser διεγείρει το μελετούμενο υλικό και στην συνέχεια καταγράφεται ο φθορισμός σε σχέση με τον χρόνο. Η ισχύς του παλμού είναι διαφορετική (υψηλότερη) από την συχνότητα αποδιέγερσης. Όταν το δείγμα διεγείρεται με αυτόν τον τρόπο, η εκπομπή

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

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

Το φαινόμενο απόσβεσης φθορισμού, μπορεί να μελετηθεί με μετρήσεις χρονο-ανάλυσης, γιατί γίνεται δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ στατικής και δυναμικής απόσβεσης. Αναλυτικότερα, ο σχηματισμός συμπλόκων στην βασική κατάσταση δεν επηρεάζει τον χρόνο ζωής του φθορισμού των ελεύθερων μορίων γιατί μόνο τα μη αποσβενώμενα μόρια παρατηρούνται σε ένα τέτοιο πείραμα φθορισμομετρίας. Αντίθετα, το φαινόμενο της δυναμικής απόσβεσης είναι χρονο – εξαρτώμενη διαδικασία και αναφέρεται σε όλο τον πληθυσμό των μορίων που βρίσκονται στην διεγερμένη κατάσταση, μειώνοντας τον χρόνο αποδιέγερσης των συγκεκριμένων μορίων. Ακόμη, με τέτοιου είδους πειράματα, γίνεται ευκολότερη η μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας από ένα υλικό δότη σε ένα υλικό δέκτη. Για παράδειγμα, η παρατήρηση της απόσβεσης φθορισμού σε ένα υβριδικό υλικό που περιέχει μόρια δότες ενέργειας (ή/και ηλεκτρονίων) και δέκτες ενέργειας (ή/και ηλεκτρονίων), εντοπίζεται από πειράματα κλασικής φασματοσκοπίας φθορισμού, αλλά δεν μπορεί να δώσει περισσότερες πληροφορίες. Η απόσβεση φθορισμού από τον δέκτη μπορεί να οφείλεται στην 100% απόσβεση ενός ποσοστού από τα διεγερμένα μόρια του δότη, να είναι ένα ποσοστό των συνολικών μορίων του δότη, ή ακόμα και συνδυασμός των παραπάνω. Με την χρονικά εξαρτώμενη μελέτη του φθορισμού, οι παραπάνω καταστάσεις απόσβεσης φθορισμού έχουν διαφορετικό χρόνο ζωής και μπορούν να προσδιοριστούν.

Τα πειράματα χρονοαναλυτικής φασματοσκοπίας φθορισμού πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο υπολογισμού απλών φωτονίων μέσω συσχέτισης χρόνου (Time – Correlated Single Photon Counting – TCSPC) από φασματοφωτόμετρο NanoLog (Horiba Jobin Yvon), χρησιμοποιώντας μία δίοδο λέιζερ ως πηγή διέγερσης (NanoLED, 376 ή 440 nm, εύρος παλμού 100 ps) και ανιχνευτή UVTBX-PMT series (250-850 nm) από την Horiba Jobin Yvon. Οι χρόνοι ζωής φωτονίων υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος DAS6 Fluorescence-Decay Analysis Software.

➤ **Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ασταθούς Ενδιαμέσου (Transient Absorption Spectroscopy)**

Η τεχνική της φασματοσκοπίας απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου (transient absorption spectroscopy) αποτελεί επέκταση της κλασικής φασματοσκοπίας απορρόφησης. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την φωτοδιέγερση της χρωμοφόρου ένωσης -που δρα ως δότης ενέργειας ή/και ηλεκτρονίων- την καταγραφή του φάσματος απορρόφησης των διεγερμένων καταστάσεων αλλά και την μελέτη ενεργειακών μεταβάσεων (π.χ. από την απλή διεγερμένη κατάσταση στην τριπλή κατάσταση κλπ). Σε συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίου, αυτή η τεχνική επιτρέπει απευθείας μελέτη των ασταθών ενδιάμεσων που προκύπτουν κατόπιν της φωτοδιέγερσης του δότη. Τέτοια ασταθή ενδιάμεσα απαρτίζουν την κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων (charge separated state) όπου εντοπίζεται η μεταφορά φορτίου προς τον δέκτη. Η μέθοδος αυτή συνεισφέρει στην αποσαφήνιση του ακριβούς μηχανισμού της διεργασίας. Τα φαινόμενα αυτά λαμβάνουν χώρα σε ταχύτατους χρόνους, στην κλίμακα των πικο- ή ακόμα και φεμπτο-δευτερολέπτων.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή για τις μελέτες φασματοσκοπίας απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου (transient absorption spectroscopy) χρησιμοποιήθηκαν laser με παλμό της τάξης των φεμπτο- και νανο-δευτερολέπτων. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με την διέγερση του υλικού από πηγή OpoletteHE 355 LD με υψηλής ενέργειας Nd:YAG λέιζερ με την δεύτερη και τρίτη αρμονική OPO (410-2200nm, ρυθμός επανάληψης παλμού 20Hz, πλάτος παλμού 7ns) με ένταση 1.0-3 mJ ανά παλμό. Οι μετρήσεις παροδικής απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Proteus UV-Vis-NIR (UltrafastSystems, Sarasota, FL) με οπτική ίνα που μεταφέρει λευκό φως και ανιχνευτή φωτοδιόδου πυριτίου που καλύπτει την περιοχή 200-1000nm είτε InGaAs ανιχνευτή φωτοδιόδου για την περιοχή 900-1600nm. Η διέλευση φωτός από την έξοδο των φωτοδιόδων ψηφιοποιήθηκε μέσω ενός παλμογράφου Tektronix. Το φάσμα των παροδικών απορροφήσεων αναλύθηκε από το λογισμικό SurfaceExplorer της UltrafastSystems.

➤ **Ηλεκτροχημεία**

Η ηλεκτροχημεία είναι ο κλάδος της επιστήμης που επιτρέπει την αμφίδρομη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται μέσω ροής ιοντικού ρεύματος, σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, μεταξύ δυο ηλεκτροδίων (άνοδος-κάθοδος) συνδεδεμένων μεταξύ τους με ένα εξωτερικό

κύκλωμα που παρέχει είτε ηλεκτρικό φορτίο, είτε διαφορά δυναμικού. Όπως ακριβώς οι μπαταρίες και τα κελιά καύσιμου μετατρέπουν την ενέργεια από τις χημικές αντιδράσεις σε ηλεκτρική ενέργεια, έτσι και στην ηλεκτροχημεία, η αντίστροφη διεργασία χρησιμοποιείται ώστε με την χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας να λάβει χώρα μια χημική αντίδραση.

Η ηλεκτροχημεία μελετά την μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διαλύματος. Στην κάθοδο, ηλεκτρόνια, από το ηλεκτρόδιο, αντιδρούν στη διεπιφάνεια με ιόντα ή μόρια και παράγουν ανηγμένα μόρια ή ιόντα. Στην άνοδο, μόρια ή ιόντα από το διάλυμα, αντιδρούν στην διεπιφάνεια προς παραγωγή οξειδωμένων μορίων και ηλεκτρονίων. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο και μετρώνται ως ηλεκτρικό ρεύμα. Στο διάλυμα το ρεύμα κινείται μέσω των ιόντων του ηλεκτρολύτη, και τα θετικά ιόντα κατευθύνονται στην κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα προς την άνοδο.³⁸

Η πιο κοινή ηλεκτροχημική τεχνική είναι αυτή της κυκλικής βολταμμετρίας η οποία ασχολείται με τις μεταβολές τάσης-έντασης ρεύματος μεταξύ ενός ηλεκτροδίου εργασίας και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς.³⁹ Τα συμβατικά ηλεκτροχημικά κελιά αποτελούνται από τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο το οποίο χρησιμοποιείται για να κλείσει το κύκλωμα (counter electrode). Τα ηλεκτρόδια αναφοράς πρέπει, κυρίως, να διατηρούν ένα σταθερό δυναμικό ώστε οποιαδήποτε αλλαγή στο ηλεκτροχημικό κελί να μπορεί να αποδοθεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας και συνεπώς στο προς ανάλυση δείγμα.

Επίσης σημαντική είναι η τεχνική της διαφορικής παλμικής βολταμμετρίας (Differential pulse voltammetry - DPV) κατά την οποία εξουδετερώνεται η επίδραση του φαινομένου υπερφόρτωσης του ηλεκτροδίου με ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μόνο οι διαδικασίες που οφείλονται στην οξειδοαναγωγή του μελετούμενου υλικού, και παράλληλα να ενισχύεται το σήμα που καταγράφεται στο βολταμογράφημα.

Οι ηλεκτροχημικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε κελί τριών ηλεκτροδίων με ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα και σύρματα πλατίνας ως ηλεκτρόδιο αντισταθμιστικό και ψευδοαναφοράς. Στο Κεφάλαιο 2 χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα TBAPF₆ (98%) (ανακρυσταλλωμένο τρεις φορές από ακετόνη και ξηραμένο στους at 100°C) σε βενζονιτρίλιο, διχλωρομεθάνιο ή μίγμα ο-

DCB/ακετονιτριλίου. Στο Κεφάλαιο 2 χρησιμοποιήθηκε επίσης ως ηλεκτρολύτης 0.1M KOH. Οι καμπύλες καταγράφηκαν με τη βοήθεια ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη EG&G Princeton Applied Research (Model 2273A) και συνδεδεμένο με υπολογιστή που φέρει το λογισμικό PowerSuite.

➤ **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy-TEM)**

Η ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (ή διερχόμενη δέσμης) είναι μια πολύ σημαντική τεχνική, που εφαρμόζεται για την παρατήρηση υλικών σε επίπεδο ατόμων. Συγκεκριμένα, είναι μία τεχνική μικροσκοπίας στην οποία αντί για φως, όπως συμβαίνει στα οπτικά μικροσκόπια, χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων.⁴⁰ Η δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει σε δείγμα, το οποίο είναι πολύ λεπτό, πάχους της τάξης του 1 μm, διέρχεται από αυτό και στη συνέχεια δημιουργεί δευτερογενή ηλεκτρόνια εκ περιθλάσεως και συμβολής. Αυτά εστιάζονται σε φθορίζουσα οθόνη και μετά σε φωτογραφικό φιλμ ή εκτυπωτή. Η εξαιρετική διακριτική ικανότητα του TEM οφείλεται κυρίως σε περίθλαση ακτίνων σε ευρεία γωνία. Η συγκεκριμένη τεχνική μικροσκοπίας πλεονεκτεί έναντι όλων των υπολοίπων εξαιτίας του γεγονότος ότι μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα πολύ μεγάλης διακριτικής ικανότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, με κατάλληλες διατάξεις, και συνθήκες η διακριτική ικανότητα της τεχνικής μπορεί να φτάσει μέχρι επίπεδο ατόμου. Η μέγιστη διακριτική ικανότητα του TEM είναι περίπου 1.5 Å.

Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι υλικά με διαφορετική ηλεκτρονική πυκνότητα ή με διαφορετικό πάχος θα σκεδάζουν τη δέσμη ηλεκτρονίων σε διαφορετικό ποσοστό και αυτό θα οδηγεί στη δημιουργία ενός είδωλου με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα έχει ένα υλικό ή όσο πιο παχύ είναι τόσο πιο σκοτεινό θα είναι το είδωλό του στην επιφάνεια καταγραφής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια οδηγούν σε πολύ σκοτεινές περιοχές, ενώ οι ενώσεις με υδρογόνο και άνθρακα είναι υλικά τα οποία σκεδάζουν ελάχιστα. Ακόμη, όσο πιο παχύ είναι ένα υλικό, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό, τόσο πιο σκοτεινό θα είναι το είδωλο του υλικού στην εικόνα που καταγράφεται.

Γενικά η τεχνική TEM έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για τη μελέτη πολλών συστημάτων εξαιτίας της μοναδικής διακριτικής ικανότητας που μπορεί να πετύχει. Ιδιαίτερα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας η προσφορά της τεχνικής αυτής είναι

σημαντικότερη καθώς δίνει τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο παραπάνω χαρακτηρισμός τα υλικά τα οποία πρόκειται να μελετηθούν, συνήθως εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες οι οποίες σκεδάζουν ελάχιστα τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση γίνεται χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα των υλικών που μελετώνται και οδηγεί στην ομοιογενή διασπορά των νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στο μικροσκόπιο και καταγράφεται, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω, η μορφολογία των νανοσωματιδίων.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών έγινε με εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης HR-TEM 002B Topcon με τάση ρεύματος επιτάχυνσης 120kV ή με μικροσκόπιο JEM-2100F (JEOL) με ενέργεια δέσμης 60 ή 80keV.

➤ **Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis/TGA)**

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) είναι μία τεχνική της θερμικής ανάλυσης στην οποία η μεταβολή του βάρους του δείγματος καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η καταγραφή αυτή μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη θερμική σταθερότητα του υλικού που μελετάται, με την αναλογία ανάμεσα στα υλικά που αποικοδομούνται σε δεδομένη θερμοκρασία και σε αυτά που παραμένουν σταθερά καθώς και σχετικά με τη φύση του υλικού εφόσον χρησιμοποιηθούν κατάλληλες διατάξεις. Αν και η τεχνική είναι εκ φύσεως καταστροφική για το δείγμα, εν τούτοις είναι αρκετά διαδεδομένη σε πολλά πεδία της επιστήμης υλικών καθώς χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εξαγωγή ποιοτικών, αλλά κυρίως ποσοτικών συμπερασμάτων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών.

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής TGA είναι η πολύ μικρή ποσότητα υλικού που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία μέτρηση, συνήθως ελάχιστα mg ή και λιγότερο. Στα θετικά της τεχνικής επίσης συγκαταλέγεται και ο πολύ καλός έλεγχος ο οποίος μπορεί να υπάρξει πλέον σε όλες τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται κατά την αποικοδόμηση του δείγματος.

Στον αντίποδα των παραπάνω είναι η ευαισθησία της τεχνικής στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα δείγματα έχουν κάποιο όγκο, το δείγμα δεν έχει σε όλες τις περιοχές του την ίδια θερμοκρασία, η οποία άλλωστε αυξάνεται διαρκώς. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα δείγματα από το ίδιο υλικό, τα οποία έχουν για παράδειγμα διαφορετική κοκκομετρία, να δίνουν

διαφορετικά θερμογραφήματα. Ένα ακόμη μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι οι μετρήσεις, όπως είναι φυσικό, επηρεάζονται σημαντικά από τις συνθήκες αποικοδόμησης του δείγματος (ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ρυθμός ροής των αερίων, γεωμετρικά χαρακτηριστικά του φούρνου και άλλα). Αν και η ανάπτυξη της τεχνολογίας επιτρέπει πλέον τον πολύ καλό έλεγχο όλων των παραπάνω παραμέτρων, εν τούτοις θα πρέπει να δίνεται πολύ μεγάλη προσοχή τόσο στην επανάληψη κάποιων πειραμάτων όσο και στη σύγκριση αποτελεσμάτων από διαφορετικά όργανα.

Τα θερμογραφήματα τα οποία προκύπτουν από τα πειράματα TGA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή τόσο ποιοτικών όσο και ποσοτικών πληροφοριών για ένα σύστημα. Οι ποιοτικές πληροφορίες μπορούν να προέλθουν από τη μελέτη, με άλλες συμπληρωματικές τεχνικές, των πτητικών ουσιών που παράγονται κατά την αποικοδόμηση του υλικού. Επίσης, είναι μερικές φορές εφικτός ο εμπειρικός προσδιορισμός κάποιων ουσιών μέσω του προσδιορισμού της θερμοκρασίας που αυτές αποικοδομούνται. Εν τούτοις, η πληροφορία αυτή δεν είναι πάντα επαρκής καθώς η γεωμετρία του υλικού και οι συνθήκες του πειράματος μπορούν να επηρεάσουν πολύ την τιμή της θερμοκρασίας αυτής. Μία από τις σημαντικότερες χρήσεις της τεχνικής TGA είναι στον ποσοτικό προσδιορισμό των υβριδικών υλικών. Όπως είναι γνωστό οι περισσότερες οργανικές ενώσεις αποικοδομούνται κάτω από αδρανείς συνθήκες σε θερμοκρασίες μικρότερες από 450-500° C. Αντίθετα, είναι επίσης γνωστό ότι τα μέταλλα, τα ορυκτά και άλλα ανόργανα υλικά είναι σταθερά και πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες. Έτσι λοιπόν, η τεχνική TGA χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη οργανικών – ανόργανων υβριδικών υλικών, στα οποία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός τόσο του οργανικού όσο και του ανόργανου μέρους.

Στην περίπτωση των υβριδικών νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα, η τεχνική αυτή έχει βρει μεγάλη εφαρμογή, επιτρέποντας τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανικών ομάδων που βρίσκονται προσδεσμεμένες στο ανθρακικό πλέγμα. Η νανοδομή του άνθρακα αποτελεί το θερμικά σταθερότερο υλικό του υβριδικού συστήματος και αρχίζει να αποικοδομείται μετά τους 550-600 °C (λόγω των πλεγματικών ατελειών -sp³ άτομα άνθρακα-). Σε αντίθεση, τα μη τροποποιημένα νανοδομημένα υλικά του άνθρακα παραμένουν σταθερά σε θερμοκρασίες μέχρι και 800-900 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα (N₂, Ar). Η θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το όργανο TGA Q500 V20.2 Build 27 της

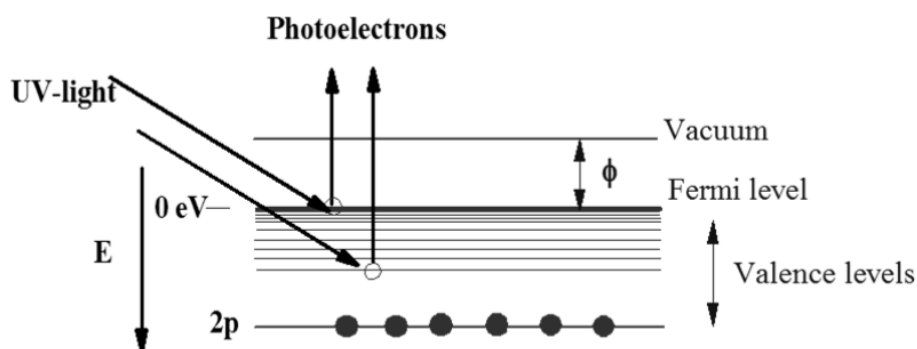
εταιρίας TA, σε εσωτερική ατμόσφαιρα αζώτου. Κατά την διαδικασία αυτή, 1 mg του υλικού τοποθετείται σε ειδικό προζυγισμένο δοχείο από πλατίνα, το οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται στο φούρνο του οργάνου όπου η θερμοκρασία σταθεροποιείται στους 40 °C. Στη συνέχεια εφαρμόζεται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 900 °C, με ρυθμό 10 °C/min ενώ συγχρόνως καταγράφεται η απώλεια βάρους του δείγματος.

➤ **Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy/UPS)**

Με την φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία υπεριώδους (UPS) λαμβάνουμε πληροφορίες για την μετάβαση των ηλεκτρονίων από τα τροχιακά HOMO (Πληρωμένα Τροχιακά Υψηλότατης Ενέργειας) στο κενό, δηλαδή την ενέργεια ιονισμού ή αλλιώς την ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων (Binding Energy) στα δεσμικά τροχιακά ή δεσμικό ηλεκτρονικό νέφος. Η επιφάνεια του υλικού/ένωσης ακτινοβολείται με ισχυρή πηγή ακτινοβολίας UV, υπό υψηλό κενό, και τα ηλεκτρόνια ιονίζονται λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Κατά την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων καταγράφεται ένα φάσμα εκπομπής φωτονίων. Όταν έχουμε οργανικά μόρια το φάσμα εκπομπής αντιστοιχεί στην ενέργεια των HOMO τροχιακών, από όπου προκύπτει η ενέργεια δέσμευσης (Binding Energy) του ηλεκτρονίου. Η εφαρμογή της μεθόδου σε υλικά όπως το γραφένιο, οι νανοσωλήνες, τα νανοκέρατα κλπ δίνει επίσης πληροφορίες για την ενέργεια της στιβάδας σθένους (Valence Band), και μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια που απαιτείται για να ιονιστεί ένα ηλεκτρόνιο. Η γνώση αυτών των μεγεθών είναι αναγκαία για την κατανόηση και αξιοποίηση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων τους σε εφαρμογές. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12, το δείγμα ακτινοβολείται και υπό την επίδραση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στο δεσμικό ηλεκτρονικό νέφος μεταβαίνει στο κενό. Κατόπιν το φωτοηλεκτρόνιο αυτό αποδιεγείρεται και εκπέμπει ακτινοβολία. Κατά την ακτινοβόληση ενός δείγματος καταγράφεται σήμα μόνο όταν η ενέργεια επιτρέπει τον ιονισμό ενός ηλεκτρονίου. Έτσι το φάσμα που λαμβάνουμε εμφανίζει ένταση (εκπομπή) όταν η ακτινοβολία διέγερσης έχει ενέργεια \geq ενέργειας ιονισμού. Από την ενέργεια ιονισμού μπορούμε επίσης να εντοπίσουμε φαινόμενα μεταφοράς φορτίου. Για παράδειγμα, αν παρατηρήσουμε αύξηση στην ενέργεια ιονισμού (ενέργεια φωτοηλεκτρονίων) τότε το υλικό εμφανίζει έλλειμμα ηλεκτρονίων (p-doping) και όμοια αν μειωθεί η ενέργεια ιονισμού τότε έχουμε εισαγωγή νέων

ηλεκτρονίων στο δεσμικό νέφος (n-doping). Η εμφάνιση «p-doping» φαινομένου σημαίνει ότι λόγω έλλειψης ηλεκτρονίων η ενέργεια των εσωτερικών ενεργειακών βαθμίδων απομακρύνεται από την ενέργεια Fermi και αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα από το κενό, άρα απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για τον ιονισμό. (Σχήμα 13). Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στο φαινόμενο “n-doping”.

Στην εργασία αυτή οι μελέτες UPS πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια φασματογράφου φωτοεκπομπής AC-2 της εταιρίας RIKEN KEIKI, υπό υψηλό κενό και μέγιστη ενέργεια υπεριώδους ακτινοβολίας 5.8eV.



Σχήμα 13. Ο ιονισμός ενός ηλεκτρονίου από το δεσμικό ηλεκτρονικό νέφος (valence levels) ενός υλικού και οι ηλεκτρονικές στάθμες της μετάβασης αυτής στο κενό.

➤ **Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αποτελεί την πιο αξιόπιστη και διαδεδομένη φασματοσκοπική τεχνική για τον προσδιορισμό της δομής των χημικών ενώσεων που συντίθενται στο εργαστήριο και την παρακολούθηση της συνθετικής πορείας που ακολουθείται για την παρασκευή μιας επιθυμητής ένωσης.

Η μέθοδος αυτή αξιοποιεί την ιδιότητα ορισμένων ισοτόπων να εμφανίζουν πυρηνικό σπιν. Οι λεγόμενοι μαγνητικοί πυρήνες των στοιχείων, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο. Ωστόσο παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (ενός μαγνήτη υψηλής συχνότητας) μπορούν τα σπιν να προσανατολιστούν με συγκεκριμένο τρόπο. Κατά την ακτινοβόληση των μαγνητικών πυρήνων με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και το αρχικό σπιν του πυρήνα (κατάσταση

χαμηλότερης ενέργειας) αντιστρέφεται (κατάσταση υψηλότερης ενέργειας) και συντονίζεται με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός. Τέτοιου τύπου μαγνητικοί πυρήνες απαντώνται σε όλα τα βασικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται οι διάφορες χημικές ενώσεις και συγκεκριμένα πυρήνες όπως οι ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F και ^{31}P .

Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα, όπου εντοπίζεται η απορρόφηση της ενέργειας από τους μαγνητικούς πυρήνες κατά το φαινόμενο NMR, σε συνάρτηση με ένα σημείο/ένωση αναφοράς (το τετραμεθυλοσιλάνιο, TMS). Η θέση που λαμβάνουν οι απορροφήσεις ενέργειας καλούνται χημικές μετατοπίσεις και εξαρτώνται με τη φύση του δεσμού που σχηματίζει το άτομο. Από ένα φάσμα ^1H και ένα φάσμα ^{13}C λαμβάνονται οι πρώτες πληροφορίες για τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων σε μια ένωση που αποτελείται από μια ανθρακική αλυσίδα (διακλαδισμένη ή μη). Σειρά θεωρητικών κανόνων (και εμπειρικών παρατηρήσεων) βοηθούν στην απόδοση των παρατηρούμενων απορροφήσεων σε συγκεκριμένους τύπους σύνδεσης μεταξύ των ατόμων άνθρακα, στην ύπαρξη διακλαδώσεων, πολλαπλών δεσμών, λειτουργικών ομάδων κλπ. συνεισφέροντας στην αποσαφήνιση της δομής. Πλάι στα πειράματα όπου μελετώνται ένας μαγνητικός πυρήνας κάθε φορά, υπάρχει η δυνατότητα για πιο πολύπλοκα πειράματα όπου συσχετίζονται οι απορροφήσεις όμοιων ή διαφορετικών μαγνητικών πυρήνων λαμβάνοντας έτσι διδιάστατα ομοιοπυρηνικά ή ετεροπυρηνικά φάσματα NMR. Τα φαινόμενα NMR είναι εξέχουσας σημασίας για την σύγχρονη οργανική χημεία, την βιοχημεία και την χημεία των υλικών καθώς εξελίσσεται διαρκώς και συμβάλλει τόσο στην αποσαφήνιση άγνωστων δομών φυσικών προϊόντων, όσο και στην ταυτοποίηση χημικών δομών που συντίθενται στο εργαστήριο ή την βιομηχανία.

Στην παρούσα διατριβή τα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR ελήφθησαν σε ένα όργανο της Varian με μαγνήτη συχνότητας 300MHz.

➤ **Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry)**

Η φασματομετρία μαζών αποτελεί μια τεχνική μέτρηση του μοριακού βάρους των υπό εξέταση χημικών ενώσεων. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος στηρίζεται στον βομβαρδισμό του δείγματος με μια δέσμη υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων που

εκτοπίζει ηλεκτρόνια από την στιβάδα σθένους των μορίων δημιουργώντας μια κατιονική ρίζα. Οι κατιονικές ρίζες συνήθως, λόγω της υψηλής ενέργειας της ακτινοβολίας, θραυσματοποιούνται και προκύπτουν μικρότερου μοριακού βάρους κατιονικές ρίζες και ουδέτερα φορτισμένα θραύσματα. Τα φορτισμένα θραύσματα μεταφέρονται προς τον ανιχνευτή υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου και κατανέμονται με βάση τον λόγο m/z (άξονας x), δηλαδή της μάζας προς το φορτίο τους (απόλυτη τιμή). Καθώς το φορτίο τους οφείλεται στην απώλεια ενός ηλεκτρονίου ισοδυναμεί με την μονάδα, επομένως το φάσμα αποτυπώνει μια κατανομή των μαζών (m) των θραυσμάτων.

Στην περίπτωση απλών μορίων η βασική κορυφή, δηλαδή η τιμή m/z με την μεγαλύτερη ένταση αποτελεί και την τιμή της μάζας τους και αποτελεί το λεγόμενο μοριακό ιόν. Όσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα των μορίων πολλαπλασιάζεται και η πολυπλοκότητα των φασμάτων, δηλαδή των πιθανών τρόπων θραυσματοποίησης, συνεπώς ενδέχεται η βασική κορυφή να μην αντιστοιχεί και στο μοριακό βάρος τους. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται χαμηλότερης ενέργειας πηγές ιονισμού ώστε να αυξάνεται η σταθερότητα του μοριακού ιόντος και να επιτρέπεται ο προσδιορισμός της μάζας του μορίου.

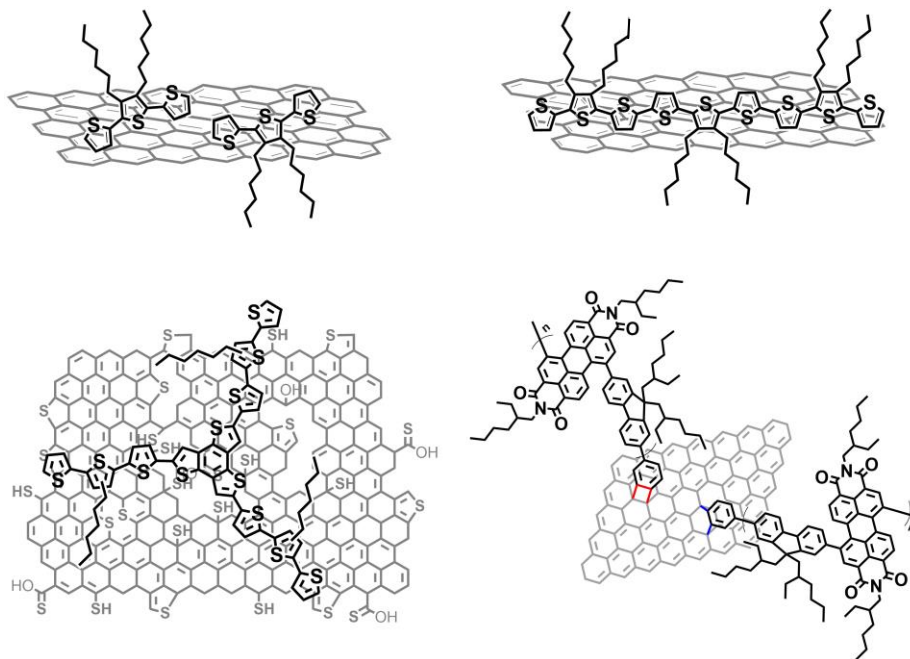
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Kinoshita K., CARBON: Electrochemical and physicochemical characteristics. Wiley & Sons. **1988**.
- (2) John McMurrey, “Οργανική Χημεία”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο **1998**.
- (3) Falcao, E.H.L.; Wudl, F. *J. Chem. Technol. Biotechnol* **2007**, 82, 524.
- (4) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666.
- (5) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, 102, 10451.
- (6) Katsnelson, M. I. *Mater. Today*, **2007**, 10, 20.
- (7) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, 438, 197.
- (8) Zhang, Y.; Tan, J. W.; Stormer, H. L.; Kim, P. *Nature* **2005**, 438, 201.
- (9) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Mater.* **2007**, 6, 183.
- (10) Ponomarenko, L. A.; Schedin, F.; Katsnelson, M. I.; Yang, R.; Hill, E. W.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Science* **2008**, 320, 356.
- (11) Watcharotone, S.; Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Piner, R.; Jung, I.; Dommett, H. B.; Evmenenko, G.; Wu, S.-E.; Chen, S.-F.; Liu, C.-P.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S.; *Nano Lett.* **2007**, 7, 1888.
- (12) Bunch, J. S.; van der Zande, A. M.; Verbridge, S. S.; Frank I. W.; Tanenbaum, D. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. *Science* **2007**, 315, 490.
- (13) Staley, N.; Wang, H.; Puls, C.; Forster, J.; Jackson, T. N.; McCarthy, K.; Clouser, B.; Liu, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 143518/1.
- (14) Kroto, H.W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.
- (15) Andreoni, W.; Gygi, F.; Parrinello, M. *Chem. Phys. Chem.* **1992**, 189, 241.
- (16) Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- (17) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603
- (18) Special Issue on Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 997.
- (19) Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853.
- (20) Bahr, J. L.; Tour, J. M. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1952.

-
- (21) Banerjee, S.; Kahn, M. G. C.; Wang, S. S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1898.
- (22) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Georgakilas, V.; Prato, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4000.
- (23) Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 812.
- (24) Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small* **2005**, *1*, 180.
- (25) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105.
- (26) Pagona, G.; Tagmatarchis, N. *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 1789.
- (27) Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 165.
- (28) Terranova, M.L.; Sessa, V.; Ross, M. *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 315.
- (29) Endo, M.; Hayashi, T.; Kim, Y.A.; Terrones, M.; Dresselhaus, M.S. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, *362*, 2223.
- (30) Sugai, T.; Omote, H.; Shinohara, H. *Eur. Phys. J. D.* **1999**, *9*, 369.
- (31) Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 91.
- (32) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J. H.; Kim, . P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *57*, 706.
- (33) Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J. H.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, *324*, 1312.
- (34) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10451
- (35) León, V.; Quintana, M.; Herrero, M. A.; Fierro, J. L. G.; de la Hoz, A.; Prato M.; Vázquez, E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10936.
- (36) Ciesielski, A.; Samori, P. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 381.
- (37) Θ.Π. Χατζηιωάννου, Μ.Α. Κουπάρης, Ενόργανη Ανάλυση, **1997**, Πανεπιστήμιο Αθηνών
- (38) Donald T. Sawyer in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd Ed. Analytical Chemistry. Ed. Robert Meyers, Elsevier, **2001**
- (39) Skoog, D.A.; Holler, F.J. "Principles of Instrumental Analysis", 5th Edn, Saunders College Publishing, **1998**
- (40) Williams, D.; Carter, C. "Transmission Electron Microscopy" Plenum Press **1996**, New York.

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

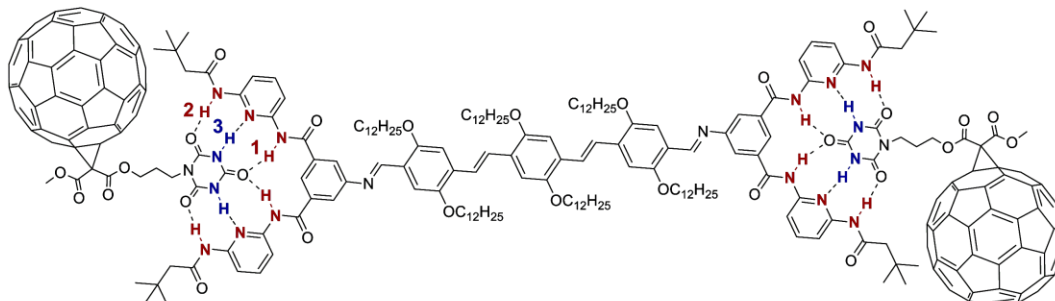
Το αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αφορά την παρασκευή νέων υβριδικών υλικών βασισμένων σε νανοδομές άνθρακα στοχεύοντας στην αξιοποίησή τους σε τεχνολογικές εφαρμογές που βασίζονται σε διεργασίες μετατροπής ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, ο σκοπός της διατριβής είναι διπλός και περιλαμβάνει (1) την αποφλοίωση γραφίτη προς υψηλής ποιότητας φύλλων γραφενίου καθώς και την αποσυσσωμάτωση νανοκεράτων άνθρακα που θεωρητικά προκύπτουν από την περιέλιξη ενός μονού φύλλου γραφενίου, και (2) τη χημική τροποποίηση φύλλων γραφενίου καθώς και του φουλλερενίου C_{60} , που θεωρητικά προκύπτει από το περιτύλιγμα ενός μονού φύλλου γραφενίου, με παράγωγα υποκατεστημένων χρωμοφόρων μορίων και τη μελέτη των νέων υβριδικών υλικών σε φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων καθώς και στην ηλεκτροχημική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.



Σχήμα 1. Υλικά βασισμένα στο γραφένιο που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

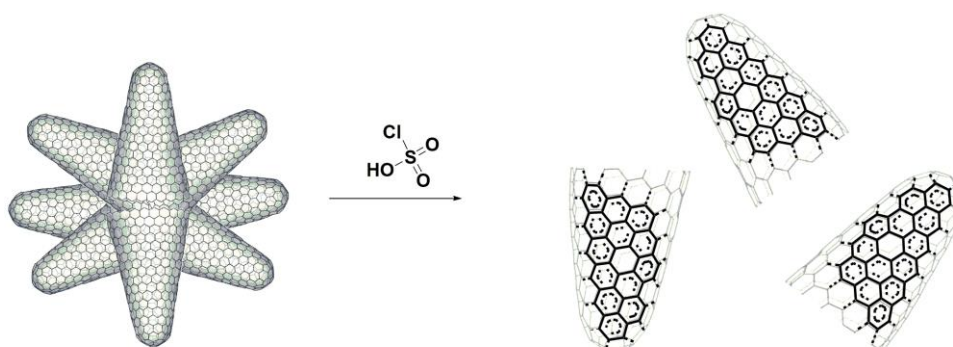
Η ανάπτυξη μεθόδων παρασκευής γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα αποτελεί μια διαρκή πρόκληση. Η ανάπτυξη αξιόπιστων και αποτελεσματικών μεθόδων αποφλοίωσης του γραφίτη παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής υψηλής ποιότητας γραφενίου και επιτρέπει την χημική τροποποίησή του με φωτοενεργά μόρια. Συστήματα δότη-δέκτη που συναπαρτίζονται από φύλλα γραφενίου (ή παράγωγά του όπως το οξείδιο του γραφίτη και το S-doped γραφένιο) τροποποιημένα μέσω δυνάμεων van der Waals με ημιαγώγιμα φωτοενεργά μόρια βασισμένα σε μονάδες θειοφαινίου θα μπορούσαν να προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας σε φωτοβολταϊκές διατάξεις και σε κυψέλες καυσίμων. Στο ίδιο πλαίσιο, παρουσιάζει

ενδιαφέρον η σύγκριση των ιδιοτήτων υβριδικών υλικών βασισμένων στο γραφένιο που φέρουν φωτοενεργές ομάδες με στόχο την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών εφαρμογών, ανάλογα με το αν συντέθηκαν μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή μέσω της δημιουργίας χημικού δεσμού. Έτσι, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τα υβριδικά υλικά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 2. Η δομή του υλικού, βασισμένο στο φουλερένιο C₆₀, που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Στην οικογένεια των νανοδομών του άνθρακα βρίσκονται επίσης το φουλερένιο C₆₀ και τα νανοκέρατα άνθρακα. Το C₆₀ είναι επίσης ένας πολύ καλός δέκτης ηλεκτρονίων και η ευέλικτη χημεία του επιτρέπει την μελέτη ιδιαίτερων μοριακών αρχιτεκτονικών μέσω host-guest σύζευξης του δότη (φωτοενεργή ένωση) και του δέκτη (C₆₀) ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, η σύζευξη μέσω πολλαπλών δεσμών υδρογόνου δύναται να ευνοήσει την ηλεκτρονική επικοινωνία και την μεταφορά φορτίων αλλά και να ωθήσει την αυτοοργάνωση του υβριδικού υλικού σε μεγάλες επιφάνειες, επιτρέποντας την εφαρμογή του σε φωτοβολταϊκές ή άλλες διατάξεις. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η μοριακή αρχιτεκτονική που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 3. Αποδιάταξη της δομής «λουλούδι της ντάλιας» των CNHs, προς μεμονωμένα νανοκέρατα άνθρακα.

Τέλος, κατά αναλογία με την προσπάθεια αποδιάταξης του γραφίτη με στόχο την παραγωγή φύλλων γραφενίου, αποτελεί αναγκαιότητα η ανάπτυξη μεθόδων αποσυσσωμάτωσης των νανοκεράτων άνθρακα και η παραγωγή μεμονωμένων νανοκεράτων για την μελέτη των ιδιοτήτων τους ως δέκτες ηλεκτρονίων σε συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων. Τα νανοκέρτα άνθρακα θεωρητικά προκύπτουν από την περιέλιξη ενός μονού φύλλου γραφενίου και παράγονται σε αφθονία σχηματίζοντας σφαιρικές υπερδομές που ομοιάζουν με το λουλούδι της ντάλιας. Στόχος είναι η αποδιάταξη αυτής της τριτοταγούς υπερδομής προς μεμονωμένα νανοκέρτα (Σχήμα 3).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Οι σημαντικές εξελίξεις στις μεθόδους αποφλοιώσης του γραφίτη προς φύλλα γραφενίου κατέστησε δυνατή την διερεύνηση της χημείας του γραφενίου. Είναι πλέον δυνατό να συνθέσουμε και να μελετήσουμε υβριδικά υλικά που συνδυάζουν τις εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου¹ (μονού φύλλου ή ολιγοστιβαδικά φύλλα $n < 10$) και την φωτοεπαγόμενη μεταφορά ενέργειας ή φορτίου που εμφανίζουν οργανικές χρωμοφόρες ενώσεις². Σε αυτό το πλαίσιο, η ερευνητική πρόοδος παγκοσμίως στοχεύει στην παρασκευή υλικών βασισμένα στο γραφένιο που φέρουν χρωμοφόρες ενώσεις στην επιφάνειά του, είτε ομοιοπολικά προσδεδεμένες είτε προσροφημένων μέσω υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων (π.χ. ασθενείς δυνάμεις van der Waals).³ Εξαιτίας της μηδενικής διαλυτότητας του γραφενίου τα υβριδικά υλικά σχεδιάζονται κατάλληλα ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός σταθερών αιωρημάτων (σε υδατικά διαλύματα ή οργανικούς διαλύτες) και να καθίσταται ευκολότερο να αξιολογηθούν οι φωτοφυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους.⁴

Οι εφαρμογές που περιλαμβάνουν διεργασίες μεταφοράς φορτίου, απαιτούν εξαιρετικής ποιότητας φύλλα γραφενίου και αξιόπιστες χημικές μεθόδους για την ομοιοπολική ή υπερμοριακή τροποποίησή τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πραγματοποίηση αντιδράσεων στην επιφάνεια του γραφενίου προκειμένου να προσδεθούν ομοιοπολικά οργανικές ενώσεις δημιουργεί ασυνέχειες στο sp^2 εξαγωνικό γραφιτικό πλέγμα και ορισμένες φορές εκτεταμένη καταστροφή του πλέγματος δημιουργεί περιοχές που δρουν ως μονωτές και δεν επιτρέπουν την διέλευση των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων.² Ωστόσο η ομοιοπολική χημική τροποποίηση του γραφενίου προσφέρει υβριδικά υλικά που εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα. Τετραφαίνυλο-πορφυρίνες, ελεύθερες ή συναρμοσμένες με παλλάδιο,⁵ φθαλοκυανίνες⁶ και διπυριδύλιο σύμπλοκα του ρουθινίου⁷ έχουν επιτυχώς προσδεθεί στην επιφάνεια φύλλων γραφενίου μέσω αντιδράσεων [3+2] κυκλοπροσθήκης και σχηματισμό πυρολιδινικού δακτυλίου. Επιπλέον, έχουν προσδεθεί μονάδες τετραθειοφουλβαλενίου⁸ μέσω της αντίδρασης κυκλοπροπανίωσης τύπου Bingel και φθαλοκυανίνες ψευδαργύρου μέσω

πυρηνόφιλης προσθήκης πρωτοταγών αμινών⁹ ή μέσω αντίδρασης τύπου «click»¹⁰. Σε όλες τις γνωστές περιπτώσεις τέτοιων υβριδικών υλικών έχει παρατηρηθεί ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των χρωμοφόρων ενώσεων και του γραφενίου.

Η τροποποίηση των φύλλων γραφενίου μέσω υπερομοριακών αλληλεπιδράσεων παρέχει την δυνατότητα χρήσης σχεδόν τέλειων φύλλων γραφενίου και συνεπώς την πλήρη αξιοποίηση της εξαιρετικής ικανότητας του παρέχει ως προς την διέλευση ηλεκτρονίων στην επιφάνειά του, αλλά κατά περίπτωση ενδέχεται τα υβριδικά υλικά να αποδιατάσσονται λόγω απελευθέρωσης των ευδιάλυτων οργανικών ενώσεων στο διάλυμα (ανάλογα βέβαια με τα διαλυτότητά τους). Υβριδικά υλικά που φέρουν π-συζυγικά συστήματα είναι ιδιαιτέρως ικανά στο να ακινητοποιούνται στην επιφάνεια του γραφενίου μέσω ασθενών van der Waals δυνάμεων. Έτσι, δι-τριπυρίδילו σύμπλοκα του κοβαλτίου (II) που φέρουν μονάδες πυρενίου,¹¹ δενδριτικά μόρια αποτελούμενα από παράγωγα διανυδρίτη του περυλενίου,¹² φθαλοκυανίνες του ψευδαργύρου,¹⁴ πορφυρίνες,¹³⁻¹⁵ ολιγομερή *p*-φαινυλενοβινυλενο παραγώγων φθαλοκυανινών του ψευδαργύρου,¹⁶ χρωμοφόρα αζοβενζολίου,¹⁷ πυρενικοί εστέρες σουκινιμιδίου και ολιγο-(*p*-φαινυλοβινυλενίου)¹⁸ έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή υπερομοριακών υβριδικών υλικών και για την σταθεροποίηση των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου έναντι της επανασυσσωμάτωσής τους προς ανεπιθύμητα ολιγογραφιτικά υλικά. Η υπερομοριακή τροποποίηση είναι κατά γενικό κανόνα ευκολότερη και ταχύτερη σε σχέση με την ομοιοπολική τροποποίηση. Είναι μια επιλογή που θεωρείται ιδανική όταν επιθυμούμε να σχηματίσουμε μια πρώτη γενική εικόνα για την ύπαρξη ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενός χρωμοφόρου (ή ενός υβριδικού υλικού) και του γραφενίου. Προσφάτως, ακολουθώντας μια αντίστοιχη προσέγγιση ήταν δυνατή η μελέτη ενός πιο πολύπλοκου συστήματος. Στην περίπτωση αυτή φύλλα γραφενίου υβριδοποιήθηκαν με ένα παράγωγο του φουλερενίου C₆₀ που φέρει μια ομοιοπολικά προσδεμένη τρι-(πυρενο)-υποφθαλοκυανίνη και παρατηρήθηκε ταχύτερος σχηματισμός της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων κατά μήκος του παραγώγου του C₆₀.¹⁹

Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκε η υπερμοριακή τροποποίηση φύλλων γραφενίου με μια άλλη κατηγορία χρωμοφόρων που βασίζονται σε δακτυλίους θειοφαινίου. Το θειοφαίνιο ανήκει στην οικογένεια των 5-μελών ετεροκυκλικών αρωματικών δακτυλίων, όπου ένα ηλεκτρονικά πλούσιο άτομο θείου είναι σε συζυγία με δυο π-δεσμούς άνθρακα-άνθρακα. Είναι γνωστό πως η κατηγορία των ολιγο/πολυθειοφαινίων εμφανίζει πολύ καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες και τα υλικά που βασίζονται σε θειοφαινικά παράγωγα είναι ανάμεσα στα πλέον υποσχόμενα για εφαρμογές σε διατάξεις που εμπλέκονται αποκλειστικά οργανικά ημιαγώγιμα υλικά.²⁰ Λόγω της σημαντικής ικανότητας διέλευσης φορτίου κατά μήκος τους,²¹ αλυσίδες και πολυμερή θειοφαινίου έχουν χρησιμοποιηθεί ως π-γέφυρες συνδέοντας τον δότη με τον δέκτη ηλεκτρονίων.²² Επιπλέον, ολιγομερή και πολυμερή βασισμένα στη δομική μονάδα του θειοφαινίου είναι ιδιαίτερος δημοφιλείς p-τύπου ημιαγωγοί (δότες ηλεκτρονίων) σε διόδους εκπομπής φωτός, σε τρανζίστορες επίδρασης πεδίου και αισθητήρες²³ όπως και σε φωτοβολταϊκά κελιά.²⁴ Οι ιδιότητες αυτών των υλικών, η ρύθμιση του ενεργειακού τους χάσματος (η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των HOMO και των LUMO τροχιακών) ειδικά η ικανότητα μεταφοράς φορτίου και η καλή χημική σταθερότητα ωθεί τους επιστήμονες του πεδίου στη διαρκή διερεύνησή τους.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των ημιαγώγιμων υλικών που βασίζονται στο θειοφαίνιο είναι η ευρεία γνώση της χημείας του, η σχετική ευκολία της σύνθεσης μεγάλης ποικιλίας παραγώγων και το χαμηλό, συνήθως, κόστος. Από την δεκαετία του '90, το ερευνητικό ενδιαφέρον για τα υλικά αυτά αυξήθηκε, ιδίως στο επίπεδο της ανάπτυξης νέων συνθετικών μεθόδων, σχεδιασμού μορίων και της σταδιακής μετάβασης από υλικά ασαφούς ή τυχαίας δομής και διαμόρφωσης σε πολύ καλά αποσαφηνισμένες δομές και διαμορφώσεις.²⁵ Επιπλέον, η σταθερότητα, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες, η μορφολογία και μια σειρά ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των υλικών αυτών διατηρεί το ενδιαφέρον για τις θεμελιακές ιδιότητές τους,²⁵ πέρα από τις εφαρμογές.

Τα τελευταία χρόνια οι ιδιότητες των ολιγοθειοφαινίων και η εφαρμογή τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις δημιουργούν ένα νέο ερευνητικό πεδίο που ακολουθεί κατά πόδας τη μεγάλη οικογένεια των πολυμερών θειοφαινίου.²⁶ Η σχετικά πιο εύκολη σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των ολιγομερών προσφέρει

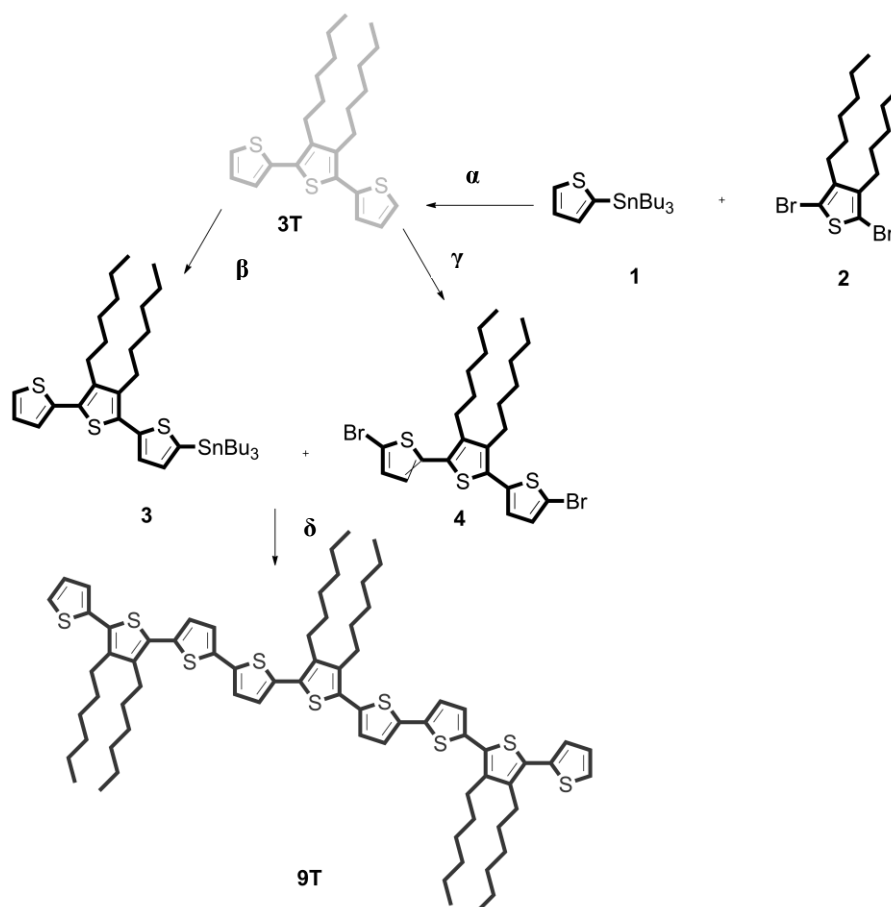
το πλεονέκτημα της χρήσης καλά καθορισμένων υλικών, από την άποψη της δομής και της διαμόρφωσης, και κυρίως πιο καθαρά υλικά, ελαχιστοποιώντας το μειονέκτημα των πολυμερικών δομών, δηλαδή την επιμόλυνση από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεσή τους και κυρίως από τους μεταλλικούς καταλύτες. Στη βιβλιογραφία μπορεί κανείς να εντοπίσει πληθώρα υλικών βασισμένα σε θειοφαινικούς δακτυλίους, όμως ελάχιστες αναφορές υπάρχουν για υλικά βασισμένα σε ολιγομερικές δομές και τις αντίστοιχες θεμελιώδεις ιδιότητές τους.²⁶ Μόλις μια δεκαετία πριν, ηλεκτροχημικές μελέτες σε ολιγοθειοφαινία 4-8 δακτυλίων έδειξαν ότι το μήκος της αλυσίδας είναι κρίσιμο για την ικανότητα σχηματισμού σταθερών κατιόντων ρίζας (κατά την οξείδωση) όπως και ότι επιδρά στο ενεργειακό χάσμα του μορίου ώστε να εμφανίζονται επιπλέον ενεργειακές καταστάσεις ανάμεσα στα HOMO και LUMO τροχιακά.²⁷ Προσφάτως, μελέτες σε ολιγοθειοφαινία έως 6 δακτυλίων που χαρακτηρίστηκαν με μεθόδους οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτροχημείας ενισχύουν την συσχέτιση της αγωγιμότητας του μορίου με το μήκος της αλυσίδας και επιπλέον την σημασία της διαμόρφωσης στην ηλεκτρονική συμπεριφορά.²⁸

Στο πεδίο των υβριδικών υλικών του γραφηνίου γνωρίζουμε μονάχα δυο περιπτώσεις χρήσης ολιγοθειοφαινίων σε μελέτες που αφορούν την αξιολόγηση της ποιότητας γραφηνίου (επιταξιακό γραφένιο) και τη μελέτη της οργάνωσης/πακεταρίσματος των μορίων στην επιφάνεια γραφηνίου σε στερεά φάση. Συνοπτικά, υπερμοριακά υβριδικά υλικά απαρτιζόμενα από επιταξιακό γραφένιο και ολιγομερή 2,5-διαλκοξυ-φαινυλενο-θειενυλενίου μελετήθηκαν ως προς την αυτοοργάνωση των ολιγομερών πάνω στην επιφάνεια του γραφηνίου και την επίδραση της αλκυλομάδας που φέρει ο δακτύλιος του θειοφαινίου στον προσανατολισμό των μορίων.²⁹ Η δεύτερη δημοσιευμένη μελέτη αφορά, κατ' αναλογία, την αυτοοργάνωση ολιγοθειοφαινίων (4 δακτύλιοι) στην επιφάνεια γραφηνίου που έχει παραχθεί με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).³⁰ Στις εργασίες αυτές τα ολιγοθειοφαινία που χρησιμοποιήθηκαν θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως συστήματα δότη-δέκτη και να μελετηθούν ως προς τις φωτοφυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους. Η παρούσα εργασία έρχεται σε μια χρονική περίοδο που το ενδιαφέρον στρέφεται γύρω από αυτά τα συστήματα και στοχεύουμε στο να συμβάλλουμε

στην κατανόηση των φωτοφυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των συστημάτων αυτών.

Στο κεφάλαιο αυτό επιδιώκουμε την κατανόηση των θεμελιωδών ιδιοτήτων δυο ολιγοθειοφαινίων μικρής αλυσίδας (3 ή 9 δακτύλιοι). Παρουσιάζουμε για πρώτη φορά τη σύνθεση νέων υλικών που συναπαρτίζονται από ολιγοθειοφαίνια και υψηλής ποιότητας γραφένιο. Ακολουθούμε την μέθοδο της υπερομοριακής τροποποίησης του γραφένιου με τα ολιγοθειοφαίνια μέσω ασθενών ελκτικών δυνάμεων van der Waals. Τα νεοσυντιθέμενα υλικά χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπικές τεχνικές (HR-TEM), με μεθόδους δονητικής φασματοσκοπίας (ATR-IR, Raman), φωτοφυσικές (UV-Vis, PL, TA) και ηλεκτροχημικές τεχνικές (CV). Στη μελέτη αυτή προσπαθούμε να συμβάλλουμε στην ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθόδων και το σχεδιασμό υλικών βασισμένων στο γραφένιο με δυνητικό ενδιαφέρον σε οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές και σε φωτοβολταϊκές διατάξεις. Οι γνώσεις που απορρέουν από την παρούσα μελέτη αλληλεπιδρούν με την επιθυμία της επιστημονικής κοινότητας για καλύτερη κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς φορτίου ή/και ενέργειας και την προσπάθεια παρασκευής υλικών με ενισχυμένη απόδοση.

Συζήτηση-Αποτελέσματα



Σχήμα 1. Σύνθεση των ολιγοθειοφαινίων **3T** και **9T**. α: 2eq **1**, 1eq **2**, 10% Pd(PPh₃)₄, 10% CuI, 1eq CsF, ξηρό DMF, 120 °C, MW (300 W), 1hr; β: i) 1eq **3T**, 1.2eq BuLi (2.5M in hex.), ξηρό THF, -80 °C, 1 hr; ii) 1.2eq Bu₃SnCl, -80 °C σε r.t. 18h; γ: 1eq **3T**, 2.2eq NBS, ξηρό DMF, -80 °C C σε r.t. 18h; δ: 2.2eq **3**, 1eq **4**, 10% Pd(PPh₃)₄, 10% CuI, 1eq CsF, ξηρό DMF, 140 °C, MW (200 W), 1h.

Η αντίδραση σύζευξης Stille είναι μια αντίδραση σύζευξης οργανικών ενώσεων μεταξύ οργανοκασσιτερικών ενώσεων και αλκυλο- ή αρυλο-αλογονιδίων, μια αντίδραση ιδιαίτως δημοφιλής και αποτελεσματική σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης/πολυμερισμού.²⁷ Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις είναι σταθερές έναντι της οξείδωσης από τον αέρα και της υδρόλυσης λόγω υγρασίας και συνήθως εμφανίζουν υψηλές αποδόσεις σύνθεσης. Ο διαλύτης και οι υποκατάστατες του καταλύτη παλλαδίου επηρεάζουν τα παραγόμενα προϊόντα (π.χ. μήκος αλυσίδας) και τις αποδόσεις τους.³¹ Στην παρούσα μελέτη πρώτα επιχειρήθηκε να συντεθεί το ολιγοθειοφαίνιο 3',4'-δι-

έξυλο-2,2':5',2''-τριθειοφαίνιο μέσω αντίδρασης σύζευξης του 2,5-δι-βρωμο-3,4-δι-έξυλοθειοφαινίου και του 2-(κασσιτερικού τρι-βουτυλο)-θειοφαινίου καταλυόμενη από παλλάδιο με τέσσερις υποκαταστάτες τριφαινυλοφωσφίνης ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) σε ξηρό και απαερωμένο τολουόλιο υπό βρασμό. Παρά το γεγονός ότι το επιθυμητό προϊόν είναι ένα απλό τριθειοφαίνιο, χωρίς ευαίσθητες χαρακτηριστικές ομάδες, η απόδοση ήταν μέτρια και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός άγνωστων παραπροϊόντων. Γενικά, υπό συνθήκες συμβατικής θέρμανσης (ελαιόλουτρο) η αντίδραση κυμάνθηκε από μέτριες έως χαμηλότερες αποδόσεις. Ως εναλλακτική μέθοδος θέρμανσης χρησιμοποιήθηκε ένας μικροκυματικός αντιδραστήρας. Η χρήση μικροκυματικών αντιδραστήρων είναι διαδεδομένη στην σύγχρονη οργανική χημεία καθώς επιτρέπει την επιτάχυνση αντιδράσεων που είτε αδυνατούν να εκκινήσουν είτε αδυνατούν να ολοκληρωθούν υπό συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι είναι δυνατή η αποφυγή παραπροϊόντων προσφέροντας τελικά υψηλή οικονομία ατόμων, διαλυτών και ενέργειας. Τελικώς, η σύνθεση του τριθειοφαινίου (εφεξής **3T**) πραγματοποιήθηκε σε υψηλή απόδοση (99%) και με υψηλή καθαρότητα με τη χρήση ενός μικροκυματικού αντιδραστήρα όπως περιγράφεται στο Σχήμα 1.

Η επιτυχία της αντίδρασης πιστοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR), άνθρακα (^{13}C NMR) και φασματομετρίας μάζας υψηλής ευκρίνειας (HR-MS). Συνοπτικά, το φάσμα ^1H NMR του **3T** εμφανίζει τρεις πολλαπλές κορυφές στην περιοχή 7.0-7.3 ppm με αναλογία 2:2:2 που αποτυπώνουν τα τρία αρωματικά πρωτόνια του εξωτερικού θειοφαινικού δακτυλίου και δυο πολλαπλές κορυφές στα 2.69 and 1.54 ppm που συνδέονται με τα τέσσερα a και τέσσερα b πρωτόνια των μονάδων $-\text{CH}_2-$ που συνδέονται στους άνθρακες C-3 and C-4 του κεντρικού θειοφαινικού δακτυλίου (Σχήμα 1). Επιπλέον, το φάσμα ^{13}C NMR εμφανίζει έξι σήματα στην αρωματική περιοχή (140.45, 136.61, 130.17, 127.66, 126.20 and 125.62 ppm) και συνδέονται με τα έξι ζεύγη ισοδύναμων ατόμων άνθρακα του ετεροκυκλικού σκελετού του τριθειοφαινίου και έξι σήματα στην περιοχή 10-30 ppm που συνδέονται με τα έξι ζεύγη ισοδύναμων ατόμων άνθρακα των δυο έξυλο-αλυσίδων που συνδέονται στους άνθρακες C-3 και C-4. Τέλος, η φασματομετρία μάζας έδειξε το ιόν M+1 με τιμή m/z ίση με 417.3 amu, σε

πλήρη συμφωνία με την θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή που υπολογίζεται με βάση την ισοτοπική αφθονία της δομής του.

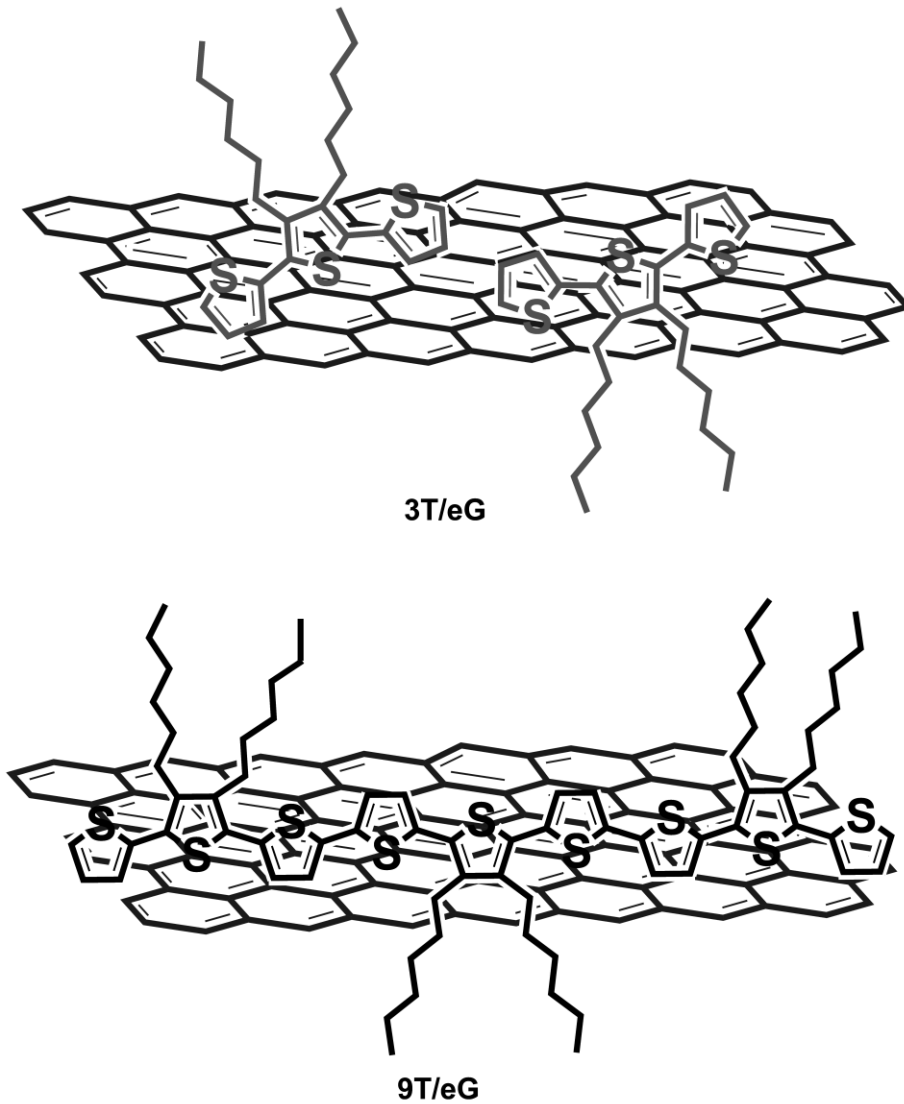
Οι έξυλο- ομάδες στις θέσεις C-3 και C-4 του **3T** εισήχθησαν με στόχο τόσο την επίτευξη ενισχυμένης διαλυτότητας σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες, όπως διχλωρομεθάνιο και τολουόλιο, όσο και της συνεπαγόμενης σταθερότητας των υβριδικών υλικών έναντι της κατακρήμνισης. Ακόμα, είναι γνωστό ότι ολιγοθειοφαίνια που φέρουν αλκυλο- αλυσίδες προτιμούν την οργάνωσή σε παράλληλη, προς τον γραφитικό sp^2 σκελετό του γραφενίου, διάταξη, διαμόρφωση γνωστή ως *face-on*.³² Επιπλέον, ο σκελετός του τριθειοφαινίου επιτρέπει περιορισμένη περιστροφή των δακτυλίων γύρω από τους δεσμούς C-C στην α-θέση του δακτυλίου οδηγώντας σε μια σχεδόν επίπεδη, άκαμπτη αλυσίδα που επιτρέπει αποτελεσματικές π-π αλληλεπιδράσεις με το πλέγμα του γραφενίου. Το σύνολο αυτών των χαρακτηριστικών στοχεύει στη βέλτιστη δυνατή αλληλεπίδραση των δυο μερών του υβριδικού υλικού.

Βεβαίως στόχος μας είναι και η μελέτη της επίδρασης του μήκους της αλυσίδας στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ολιγοθειοφαινίων και των αντίστοιχων υβριδικών τους υλικών. Προκειμένου να πραγματοποιήσουμε την μελέτη αυτή συντέθηκε επιπλέον ένα ολιγοθειοφαίνιο που περιέχει εννιά δακτυλίους θειοφαινίου (εφεξής **9T**) και πρακτικά είναι ένα τριμερές του **3T**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Η σύνθεση του **9T** περιλαμβάνει την μετατροπή του **3T** στην οργανοκασιτερική ένωση **3** και στο δι-βρωμο παράγωγο **4**, τα οποία εν συνεχεία συζεύγνυνται σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για το **3T**, δίνοντας το ολιγοθειοφαίνιο **9T**. Η φασματοσκοπία ^1H and ^{13}C NMR και η μάζας πιστοποιούν τη δομή του **9T** (Παράρτημα, Σχήματα 4-6). Προσδοκούμε πως ο εκτεταμένος αρωματικός σκελετός και ο αυξημένος αριθμός αλκυλομάδων θα αυξήσει την σταθερότητα των υβριδικών υλικών σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες και θα ενισχύσει την ηλεκτρονική αλληλεπίδραση εντός των υβριδίων και τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου από τον δότη (**9T**) στον δέκτη (γραφένιο).

Παράλληλα με τη σύνθεση των οργανικών χρωμοφόρων **3T** και **9T** (δότες), πραγματοποιήθηκε και η παρασκευή επαρκούς ποσότητας υψηλής ποιότητας

φύλλων γραφενίου. Αρχικά επιχειρήσαμε να αποφλοιώσουμε τον γραφίτη προς ολιγοστιβαδικό γραφένιο με τη χρήση χλωροσουλφονικού οξέος (ClSO_3H), μια γνωστή μέθοδο αποφλοιώσης που αποδίδει την απαιτούμενη ποιότητα γραφενίου.³³ Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει απλή ανάμειξη και ανάδευση των συστατικών, ωστόσο ο γραφίτης που είχαμε στην διάθεσή μας αποτελείται από μεγάλα σωματίδια (>150 mesh) και η απόδοση ήταν εξαιρετικά μειωμένη, καθώς σε μεγάλα σωματίδια δεν ευνοείται η διείδυση του οξέος μεταξύ των φύλλων του γραφενίου στην τρισδιάστατη υπερδομή του γραφίτη. Για το λόγο αυτό αντικαταστήσαμε την ανάδευση με ήπιας ισχύος λουτρό υπερήχων ώστε να προκαλέσουμε την διείδυση των μορίων του οξέως στην υπερδομή του γραφίτη. Το υλικό που συλλέχθηκε είναι ολιγοστιβαδικό γραφένιο το οποίο επαναδιασπείραμε σε N-μεθυλο-πυρολιδόνη και το ομογενοποιήσαμε. Το μίγμα αφέθηκε σε ακινησία για 7 μέρες ώστε να καταβυθιστούν τα σωματίδια του γραφίτη που δεν έχουν αποφλοιωθεί και συλλέξαμε τα 2/3 του υπερκείμενου, ώστε να το χρησιμοποιήσουμε για την παρασκευή των υβριδικών υλικών.

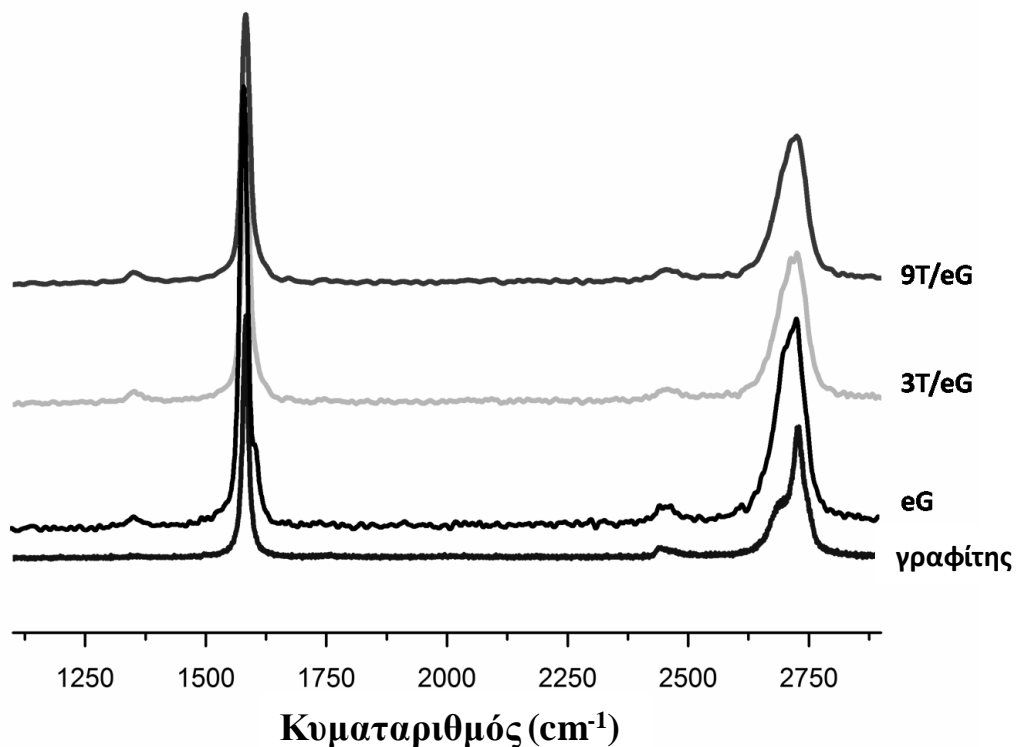
Το αποφλοιωμένο γραφένιο (εφεξής **eG**) και το **3T** αναμίχθηκαν σε αναλογία μαζών 2:3 σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και το μίγμα τοποθετείται για ελάχιστο χρόνο σε λουτρό υπερήχων ώστε να ομογενοποιηθεί, αφέθηκε 18 ώρες υπό ανάδευση και τελικώς προέκυψε ένα σταθερό μαύρο αιώρημα. Κατόπιν, το μίγμα φυγοκεντρήθηκε σε υψηλή ταχύτητα για να απομονωθεί το γραφένιο με το προσροφημένο **3T**, δηλαδή το υβριδικό υλικό (εφεξής **3T/eG**). Όμοια παρασκευάστηκε το υβριδικό υλικό **9T/eG**. Στο Σχήμα 2 αποτυπώνεται η δομή των υβριδικών υλικών.



Σχήμα 2. Τα υπερμοριακά υβριδικά υλικά **3T/eG** και **9T/eG**.

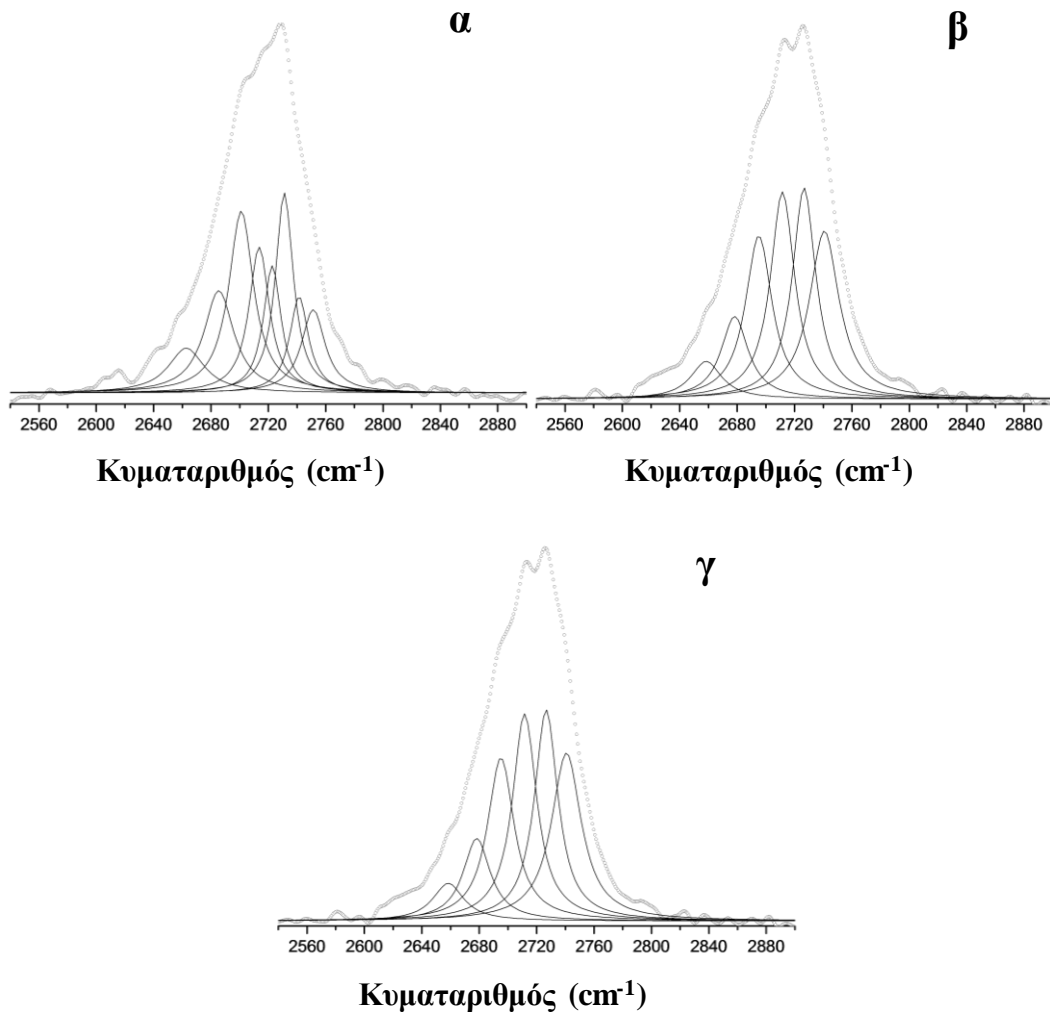
Η ποιότητα του αποφλοιωμένου γραφίτη μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας Raman. Τα προς εξέταση δείγματα προετοιμάστηκαν με απόθεση μιας σταγόνας διασποράς του υλικού πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα πάχους 10mm και ξηράνθηκε υπό κενό στους 100 °C, συνεπώς, μελετήθηκε σε στερεά φάση και αποτελεί ένα παχύ στρώμα αποφλοιωμένου υλικού. Στην Εικόνα 1, το φάσμα Raman του αρχικού γραφίτη συγκρίνεται με το αντίστοιχο του υλικού που παρασκευάσαμε, με πηγή laser 514nm. Ο γραφίτης εμφανίζει δυο χαρακτηριστικές ταινίες, γνωστές ως G- και 2D- ταινίες, που κείτονται στους 1582 και 2730 cm^{-1} , αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, το σχήμα και η συχνότητα της 2D ταινίας εξαρτάται από τον αριθμό των φύλλων που απαρτίζουν το γραφένιο.³⁴ Στο φάσμα Raman του **eG** παρατηρούνται τα εξής: (i) η ταινία 2D

είναι πιο στενή και οξεία, σχεδόν συμμετρική, και έχει μετακινηθεί προς χαμηλότερες συχνότητες κατά, περίπου 15 cm^{-1} , σε σχέση με τον αρχικό γραφίτη (ii) η ταινία D που συνδέεται με τις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος είναι αδύναμη και ομοιάζει με αυτή του αρχικού γραφίτη. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποδεικνύουν ότι η αποφλοιώση ήταν επιτυχής και μη καταστρεπτική για το γραφιτικό πλέγμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα γραφένια με μικρό μέγεθος εμφανίζουν ενίσχυση στην D ταινία λόγω των ατελειών περιμετρικά των φύλλων,³³ επομένως προκύπτει ότι το γραφένιο που παρήγαμε είναι σημαντικού μεγέθους ($> 1 \mu\text{m}^2$). Τα φάσματα Raman των υβριδικών υλικών **3T/eG** και **9T/eG** είναι ουσιαστικά ανάλογα με αυτό του αποφλοιωμένου γραφενίου, καθώς η τροποποίηση του με τα ολιγοθειοφάνια δεν επιφέρει χημικές αλλαγές στο γραφιτικό πλέγμα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μετακίνηση της ταινίας G στο φάσμα του **9T/eG** προς υψηλότερες συνθήκες κατά 2cm^{-1} υποδεικνύοντας ένα μηχανισμό μεταφοράς φορτίου από το **9T** προς το γραφένιο.



Εικόνα 1. Φάσματα Raman του αρχικού γραφίτη, του αποφλοιωμένου γραφίτη (**eG**) και των υβριδικών υλικών **3T/eG** και **9T/eG** σε γραμμή laser 514 nm.

Στην Εικόνα 2, παρουσιάζεται η μελέτη της 2D ταινίας όπου αναλύεται μαθηματικά η πειραματική μέτρηση με στόχο να αξιολογηθεί το πάχος των φύλλων του γραφενίου. Το αρχικό γραφένιο (**eG**) αναλύεται καλύτερα με 8 Λορεντζιανές καμπύλες που αντιστοιχούν σε γραφένιο με μέγιστο πάχος <8 φύλλων. Όμοια οι 2D ταινίες των υβριδικών υλικών αναλύονται με 6 Λορεντζιανές καμπύλες που εμφανίζουν μέγιστα με τιμές FWHM 61, 57 and 57 cm^{-1} , που αντιστοιχούν σε γραφένιο 4-, 3- και 2- φύλλων.^{34a,35}

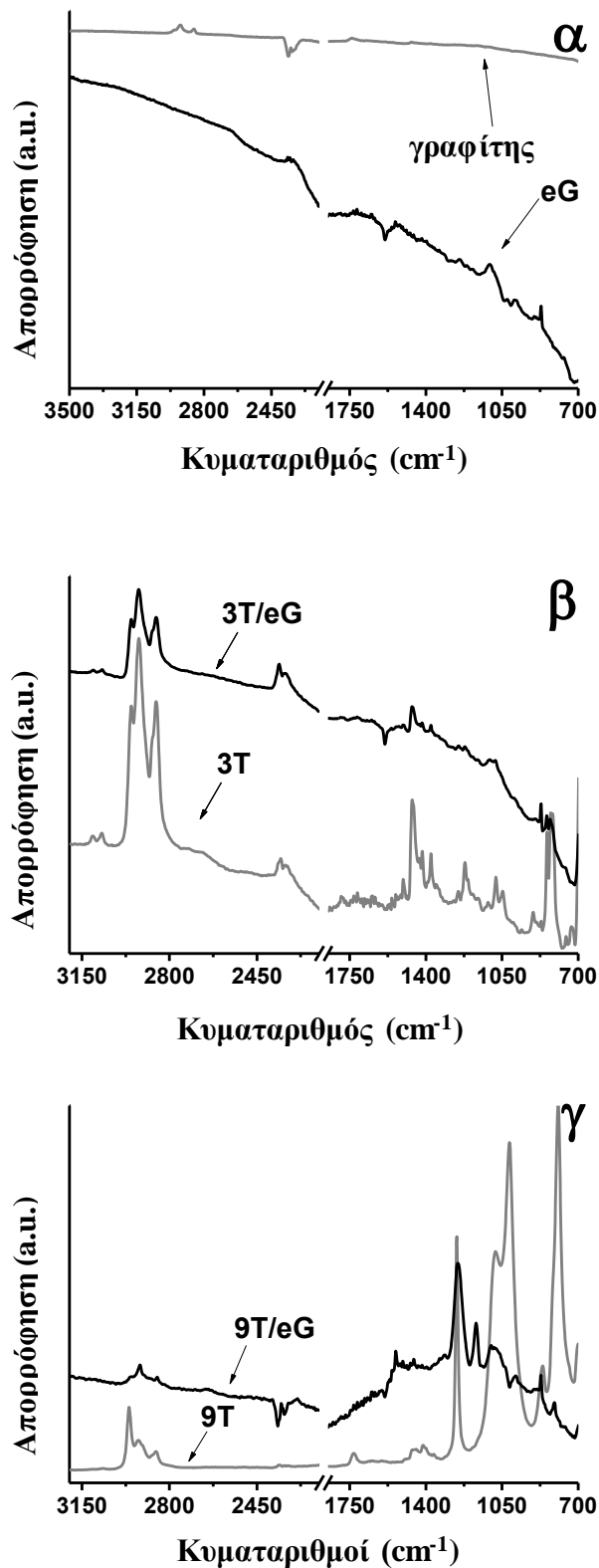


Εικόνα 2. Ανάλυση της 2D ταινίας α) του αποφλοιωμένου γραφενίου, β) του υβριδικού υλικού **3T/eG** και γ) του υβριδικού υλικού **9T/eG**.

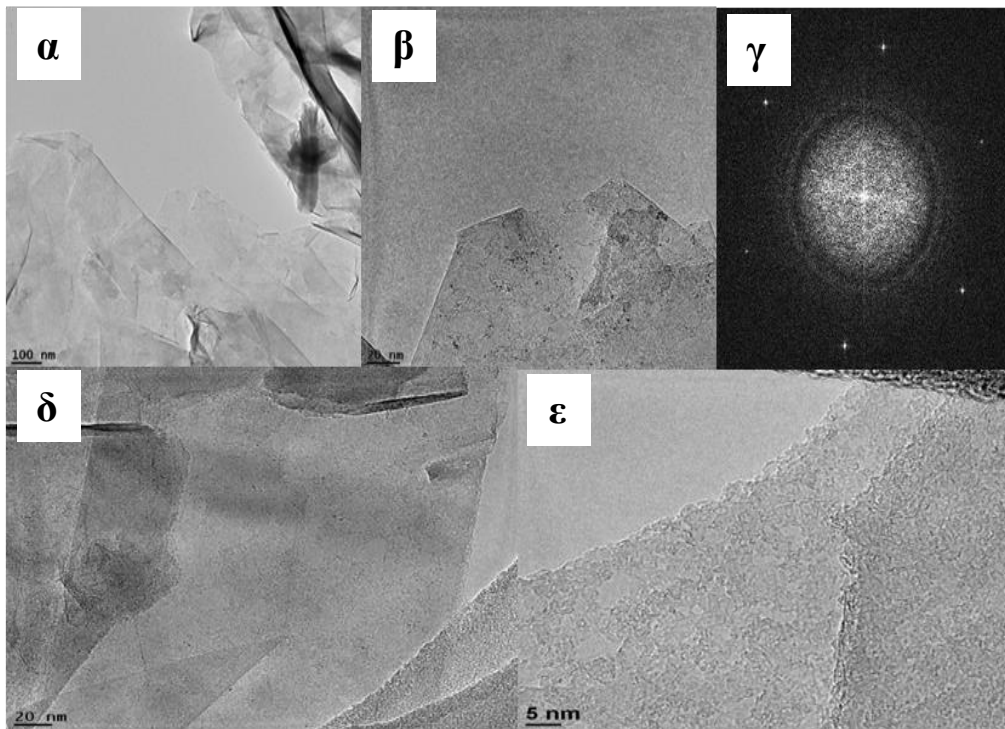
Είναι αξιοσημείωτο πως οι πληροφορίες που προκύπτουν από τη φασματοσκοπία Raman σε σχέση με την ποιότητα του γραφενίου (**eG**) που παρασκευάσαμε και χρησιμοποιήσαμε για τα υβριδικά υλικά, είναι σε συμφωνία με το φάσμα υπερόθρου (ATR-IR) που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3. Δεν παρατηρούμε οξυγονούχες ομάδες (αλκοόλες, -αιθέρες, καρβοξυλικά

οξέα) ή θειούχες ομάδες λόγω της παρουσίας του σουπεροξείδου κατά την διαδικασία της παρασκευής. Η μέθοδός μας δεν είναι καταστρεπτική για το sp^2 πλέγμα του γραφενίου. Στο φάσμα IR του υλικού **3T/eG**, οι δονήσεις που αποδίδονται στο ελεύθερο ολιγοθειοφαίνιο **3T** είναι διακριτές και εντοπίζονται στους 2900 cm^{-1} οι ομάδες $-CH_2-$ των έξυλο αλυσίδων στις θέσεις C-3 and C-4 και στο εύρος $600-1500\text{ cm}^{-1}$ (κορυφές στα $624, 824, 1077, 1216, 1373$ and 1460 cm^{-1}) εμφανίζονται κορυφές που σχετίζονται με δονήσεις του ετεροκυκλικού σκελετού. Όμοια για το υβριδικό υλικό **9T/eG**, το φάσμα υπερύθρου εμφανίζει χαρακτηριστικές δονήσεις του ολιγοθειοφαινίου **9T**, στους 2918 cm^{-1} τις δονήσεις των $-CH_2-$ ομάδων των έξυλο-αλυσίδων και τις δονήσεις στους 1262 and 1087 cm^{-1} που οφείλονται στις δονήσεις του θειοφαινικού σκελετού.

Η μορφολογία του παραχθέντος γραφενίου και των υβριδικών υλικών μελετήθηκε με μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίου υψηλής ευκρίνειας (High-resolution transmission electron microscopy/HR-TEM). Μια σταγόνα αιωρήματος του γραφενίου σε αιθανόλη τοποθετήθηκε σε υπόστρωμα χαλκού, ξηράνθηκε και κατόπιν παρατηρήθηκε στο μικροσκόπιο. Στην Εικόνα 4 αποτυπώνεται η παρουσία μεγάλων φύλλων μονοστιβαδικού και ολιγοστιβαδικού γραφενίου που, λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους, εμφανίζουν αναδιπλώσεις και κυματισμό (Εικόνα 4α). Η παρουσία μονοστιβαδικού γραφενίου (Εικόνα 4β) επιβεβαιώθηκε από το εξαγωνικό μοτίβο (Εικόνα 4γ) που είναι χαρακτηριστικό της παρουσίας εξαγωνικού πλέγματος πάχους ενός ατόμου άνθρακα. Τα υβριδικά υλικά **3T/eG** (Εικόνα 4d) και **9T/eG** (Εικόνα 4ε) αποτελούνται επίσης από ολιγοστιβαδικό γραφένιο ($1 \leq n \leq 5$). Οι παρατηρήσεις αυτές είναι σε συνέχεια με την μελέτη των υλικών με την φασματοσκοπία Raman όπου η ανάλυση της 2D ταινίας έδειξε όμορα συμπεράσματα.



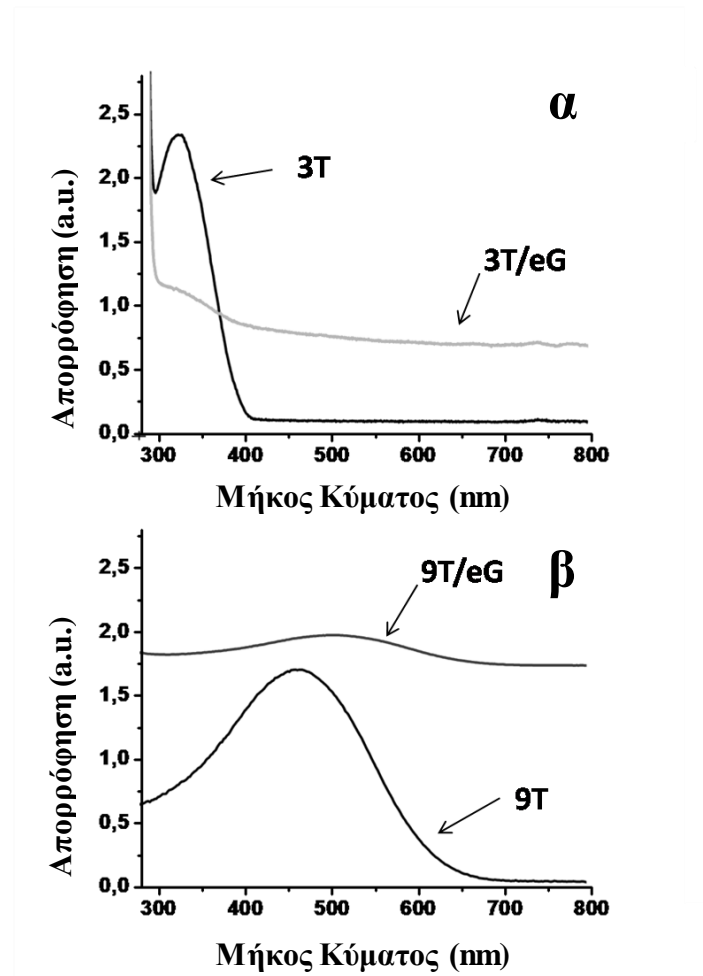
Εικόνα 3. Φασματοσκοπία υπερόυθρου α) του αρχικού γραφίτη και του γραφενίου (eG), β) του ολιγοθειοφανίου 3T και του υβριδικού υλικού 3T/eG και γ) του ολιγοθειοφανίου 9T και του υβριδικού υλικού 9T/eG.



Εικόνα 4. α, β) Αντιπροσωπευτικές HR-TEM εικόνες του γραφενίου (**eG**), (γ) το κρυσταλλογραφικό μοτίβο της εικόνας β) που πιστοποιεί την παρουσία μονοστιβαδικού γραφενίου, δ) εικόνα HR-TEM του υλικού **3T/eG**, και ε) εικόνα HR-TEM του υλικού **9T/eG**.

Τα υβριδικά υλικά **3T/eG** και **9T/eG**, όπως αναφέρθηκε σχηματίζουν σταθερά αιωρήματα σε THF, χωρίς να παρατηρείται κατακρήμνιση, επιτρέποντας την μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων τους στην υγρή φάση. Αρχικά μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των ολιγοθειοφαινίων με το γραφένιο στην βασική ενεργειακή κατάσταση μέσω φασματοσκοπίας απορρόφησης UV-Vis. Η συνεχής απορρόφηση στα φάσματα των υβριδικών υλικών οφείλεται στην παρουσία του γραφενίου. Στο υλικό **3T/eG** ξεχωρίζουμε μια φαρδιά απορρόφηση στα 327 nm που αποδίδεται στο **3T** που βρίσκεται στην επιφάνεια του γραφενίου και έχει μετακινηθεί κατά 14 nm προς το ερυθρό (Εικόνα 5α) υποδεικνύοντας την ικανότητα του οργανικού μορίου να προσροφάται στην επιφάνεια του γραφενίου, να απορροφά φως και να επικοινωνεί ηλεκτρονικά με το ανθρακικό πλέγμα.³⁷ Κατ' αναλογία το φάσμα UV-Vis του υλικού **9T/eG**, επίσης σε THF, χαρακτηρίζεται από την συνεχή απορρόφηση που οφείλεται στο γραφένιο και από μια φαρδιά απορρόφηση στα 447 nm, που αποδίδεται στο **9T** που βρίσκεται στην επιφάνεια του γραφενίου

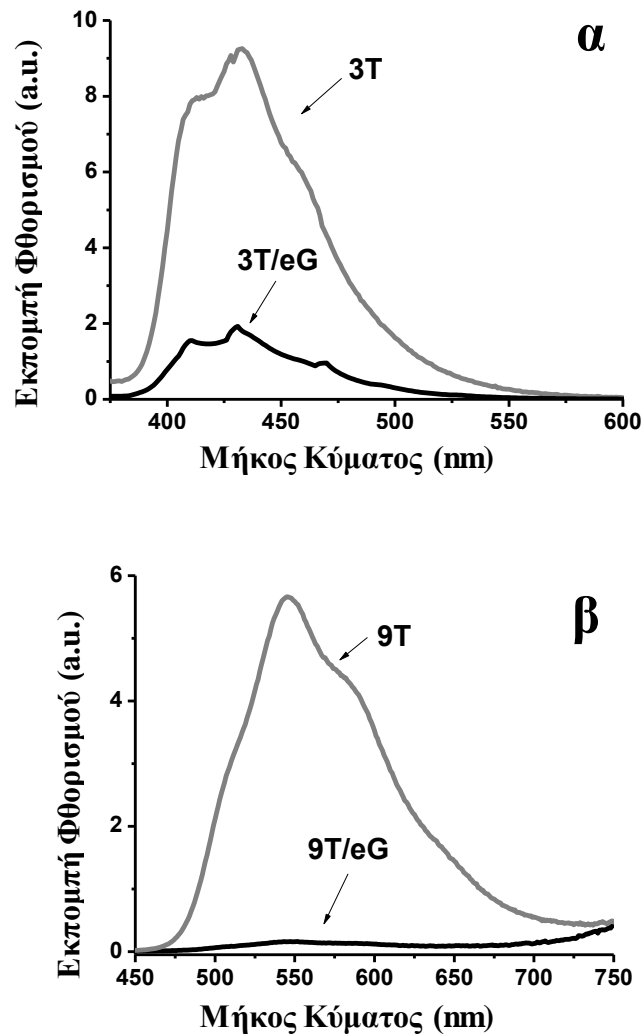
και έχει μετακινηθεί κατά 27 nm προς το ερυθρό (Εικόνα 5β). Βλέπουμε πως στην περίπτωση αυτή έχουμε μια σημαντική μετατόπιση της απορρόφησης του ολιγοθειοφαινίου **9T** όταν βρίσκεται στην επιφάνεια του γραφενίου. Θεωρούμε πως η σχεδόν διπλάσια μετατόπιση σε σχέση με το ολιγοθειοφαίνιο **9T** είναι σε συμφωνία με την υπόθεσή μας ότι η επιμήκυνση της ετεροκυκλικής αλυσίδας και η παρουσία των επιπλέον αλκυλομάδων ωθεί την πιο ισχυρή ηλεκτρονική αλληλεπίδραση του **9T** με το γραφένιο.



Εικόνα 5. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis α) του ελεύθερου ολιγοθειοφαινίου **3T** και του υβριδικού υλικού **3T/eG** και β) του ελεύθερου ολιγοθειοφαινίου **9T** και του υβριδικού υλικού **9T/eG**.

Εν συνεχεία μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των υλικών στη διεγερμένη κατάσταση μέσω τεχνικών φασματοσκοπίας φθορισμού. Οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν με φωτοδιέγερση των ολιγοθειοφαινίων στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησής τους. Διεγείροντας το **3T** με ακτινοβολία

με μήκος κύματος 330 nm προκύπτει ένα ευρύ φάσμα εκπομπής με μέγιστα στα 412 and 434 nm (Εικόνα 6α). Στο υβριδικό υλικό **3T/eG** η εκπομπή του ολιγοθειοφαινίου βρέθηκε μειωμένη κατά 78% (Εικόνα 6α) και συνδέεται με την μεταφορά φορτίου ή/και ενέργειας από την απλή διεγερμένη κατάσταση του ολιγοθειοφαινίου ($^1\mathbf{3T}^*$) προς το γραφένιο. Ο χρόνος ζωής της απλής διεγερμένης κατάστασης του **3T** υπολογίστηκε 156ps κατόπιν παλμικής διέγερσης με ακτινοβολία 300nm μέσω της τεχνικής της χρονοεξαρτώμενης καταμέτρησης φωτονίων (Time Correlated Single Photon Counting- TCSPC). Στην περίπτωση του υλικού **3T/eG**, δεν κατέστη δυνατό να μελετηθεί ο μηχανισμός αποδιέγερσης του **3T** πιθανώς, όπως θα δούμε και παρακάτω, λόγω της ταχύτατης μεταφοράς φορτίου που καθίσταται αδύνατο να αναλυθεί από τον ανιχνευτή της παρούσας διάταξης (όριο ανίχνευσης 50ps). Ισχυρότερη ηλεκτρονική αλληλεπίδραση παρατηρήθηκε στο υβριδικό υλικό **9T/eG**. Κατά την διέγερση του **9T** στα 420 nm παράγεται ευρύ φάσμα εκπομπής φθορισμού στα 545 nm, αποτελούμενο από δυο ώμους στα 510 and 587 nm. Ο φθορισμός του υβριδικού υλικού **9T/eG** εμφανίζεται μειωμένος πλέον του 98% αποτυπώνοντας ισχυρότερη ηλεκτρονική επικοινωνία με τα φύλλα του γραφενίου, σε συμφωνία με την φασματοσκοπία Raman και απορρόφησης UV-Vis (Εικόνα 6β). Ο χρόνος ημιζωής της απλής διεγερμένης κατάστασης του **9T** ($^1\mathbf{9T}^*$) υπολογίστηκε στα 700ps, περίπου 4.5 φορές υψηλότερος από τον αντίστοιχο χρόνο της $^1\mathbf{3T}^*$. Σε σχέση με την αποδιέγερση του ολιγοθειοφαινίου **9T** στο υβριδικό υλικό **9T/eG** ο μηχανισμός αποδιέγερσης δεν αποσαφηνίστηκε λόγω της μεγάλης ταχύτητας του φαινομένου, όμοια με την περίπτωση του υλικού **3T/eG**.



Εικόνα 6. Φάσμα εκπομπής φθορισμού α) του ολιγοθειοφαινίου **3T** και του υλικού **3T/eG** και β) του ολιγοθειοφαινίου **9T** και του υλικού **9T/eG** (μαύρο χρώμα).

Από τη μελέτη των φασμάτων εκπομπής των ελεύθερων ολιγοθειοφαινίων και των αντίστοιχων υλικών τους, φαίνεται η ισχυρή αλληλεπίδρασή τους με τα φύλλα του γραφενίου κατόπιν φωτοδιέγερσης. Στοχεύοντας στην αποσαφήνιση του φαινομένου, δηλαδή αν πράγματι οι παρατηρούμενες διαφορές οφείλονται στην ηλεκτρονική αλληλεπίδραση των ολιγοθειοφαινίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του γραφενίου ή σε ολιγοθειοφαινία που βρίσκονται ελεύθερα στο διάλυμα πραγματοποιήσαμε δυο τυφλά πειράματα όπου μετρήσαμε την εκπομπή φθορισμού κατόπιν απλής ανάμειξης διαλυμάτων των ολιγοθειοφαινίων (με συγκέντρωση ίση με τα πειράματα που ήδη παρουσιάστηκαν) και γραφενίου. Με απλή ανάμιξη παρατηρούμε ότι ο

φθορισμός των ολιγοθειοφαινίων μειώνεται κατά περίπου 10-20% και οφείλεται εν μέρει στην απορρόφηση τμήματος της ακτινοβολίας από το γραφένιο. Με το πέρασ του χρόνου και καθώς τα ολιγοθειοφαίνια αυτό-οργανώνονται στην επιφάνεια του γραφενίου λαμβάνουμε φάσματα εκπομπής όμοια με αυτά που παρουσιάστηκαν και μελετήθηκαν.

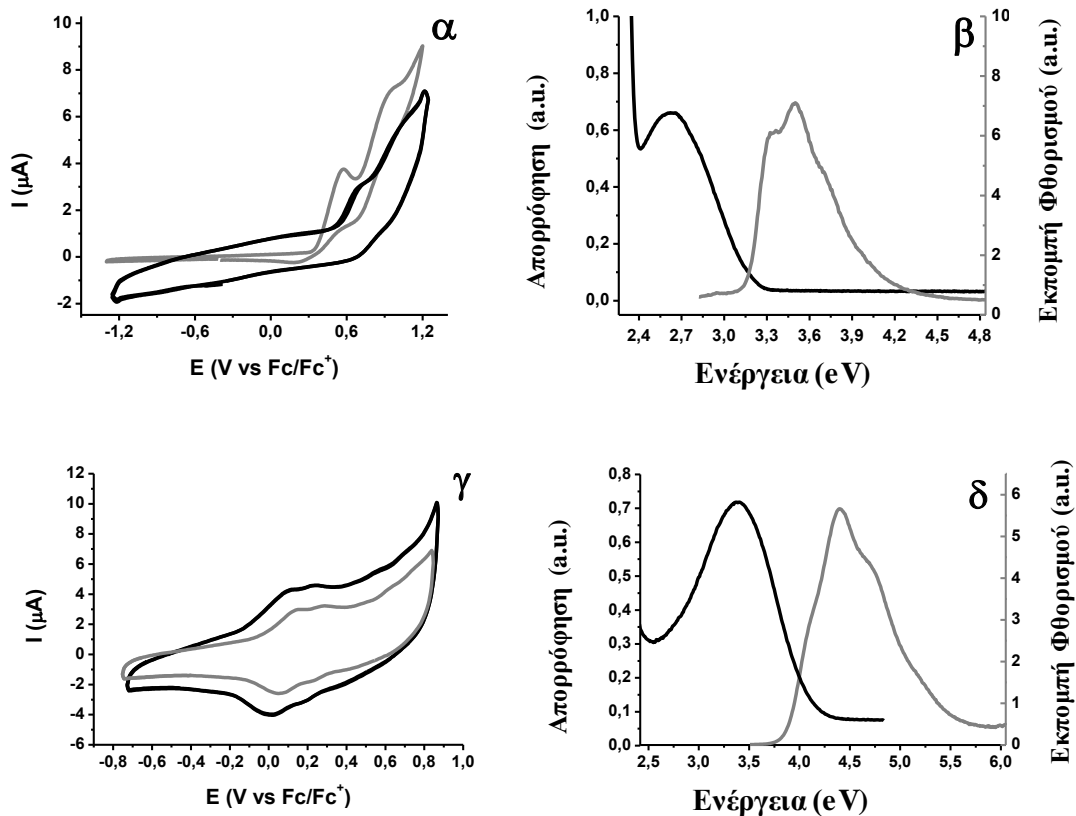
Πίνακας 1. Χρόνος ημιζωής της απλής διεγερμένης κατάστασης (τ_f), μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης και εκπομπής και δυναμικά οξειδοαναγωγής για τα ολιγοθειοφαίνια **3T** και **9T** και για τα υβριδικά υλικά **3T/eG** και **9T/eG**.

	Φωτοφυσικές Ιδιότητες ^[α]			Δυναμικά Οξειδοαναγωγής (V) ^[β]		
	τ_f /ns	Abs/nm	Emi/nm	E_{red}	E^1_{ox}	E^2_{ox}
3T	0.10	313	412 434	-	0.47	0.81
3T/eG	≤ 0.05	327	412 434 ^[γ]	-0.42	0.69	0.96
9T	0.70	420	510 587	-	0.09	0.26
9T/eG	≤ 0.05	447	510 587 ^[γ]	-0.35	0.03	0.20

[α] σε THF; [β] Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε ένα κελί τριών στοιχείων με υαλώδες άνθρακα ως το ηλεκτρόδιο εργασίας και δυο σύρματα πλατίνας ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0.1 M TBAPF₆ σε CH₂Cl₂ και η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 mV/s. Οι τιμές $E_{1/2}$ εκφράζονται ως τιμές σε συνάρτηση της οξειδωσης του ζεύγους Fc/Fc⁺; [γ] πιο ευρεία και μειωμένη σε σχέση με την εκπομπή του ελεύθερου **3T** και **9T**.

Προχωρώντας στις αξιολόγηση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των υβριδικών υλικών και των ελεύθερων ολιγοθειοφαινίων πραγματοποιήθηκαν μελέτες κυκλικής βολταμετρίας (Cyclic Voltammetry/CV). Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής μαζί με τις φωτοφυσικές ιδιότητες που συζητήθηκαν παραπάνω. Πρέπει να σημειωθεί ότι μικρές αλυσίδες θειοφαινίων με ελεύθερη την α-θέση, δηλαδή με μη υποκατεστημένο, τον γειτονικό στο άτομο θείου άνθρακα είναι εύκολο να πολυμεριστούν υπό συνθήκες διαφοράς δυναμικού. Ο παράγοντας αυτός πρέπει να ληφθεί υπόψη για την αξιόπιστη εξαγωγή συμπερασμάτων.³⁷ Για το λόγο αυτό οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν εφαρμόζοντας το πολύ τρεις κύκλους οξειδωσης-αναγωγής και παρουσιάζεται ο πρώτος κύκλος, τόσο για τα ολιγοθειοφαίνια όσο και για τα υβριδικά υλικά. Το CV γράφημα του **3T** σε CH₂Cl₂ με ηλεκτρολύτη εξαφθοροφωσφορικό τετραβουτυλο-αμμώνιο (TBAPF₆) εμφανίζει δυο αντιστρεπτές οξειδώσεις ενός ηλεκτρονίου στα +0.47 V και +0.81 V, τιμές που συμβαδίζουν με βιβλιογραφικές αναφορές για ανάλογα ολιγοθειοφαίνια²¹ (Εικόνα 7α). Στην περίπτωση του υβριδικού υλικού **3T/eG** εμφανίζονται δυο οξειδώσεις ενός ηλεκτρονίου λόγω της παρουσίας του **3T** στα +0.69 V and +0.96 V, ανοδικά μετατοπισμένες κατά 220 mV and 150 mV σε σύγκριση με το ελεύθερο **3T**, και μια επιπλέον αδύναμη φαρδιά αναγωγή με ένταση περίπου 0.1 μΑ, περίπου το 1/5 της έντασης των κορυφών οξειδωσης του **3T**, στα -0.42 V, που αποδίδεται στην αναγωγή του γραφενίου, τιμή που έχει αναφερθεί και στην βιβλιογραφία.^{9-11,14} Η πρώτη οξειδωση του **3T** στο υβριδικό υλικό **3T/eG** εμφανίζεται ως ψευδο-αντιστρεπτή ενώ η δεύτερη είναι μεν αντιστρεπτή ωστόσο δυσδιάκριτη. Στηριζόμενοι στις τιμές αυτές για τις διεργασίες οξειδωσης και αναγωγής στο υβριδικό υλικό είναι πιθανός ο σχηματισμός της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων με το **3T** να εμφανίζεται στην οξειδωμένη μορφή (δότης ηλεκτρονίων) και το γραφένιο στην ανηγμένη μορφή (δέκτης ηλεκτρονίων). Το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα αυτής της κατάστασης υπολογίζεται σε 1.11 eV και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων (ΔG_{CS}) υπολογίστηκε στα -2.06 eV λαμβάνοντας υπόψη και την ενέργεια της απλής διεγερμένης κατάστασης του **3T** (3.17 eV) όπως προκύπτει από το σημείο τομής του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής του (Εικόνα 7β). Από την άλλη πλευρά η οξειδωση του ελεύθερου ολιγοθειοφαινίου **9T** είναι ευκολότερη²¹ και

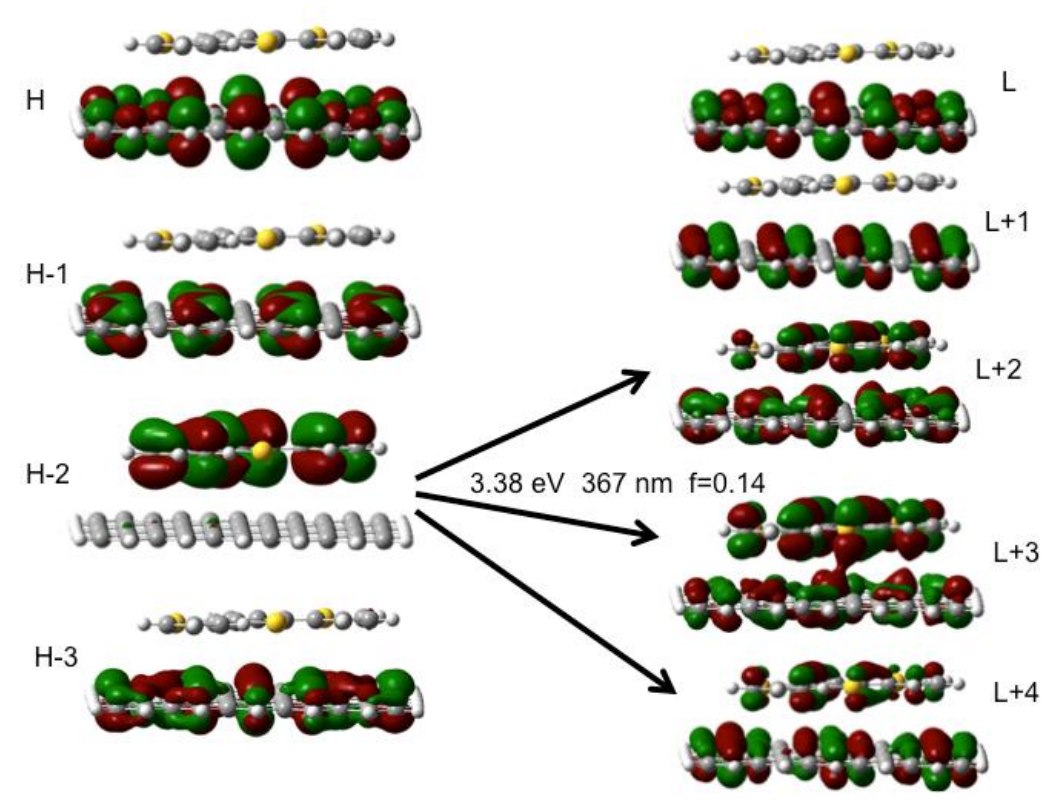
εμφανίζει δυο αντιστρεπτές οξειδώσεις με δυναμικό +0.09 V and +0.26 V (Εικόνα 7γ). Το CV γράφημα του υλικού **9T/eG** αποκαλύπτει την ανοδική μετατόπιση της πρώτης οξείδωσης κατά 60mV και της δεύτερης κατά 50 mV, ενώ και οι δυο εμφανίζονται ως αντιστρεπτές διεργασίες, όμοια με το ελεύθερο ολιγοθειοφαίνιο. Γίνεται κατανοητό πως η παρουσία των φύλλων γραφενίου ευνοεί την οξείδωση του **9T** και γι' αυτό η οξείδωσή του πραγματοποιείται σε χαμηλότερο δυναμικό. Μια επιπλέον αδύναμη και ευρεία κορυφή αναγωγής, περίπου στα -0.35 V, σχετίζεται με την αναγωγή των φύλλων γραφενίου. Το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα υπολογίστηκε σε 0.41 eV. Η ενέργεια της πρώτης διεγερμένης κατάστασης υπολογίστηκε σε 4.0 eV από το σημείο τομής του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής του **9T** (Εικόνα 7δ). Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την κατάσταση διεγερμένης κατάστασης (ΔG_{cs}) υπολογίστηκε -3.59 eV. Η τιμή αυτή είναι αρκετά πιο αρνητική, άρα θερμοδυναμικά ευνοούμενη, από την αντίστοιχη για το υλικό **3T/eG** δείχνοντας πως ο σχηματισμός της είναι πιο πιθανός στο υβριδικό υλικό **9T/eG**. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα ολιγοθειοφαίνια που δεν φέρουν υποκαταστάτες σε α-θέση είναι ευαίσθητα έναντι του ηλεκτροπολυμερισμού στις συνθήκες της μέτρησης. Παρατηρήθηκε πως το ολιγοθειοφαίνιο **9T** είναι ευκολότερο να ηλεκτροπολυμεριστεί και αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός πως ο εκτεταμένος θειοφαινικός σκελετός σταθεροποιεί καλύτερα τα παραγόμενα φορτία που εμπλέκονται στην διεργασία.



Εικόνα 7. α) CV γραφήματα του **3T** (γκρι) και του υλικού **3T/eG** (μαύρο χρώμα), β) φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του **3T**, γ) CV γραφήματα του **9T** (γκρι) και του υλικού **9T/eG** (μαύρο χρώμα) και δ) φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του **9T**.

Για την θεωρητική μελέτη του σχηματισμού της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων στο υβριδικό υλικό χρησιμοποιήθηκε η θεωρία πυκνότητας-λειτουργικότητας (Density Functional Theory) και η χρονο-εξαρτημένη θεωρία πυκνότητας-λειτουργικότητας (Time-Dependent Density Functional Theory). (Σχήμα 3) Η συνάρτηση MO62X που κρίθηκε κατάλληλη για τις ασθενείς δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του τριθειοφαινίου **3T** και του γραφενίου στο υβριδικό υλικό, χρησιμοποιώντας το σετ 6-31G(d,p) που προσφέρει η Gaussian 09. Οι TDDFT υπολογισμοί αναπαρήγαγαν τα βασικά χαρακτηριστικά του φάσματος απορρόφησης του τριθειοφαινίου **3T** στη βασική κατάσταση, την κορυφή στα 346nm, με υψηλή δύναμη ταλάντωσης $f=0.81$. Η κορυφή μετατοπίζεται προς την κόκκινη πλευρά του φάσματος, στα 369nm, αν θεωρηθεί ότι η ένωση είναι σε διαλύτη THF, με την ίδια δύναμη ταλάντωσης. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζει το φάσμα φθορισμού, με

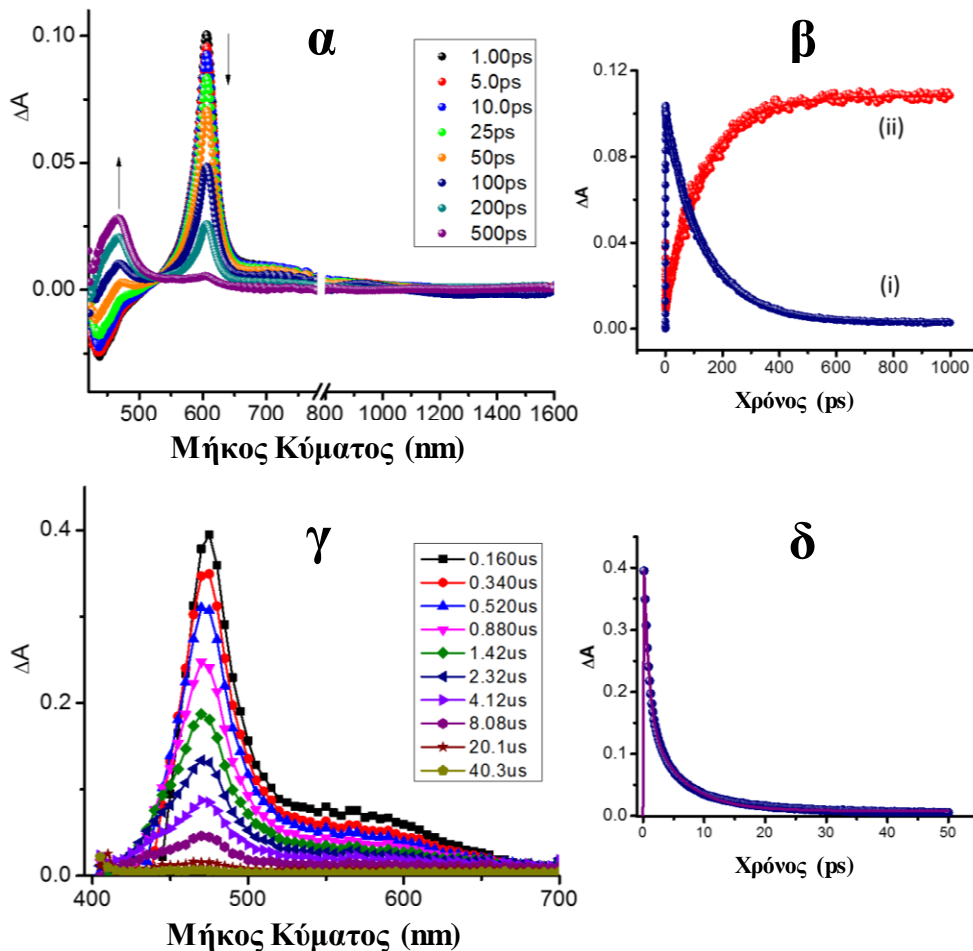
δύναμη ταλάντωσης $f=1.05$, όπου η μετατόπιση του φάσματος είναι κατά 51 nm (από τα 404 στα 455nm). Αντίθετα οι υπολογισμοί για το υβριδικό υλικό προβλέπουν καταστάσεις διαχωρισμού φορτίων με πολύ μικρές δυνάμεις ταλάντωσης στα 821nm (763nm για διαλύτη THF) και 447nm (434nm για διαλύτη THF). Αξιοσημείωτο είναι ότι η ενεργειακή κατάσταση για την πρώτη οπτική μετάβαση του τριθειοφαινίου **3T** στα 367nm (372nm για διαλύτη THF) εμφανίζει αξιόλογη δύναμη ταλάντευσης σε σχέση με τις παραπάνω. Η γραφική απεικόνιση των υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένων μοριακών τροχιακών και των χαμηλότερης ενέργειας κενών τροχιακών δίνει την εικόνα τον χαρακτήρα του μίγματος των κενών τροχιακών. Τα βέλη στο παρακάτω σχήμα δείχνουν τις βασικές δομικές διαμορφώσεις που οφείλονται στην πρώτη οπτική ενεργειακή μετάβαση του τριθειοφαινίου **3T**, όπου το μίγμα τροχιακών από το τριθειοφαίνιο στο τριθειοφαίνιο και από το τριθειοφαίνιο στο γραφένιο είναι χαρακτηριστικά για την διεργασία μεταφοράς φορτίου και εξηγεί τη μείωση του φθορισμού του τριθειοφαινίου στο υβριδικό υλικό. Η θεωρητική μελέτη συνεπώς συμφωνεί με τα πειράματα φθορισμού στο ελεύθερο τριθειοφαίνιο **3T** και στο υβριδικό υλικό. Επιπλέον, η γεωμετρία βελτιστοποιήθηκε μέσω της εφαρμογής του μοντέλου σε ένα μοντέλο γραφενίου με διαστάσεις 5X5 όπου το τριθειοφαίνιο **3T** φυσιο-προσροφημένο και σταθεροποιημένο στη δομή του υβριδικού υλικού με την απόσταση μεταξύ του οργανικού μορίου και του γραφενίου να είναι 3.45Å.



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών που εμπλέκονται στην πρώτη οπτική μετάβαση του **3T** στο υβριδικό υλικό **3T/eG** (26th root στα 367 nm). Τα βέλη υποδεικνύουν βασικούς συντελεστές που συμβάλουν στην δημιουργία της πρώτης βασικής οπτικής μετάβασης.

Οι παράμετροι αυτές δείχνουν ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb της τάξης των 4.2eV για την διεργασία μεταφοράς φορτίου από το τριθειοφαίνιο **3T** στο γραφένιο. Εφαρμόζοντας την εξίσωση του Mulliken $E_{CT} = IP_D - E_{EA} - 1/R_{DA}$, η οποία βρίσκει εφαρμογή στον υπολογισμό της ενέργειας μιας διεγερμένης κατάστασης μεταφοράς φορτίων, όπου α) το δυναμικό ιονισμού (IP) για το **3T** υπολογίστηκε 6.5eV και αποτελεί την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του ουδέτερου μορίου και το κατιόντος, β) την ηλεκτρονική συγγένεια (EA) που στο μοντέλο μας βρέθηκε 3.0eV και αποτελεί τη διαφορά μεταξύ του ανιόντος και του ουδέτερου γραφενίου στο μοντέλο και γ) την απόσταση μεταξύ του οργανικού μορίου και του γραφενίου (R_{DA}) που είδαμε πως είναι 3.45Å, οδηγεί στο συμπέρασμα πως η ενέργεια της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων στο υβρίδιο είναι χαμηλότερη από την ενέργεια της βασικής κατάστασης του **3T** και οφείλεται στην μεγάλη ελκτική δύναμη Coulomb ($-1/R_{DA}$). Επομένως, συμπεραίνουμε πως, πέρα από την διεγερμένη κατάσταση που είδαμε παραπάνω, η κατάσταση διαχωρισμού φορτίων και η μεταφορά φορτίου από το τριθειοφαίνιο **3T**

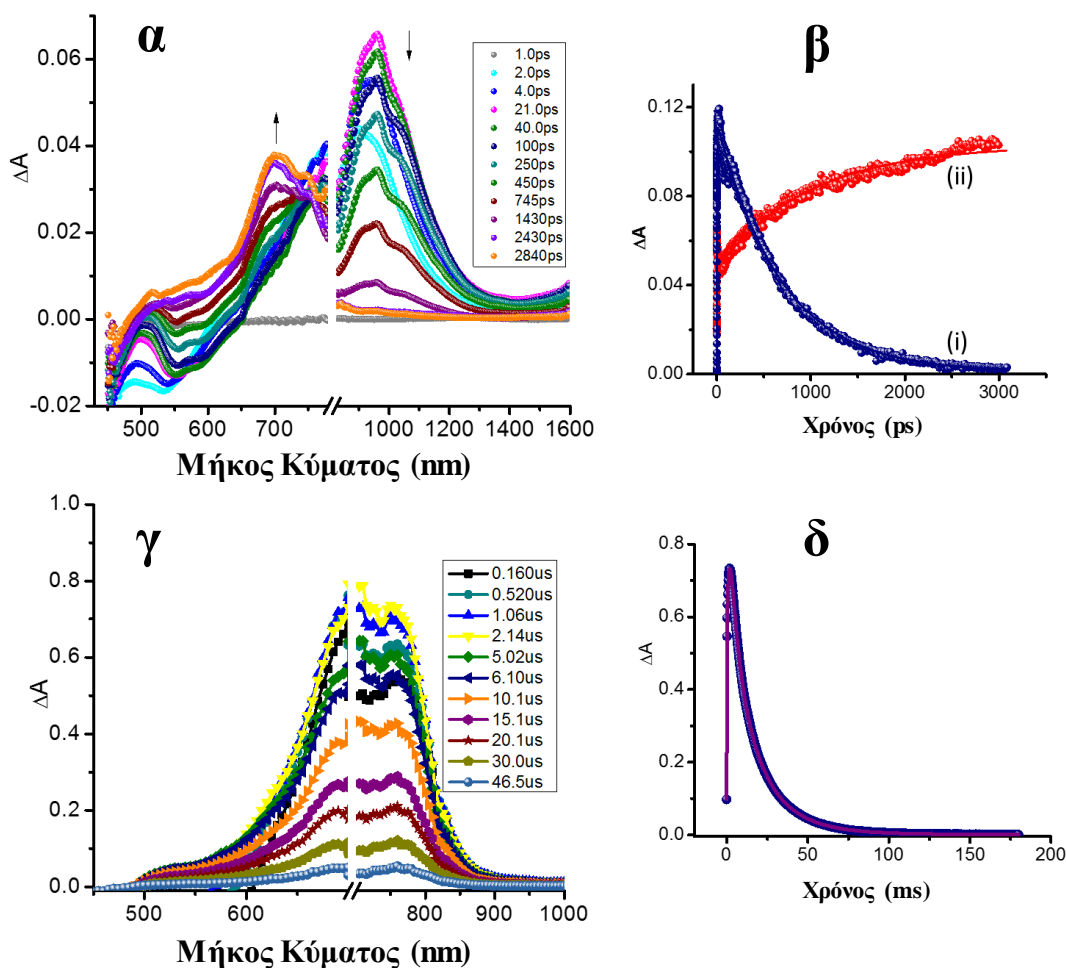
προς το γραφένιο δύναται να λάβει χώρα ακόμα και στη βασική ενεργειακή κατάσταση του οργανικού μορίου. Ωστόσο η εξίσωση του Mulliken δεν ήταν δυνατό να εφαρμοστεί συγκεκριμένα για την μελέτη αυτής της διεργασίας. Για το λόγο αυτό συμπληρωματικοί υπολογισμοί με τη μέθοδο TDDFT ήταν αναγκαίοι και προκύπτει το συμπέρασμα πως είναι δυνατός ο σχηματισμός της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων (όπου το τριθειοφαίνιο **3T** είναι θετικά φορτισμένο και το γραφένιο αρνητικά φορτισμένο) όπως αυτή που διαπιστώθηκε από τα πειράματα φασματοσκοπίας παροδικής απορρόφησης φεμπτο-δευτερολέπτου που θα παρουσιαστούν κατόπιν. Δυστυχώς, οι θεωρητικοί υπολογισμοί για το υβριδικό υλικό **9T/eG** δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν με την διαθέσιμη υπολογιστική ισχύ καθώς η μελέτη της φυσιορρόφησης του ολιγοθειοφαινίου **9T** στο γραφένιο απαιτεί την χρήση ενός πολύ μεγάλου μοντέλου γραφενίου που αυξάνει τις απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ.



Εικόνα 9. α) Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των φεμπτο-δευτερολέπτων, του **3T** σε THF, β) καμπύλες απόσβεσης των κορυφών στα (i) 601 nm και (ii) 470 nm, γ) φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των νανο-δευτερολέπτων, του **3T** σε THF, και δ) καμπύλη απόσβεσης της κορυφής στα 470 nm.

Για να ολοκληρώσουμε την μελέτη των υλικών αυτών πραγματοποιήθηκαν μελέτες φωτοδιέγερσης των υλικών και καταγραφή της απορρόφησης των ασταθών ενδιαμέσων των φωτοεπαγόμενων διεγερμένων καταστάσεων (Transient Absorption Spectroscopy/TA). Επιχειρήσαμε έτσι να πιστοποιήσουμε την ύπαρξη μηχανισμού μεταφοράς φορτίου από τα ολιγοθειοφαινία προς τα φύλλα του γραφενίου. Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται μια ισχυρή παροδική απορρόφηση στα 601nm, που οφείλεται στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση του ολιγοθειοφαινίου **3T**, και παράγεται αμέσως μετά την φωτοδιέγερσή του με πηγή ακτινοβολίας 400nm και παλμό συχνότητας της

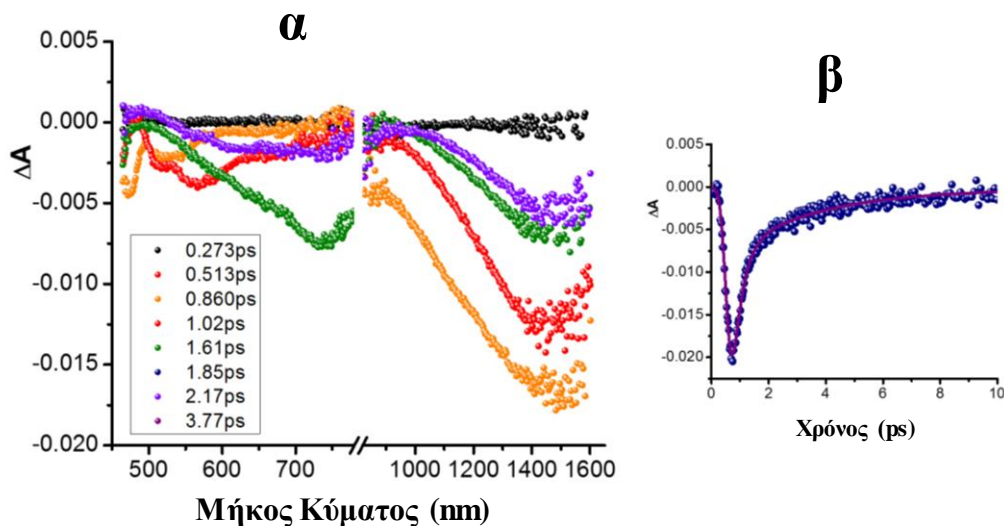
τάξης των 10^{-12} δευτερολέπτων. Επιπλέον παρατηρήθηκε αρνητική απορρόφηση στα 436nm που οφείλεται στον φθορισμό του $3T$ η οποία γίνεται θετική όταν ο παλμός της διεγείρουσας ακτινοβολίας πλησιάσει και τελικά ξεπεράσει το χρόνο ζωής της πρώτης βασικής κατάστασης. Η κορυφή στα 601nm αποδιεγείρεται με ρυθμό $7.52 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ και ημιζωή 133 ps (Εικόνα 9δ) με την ταυτόχρονη εμφάνιση μιας νέας απορρόφησης στα 470nm που οφείλεται σε ενδομοριακή μετάβαση από την απλή διεγερμένη κατάσταση ($^13T^*$) στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση ($^33T^*$) (Εικόνα 9γ). Ο χρόνος των 133ps βρίσκεται σε συνάφεια με τον χρόνο ημιζωής που υπολογίστηκε προηγουμένως στη μελέτη εκπομπής φθορισμού του $3T$. Για να χαρακτηριστεί η απορρόφηση των 470nm πραγματοποιήθηκε φωτοδιέγερση του $3T$ με παλμούς στην κλίμακα των 10^{-9} έως 10^{-6} s και όπως φαίνεται στην Εικόνα 9γ υπάρχει σταδιακή εμφάνιση και ενίσχυση απορρόφησης στα 470nm με ένα ευρύ ώμο που εκτείνεται στα 630nm. Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στο σχηματισμό της τριπλής κατάστασης του ολιγοθειοφαινίου ($^33T^*$) και αποσβαίνει με ρυθμό $1.76 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.



Εικόνα 10. α) Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των φεμπτο-δευτερολέπτων, του **9T** σε THF, β) καμπύλες απόσβεσης των κορυφών στα (i) 958 nm και (ii) 702 nm, γ) φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των νανο-δευτερολέπτων, του **9T** σε THF, και δ) καμπύλη απόσβεσης της κορυφής στα 752 nm.

Το φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των φεμπτο-δευτερολέπτων, του **9T** σε THF εμφανίζει αρνητική απορρόφηση στα 550 nm που οφείλεται στον φθορισμό του και θετική απορρόφηση στα 958 nm με την ταυτόχρονη παρουσία ώμων στα 908 and 1036 nm που συνδέονται τον σχηματισμό της πρώτης διεγερμένης κατάστασης του **9T**. Με την αύξηση του χρόνου του παλμού (η πηγή διέγερσης είναι 400nm) εμφανίζονται νέες απορροφήσεις στα 702 και 752 nm που παράγονται από την μετάβαση στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του **9T** ($^3\mathbf{9T}^*$). Ο χρόνος ζωής των κορυφών στα 958 and 702 nm αναπαριστούν την απόσβεση της $^1\mathbf{9T}^*$ και την δημιουργία της $^3\mathbf{9T}^*$ (Εικόνα 10b). Η απορρόφηση των 958 nm αποσβένει με ρυθμό 1.46×10^9

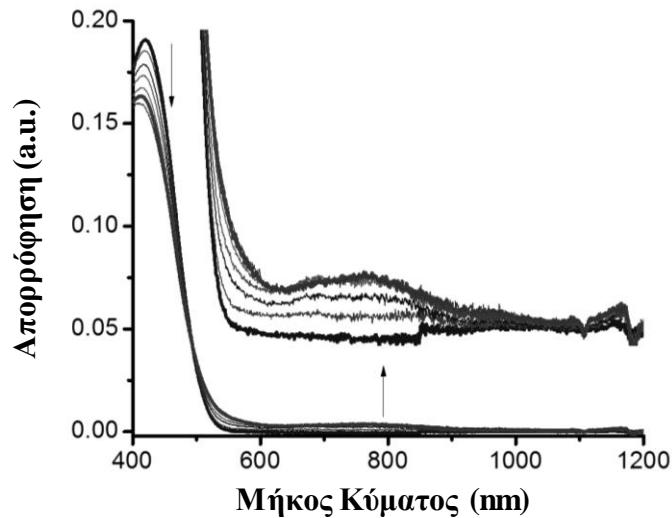
s^{-1} και ο χρόνος ημιζωής είναι 684 ps, σε συμφωνία με τον χρόνο ημιζωής του φθορισμού του **9T** που παρουσιάστηκε νωρίτερα. Φωτοδιεγείροντας το ολιγοθειοφαίνιο **9T** με παλμό στην κλίμακα των νανο-δευτερολέπτων παρατηρήθηκαν παροδικές απορροφήσεις στα 702 and 752 nm (Εικόνα 10γ). Η ${}^3\mathbf{9T}^*$ αποσβαίνει με ρυθμό $1.07 \times 10^5 s^{-1}$ (Εικόνα 10d).



Εικόνα 11. α) Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των φεμπτο-δευτερολέπτων, του γραφενίου (**eG**) σε THF και β) ο χρόνος απόσβεσης της κορυφής στα 1050 nm.

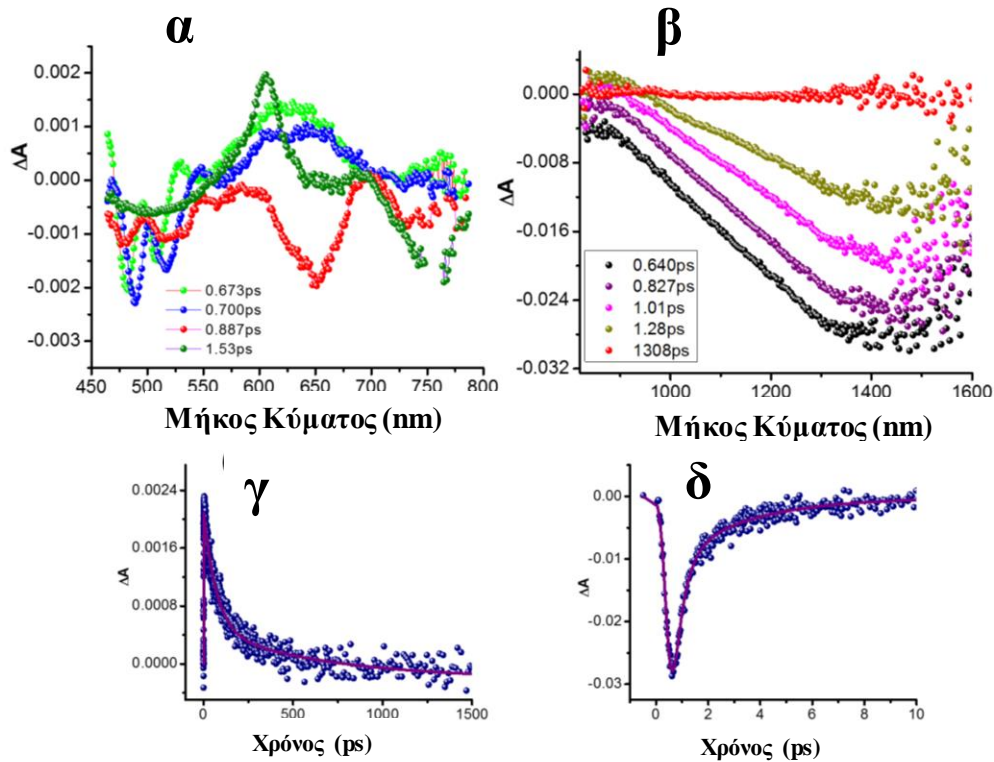
Το φάσμα παροδικών απορροφήσεων του γραφενίου (**eG**) υπό τις ίδιες συνθήκες διέγερσης στην κλίμακα του φεμπτο-δευτερολέπτου, εμφανίζει τον σχηματισμό οπτικών φωνονίων με ελάχιστη ένταση στα 737 και 1460 nm. Τα σήματα αυτά αποσβένουν ταχύτητα (3.12ps). Η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική για το γραφένιο και γνωστή στη βιβλιογραφία.^{4,6,13,19} Επιχειρήθηκε επίσης η μελέτη των παροδικών απορροφήσεων των ολιγοθειοφαινίων **3T** και **9T** σε συνθήκες χημικής ή ηλεκτροχημικής οξείδωσης για να χαρακτηριστούν οι ιδιότητες των οξειδωμένων ενδιαμέσων, ωστόσο τα φάσματα που ελήφθησαν ήταν ιδιαίτερα πολύπλοκα πιθανώς λόγω της τάσης τους να πολυμερίζονται. Μια καλύτερη εικόνα εμφάνισε το φάσμα παροδικών απορροφήσεων του οξειδωμένου ολιγοθειοφαινίου **9T**. (Εικόνα 12). Μια νέα απορρόφηση στην περιοχή των 600-810nm υποδηλώνει τον σχηματισμό οξειδωμένων προϊόντων. Οι μελέτες αυτές είναι προκαταρκτικές

και απαραίτητες για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε τις φασματοσκοπικές αλλαγές που θα εμφανιστούν κατά την μελέτη των υβριδικών υλικών.



Εικόνα 12. Φασματοσκοπικές αλλαγές κατά την προσθήκη οξειδωτικού (τετραφθοροβορικό νιτροζόνιο) σε διάλυμα του **9T** σε THF.

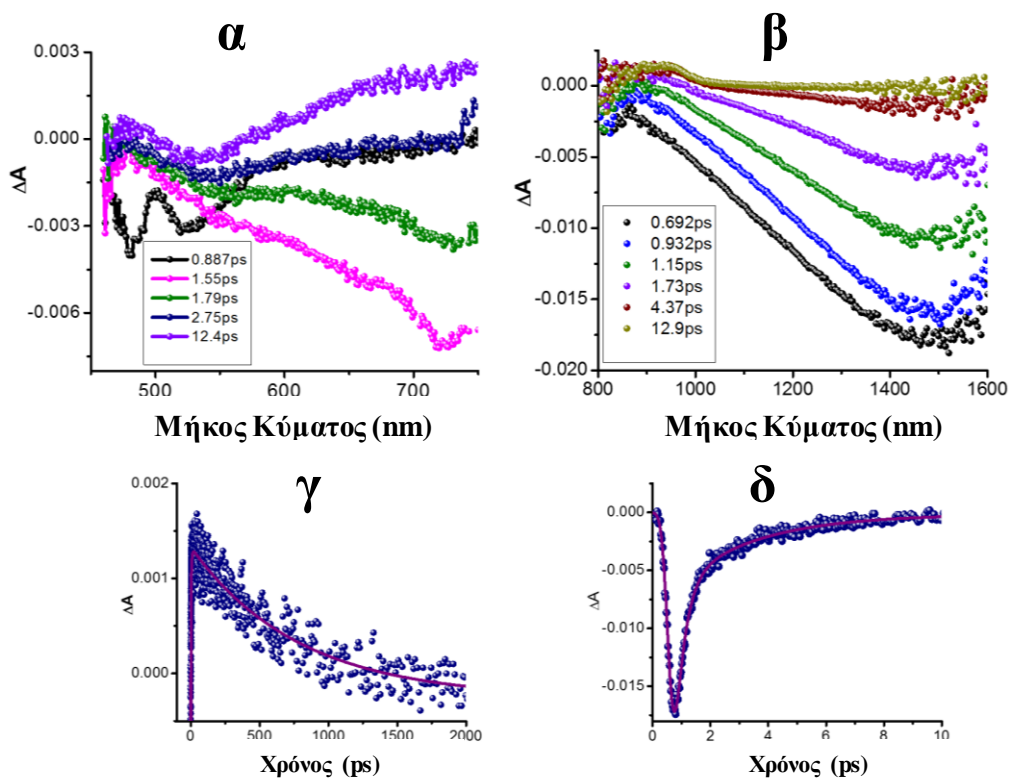
Μελετώντας τα φάσματα απορρόφησης των παροδικών ενδιάμεσων για το υβριδικό υλικό **3T/eG** παρατηρούμε ότι οι απορροφήσεις των οπτικών φωνονίων του γραφενίου αναπτύσσονται πλήρως σε λιγότερο από 1ps και η απορρόφηση της $^1\mathbf{3T}^*$ στα 600 nm ξεκάθαρα εμφανίζεται (Εικόνα 13a, φάσμα απορρόφησης στα 1.5 ps) υποδεικνύοντας την διέγερση του των μονάδων **3T** στο υβριδικό υλικό. Η απόσβεση της $^1\mathbf{3T}^*$ στο υβριδικό υλικό είναι ταχύτατη και αναλύεται από εκθετική συνάρτηση με σταθερές 71 και 687 ps (Fig. 13γ). Ο χρόνος ημιζωής των 687ps είναι μεγαλύτερος από αυτόν της $^1\mathbf{3T}^*$ του ελεύθερου ολιγοθειοφαινίου και πιθανώς να οφείλεται σε μονάδες που έχουν απελευθερωθεί στο διάλυμα. Ο γρήγορος χρόνος αποδίδεται στην μεταφορά φορτίου (ηλεκτρονίου) από το φωτοδιεγερμένο **3T** προς τα φύλλα του γραφενίου. Η σταθερά σχηματισμού της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων (k_{CS}) υπολογίστηκε $7.52 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Η αποδιέγερση των οπτικών φωνονίων του γραφενίου (**eG**) στο υβριδικό υλικό εμφανίζεται ελάχιστα ταχύτερη (2.86 ps).



Εικόνα 13. Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των φεμπτο-δευτερολέπτων, του υβριδικού υλικού $3\mathbf{T}/\mathbf{eG}$ α) στην περιοχή του ορατού και β) στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους. Χρόνοι ζωής των κορυφών στα γ) 600 nm, και δ) 1450 nm.

Στο υβριδικό υλικό $9\mathbf{T}/\mathbf{eG}$ το φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των φεμπτο-δευτερολέπτων (Εικόνα 14), συνιστά την ύπαρξη διεργασίας διαχωρισμού φορτίων, δηλαδή την ροή ηλεκτρονίων από το ολιγοθειοφαίνιο $9\mathbf{T}$ προς το γραφένιο. Αμέσως μετά την φωτοδιέγερση (400nm) σχηματίζονται οι απορροφήσεις των οπτικών φωνονίων του \mathbf{eG} στην περιοχή του ορατού και του εγγύς υπεριώθρου σε χρόνο κάτω από 1 ps με ταυτόχρονη ανάπτυξη ευρείας απορρόφησης στην περιοχή που εκτείνεται στα 650-950 nm και όπως είδαμε οφείλεται στο σχηματισμό της $^19\mathbf{T}^*$ (Εικόνα 14a, φάσμα απορρόφησης στα 12.4 ps). Η απόσβεση της $^19\mathbf{T}^*$ αναλύεται με εκθετική συνάρτηση που δίνει δυο πληθυσμούς με σταθερές χρόνου τα 4.5 and 781 ps. Αποδίδουμε τον αργό χρόνο σε ελεύθερα μόρια $9\mathbf{T}$ που έχουν αποδεσμευτεί από το υβριδικό υλικό και τον γρήγορο χρόνο στην κατάσταση διαχωρισμένων φορτίων. Η σταθερά k_{CS} υπολογίστηκε $2.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, περίπου 30 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη στο υλικό $3\mathbf{T}/\mathbf{eG}$. Η σταθερά αποδιέγερσης των οπτικών φωνονίων του γραφενίου είναι 2.77ps και είναι

ταχύτερη από το ελεύθερο **eG** (3.12 ps) και τι γραφένιο στο υβριδικό υλικό **3T/eG** (2.86 ps). Η πιο βραδεία τιμή της k_{CS} στο υλικό **3T/eG** σε σχέση με το υλικό **9T/eG** δείχνει ότι είναι δυσκολότερη η φωτοεπαγόμενη οξείδωση **3T**. Επιπλέον η υψηλή τιμή της k_{CS} στο υβριδικό υλικό **9T/eG** οφείλεται στην ικανότητα του **9T** να δρα ως πιο αποτελεσματικός δότης ηλεκτρονίων προς την επιφάνεια του γραφενίου. Μάλιστα, η πειραματική τιμή που υπολογίστηκε για την k_{CS} είναι σε συμφωνία με αντίστοιχες περιπτώσεις συστημάτων στις οποίες το γραφένιο χρησιμοποιείται ως δέκτης ηλεκτρονίων σε συστήματα δότη-δέκτη.^{4, 14}



Εικόνα 14. Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων, στην κλίμακα των φεμπτο-δευτερολέπτων, του υβριδικού υλικού **9T/eG** α) στην περιοχή του ορατού και β) στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους. Χρόνοι ζωής των κορυφών στα γ) 950 nm, και δ) 1450 nm.

Συμπεράσματα

Τροποποιώντας την μέθοδο αποφλοιώσης γραφίτη με τη χρήση υπεροξέος επιτύχαμε την παραγωγή επαρκούς ποσότητας εξαιρετικής ποιότητας ολιγοστιβαδικού γραφενίου το οποίο εν συνεχεία τροποποιήθηκε υπερμοριακά με δυο ολιγοθειοφαίνια που φέρουν 3 (**3T**) και 9 (**9T**) θειοφαινικούς δακτυλίους δίνοντας τα υβριδικά υλικά **3T/eG** και **9T/eG**, αντίστοιχα. Επέδειξαν καλή σταθερότητα σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες και χαρακτηρίστηκαν πλήρως με φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές τεχνικές. Η μελέτη της μορφολογίας με μικροσκοπία HR-TEM πιστοποίησε την παρουσία φύλλων ολιγοστιβαδικού γραφενίου ($1 \leq n \leq 5$) τόσο στο αρχικό γραφένιο όσο και στα υβριδικά υλικά. Η χρήση της φασματοσκοπίας απορρόφησης και φθορισμού αποκάλυψε ισχυρή ηλεκτρονική αλληλεπίδραση των ολιγοθειοφαινίων με το γραφένιο που οφείλεται σε μεταφορά ενέργειας και φορτίου από τα οργανικά χρωμοφόρα προς το ανθρακικό πλέγμα. Περαιτέρω οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των υβριδικών υλικών υποδεικνύουν ότι είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενη η μετάβαση στην κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων, δηλαδή στην κατάσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα ολιγοθειοφαίνια προς τα φύλλα του γραφενίου. Τέλος η φασματοσκοπία απορρόφησης παροδικών ενδιάμεσων έδειξε ότι κατόπιν φωτοδιέγερσης πράγματι σχηματίζεται η κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων και χρόνους ημιζωής 71 ps για το υβριδικό υλικό **3T/eG** και 7.5 ps για το υβριδικό υλικό **9T/eG** με σταθερές σχηματισμού (k_{CS}) $9.52 \times 10^9 s^{-1}$ και $2.2 \times 10^{11} s^{-1}$ αντίστοιχα. Γίνεται αντιληπτό ότι το μήκος της ετεροκυκλικής αρωματικής αλυσίδας επηρεάζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ελεύθερων ολιγοθειοφαινίων και των αντίστοιχων υβριδικών υλικών τους. Το ολιγοθειοφαίνιο **9T** εμφανίζει 30 φορές ταχύτερο σχηματισμό της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων υποδηλώνοντας ικανότερη σταθεροποίηση των παραγόμενων φορτίων κατά μήκος της αλυσίδας. Η παρούσα μελέτη είναι η πρώτη ολοκληρωμένη καταγραφή των ιδιοτήτων ολιγοθειοφαινίων μικρής αλυσίδας σε αλληλεπίδραση με φύλλα γραφενίου.

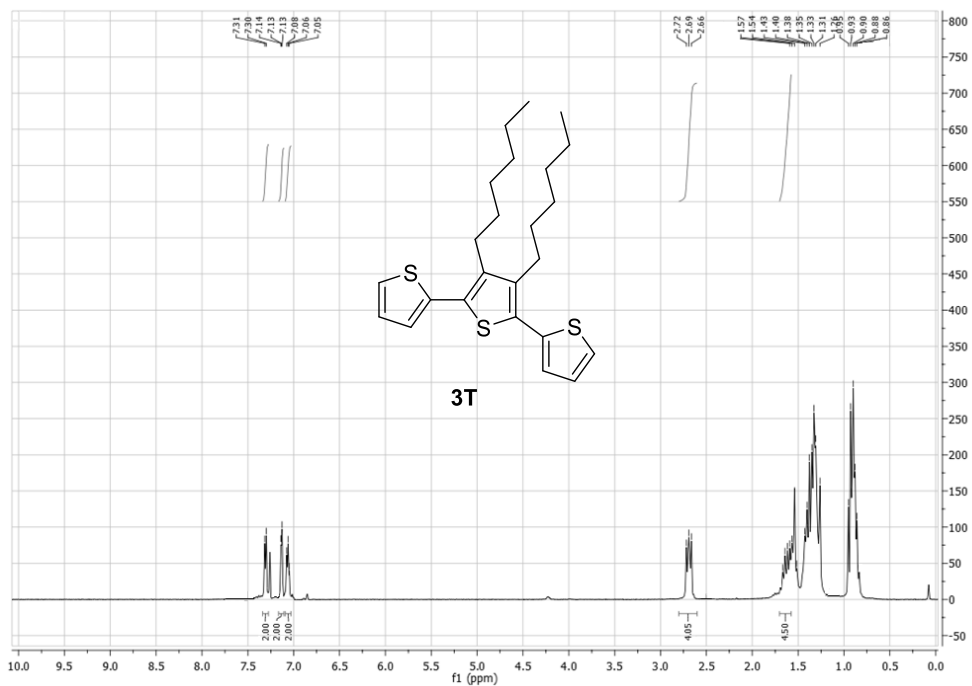
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Πειραματικό Μέρος

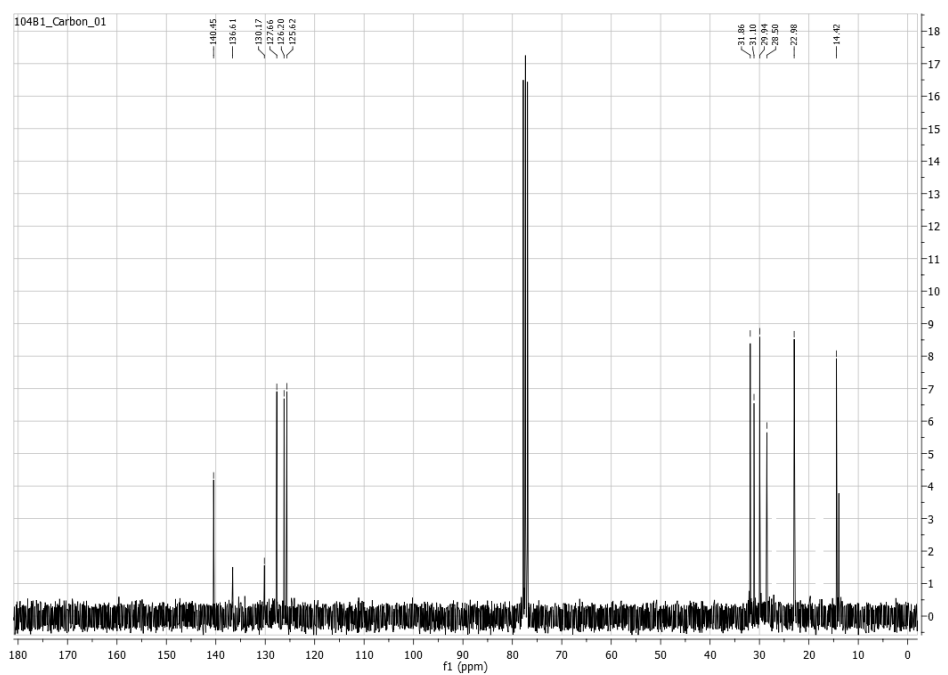
Σύνθεση του τριθειοφαινίου 3T

Σε φιάλη των 10mL μικροκυματικού αντιδραστήρα προστέθηκαν 100μL (0.32mmol, 1eq) 2,5-διβρωμο-3,4-εξυλοθειοφαινίου σε ξηρό DMF (συγκέντρωση διαλύματος 0,32M), 204μL (0.64mmol) 2-τριβυτυλο-στανυλοθειοφαινίου, 2% CuI (0.0064mmol, 1.2mg) και 1eq CsF (0.032mmol, 48.6mg), το μίγμα απαερώθηκε και κορέστηκε με αέριο άζωτο. Στη συνέχεια προστέθηκε ο καταλύτης Pd(PPh₃)₄ η φιάλη σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στον μικροκυματικό αντιδραστήρα. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε ισχύ 100W στους 120°C για μια ώρα. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχθηκε με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας με εκλουτή πετρελαϊκό αιθέρα. Με το πέρας της αντίδρασης η φιάλη ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα εμφανίζει μαύρο χρώμα λόγω της καταστροφής του καταλύτη παλλαδίου και της αποβολής μαύρου μεταλλικού παλλαδίου στο μίγμα της αντίδρασης. το μίγμα φιλτραρίστηκε μέσω πορώδους χωνιού πυριτίου που είχε στρωθεί με Celite. Στη συνέχεια προστέθηκε πετρελαϊκός αιθέρας για να ξεπλυθεί το προϊόν το οποίο και συλλέχθηκε στο διήθημα ως διαυγές κιτρινοπράσινο διάλυμα. Το διήθημα εκχυλίστηκε με απιονισμένο νερό. Η οργανική φάση ξηράνθηκε με άνυδρο θειικό μαγνήσιο, ακολούθησε φιλτράρισμα με διηθητικό χαρτί για να απομακρυνθούν τα στερεά και συμπυκνώθηκε. Από το ακάθαρτο υγρό που συλλέχθηκε απομονώθηκε το τελικό τριθειοφαινίου με χρωματογραφία στήλης, με silica gel και πετρελαϊκό αιθέρα ως εκλουτή. Η απόδοση της σύνθεσης ήταν 97% και το προϊόν (μετά τη συμπύκνωση του πετρελαϊκού αιθέρα) συλλέχθηκε ως κιτρινοπράσινο διαυγές έλαιο.

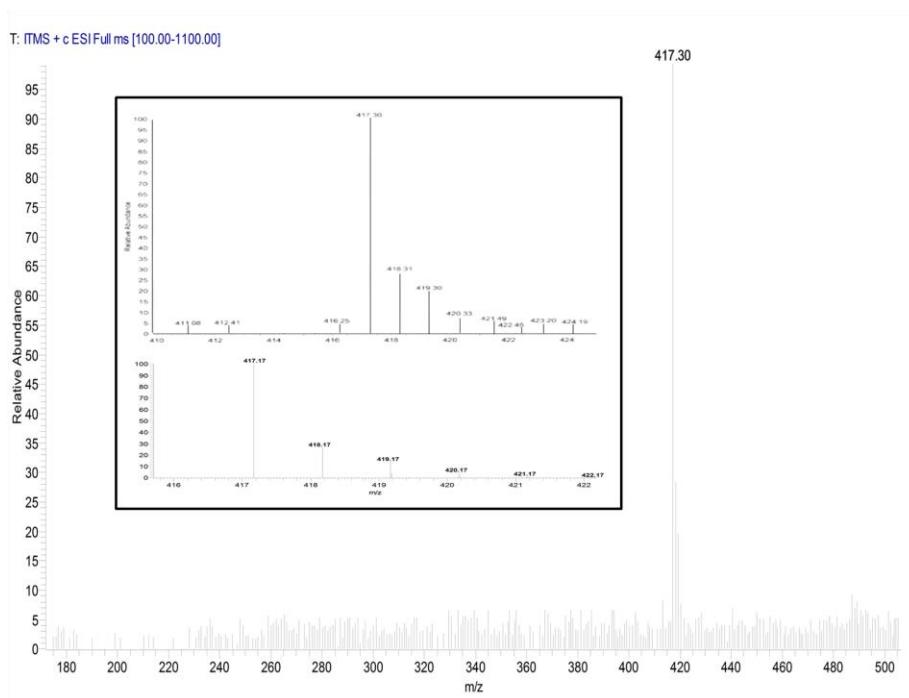
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 (m, 2H), 7.13 (m, 2H), 7.06 (m, 2H), 2.69 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.33 (m, 12H) και 0.88 (m, 6H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.42, 22.98, 28.50, 29.94, 31.10, 31.86, 125.62, 126.20, 127.66, 130.17, 136.61 και 140.45 ppm. MS: *m/z* calculated for [C₂₄H₃₂S₃ +1] 417.17; found 417.30.



Το φάσμα ¹H NMR του τριθειοφανίου **3T**.



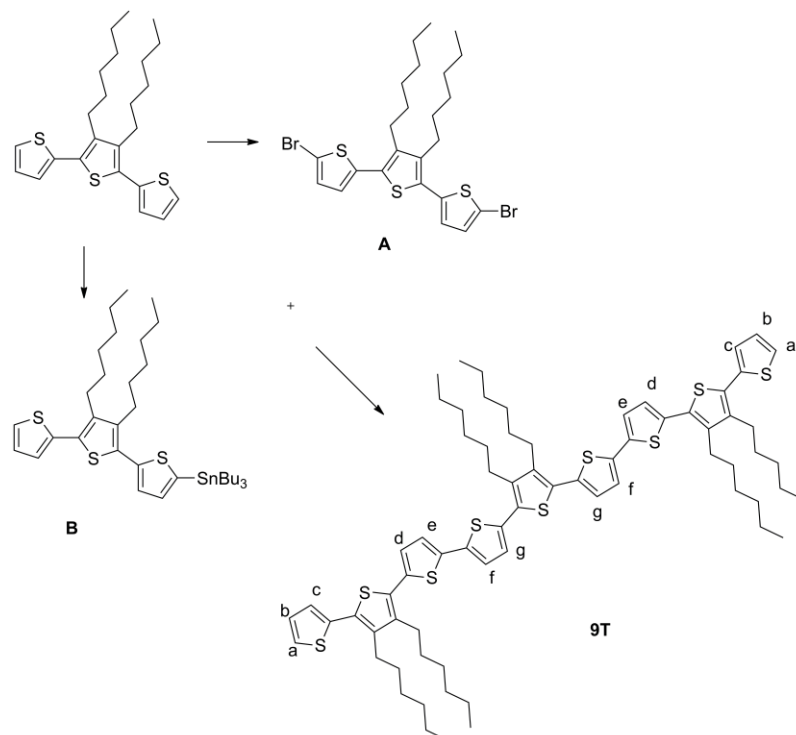
Το φάσμα ¹³C NMR του τριθειοφανίου **3T**.



Φάσμα μάζας του τριθειοφαινίου **3T**. Στο ένθετο πλαίσιο παρουσιάζεται η πειραματική (επάνω) και η θεωρητική (κάτω) ισοτοπική κατανομή της μάζας της ένωσης.

Σύνθεση του εννεαθειοφαινίου **9T**

Το εννεαθειοφαίνιο **9T** συντέθηκε μέσω της σύζευξης δυο παραγώγων του τριθειοφαινίου **3T**. Συγκεκριμένα το τριθειοφαίνιο **3T** μετατράπηκε στο παράγωγο **A** του και στο παράγωγο **B** όπως φαίνεται στο σχήμα. Κατόπιν τα δυο παράγωγα συζεύχθηκαν προς σχηματισμό της επιθυμητής ένωσης **9T**.



Σύνθεση ενδιάμεσου A. Σε ξηρή φιάλη διαλύεται 0.5 mmol τριθειοφαινίου **3T** σε 2 mL ξηρού N-διμέθυλο-φορμαμίδιου, η φιάλη σκεπάζεται με αλουμινόχαρτο για να προστατευτεί από το φως και ψύχεται στους -20°C . Κατόπιν προστίθεται 1 mmol N-βρωμοσουλφινυλίου, σε δυο δόσεις με ενδιάμεσο χρόνο 3 ώρες, η αντίδραση αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και αναδεύεται επιπλέον για 10 ώρες. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (silica, πετρελαϊκός αιθέρας) για να διαπιστωθεί η κατανάλωση του **3T**. Κατόπιν προστίθεται τετραυδροφουράνιο και κορεσμένο διάλυμα χλωριδίου του νατρίου και το μίγμα εκχυλίζεται. Η οργανική φάση συλλέγεται, ξηραίνεται με άνυδρο θειικό μαγνήσιο και συμπυκνώνεται. Απόδοση 70%. Το προϊόν δεν επεξεργάστηκε περαιτέρω και χρησιμοποιήθηκε ως έχει στο επόμενο βήμα.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.05$ (d, 2H), 6.85 (d, 2H), 2.53 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.30 (m, 12H), 0.86 (m, 6H) ppm.

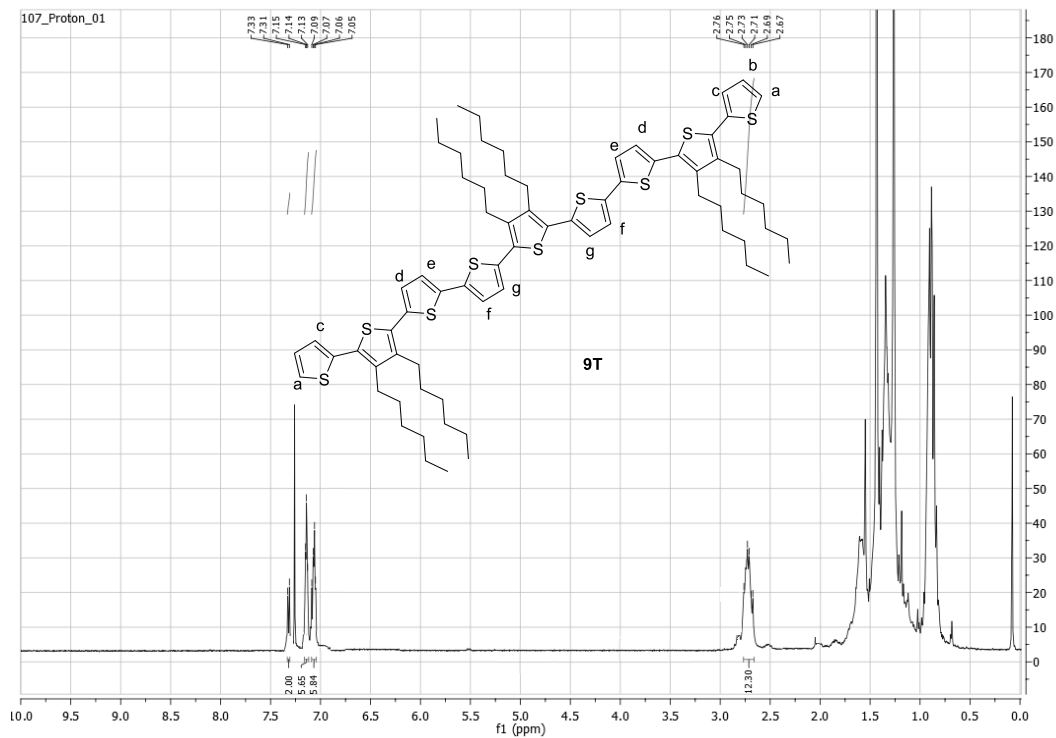
Σύνθεση του ενδιάμεσου B. Σε ξηρή φιάλη 0.5mmol τριθειοφαινίου **1** διαλύεται σε 5 mL ξηρού τετραυδροφουρανίου και το μίγμα ψύχεται στους -20°C υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην 0.6 mmol βουτυλο-λιθίου (διάλυμα 2.5M σε εξάνια) και το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα στην ίδια θερμοκρασία. Κατόπιν, στην ίδια θερμοκρασία, προστίθενται 0.7 mmol τριβουτυλο-

στανυλογλωριδίου και το μίγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και μένει υπό ανάδευση για 10 ώρες. Η αντίδραση ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (silica, πετρελαϊκός αιθέρας) για να διαπιστωθεί η κατανάλωση του **1**. Στη συνέχεια προστίθεται πετρελαϊκός αιθέρας και το μίγμα εκχυλίζεται δυο φορές με κορεσμένο υδατικό διάλυμα γλωριδίου του αμμωνίου. Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο θειικό μαγνήσιο, διηθείται, συμπυκνώνεται και παραλαμβάνεται σκούρο πράσινο λάδι. Απόδοση 70%. Το προϊόν δεν επεξεργάστηκε περαιτέρω και χρησιμοποιήθηκε ως έχει στο επόμενο βήμα.

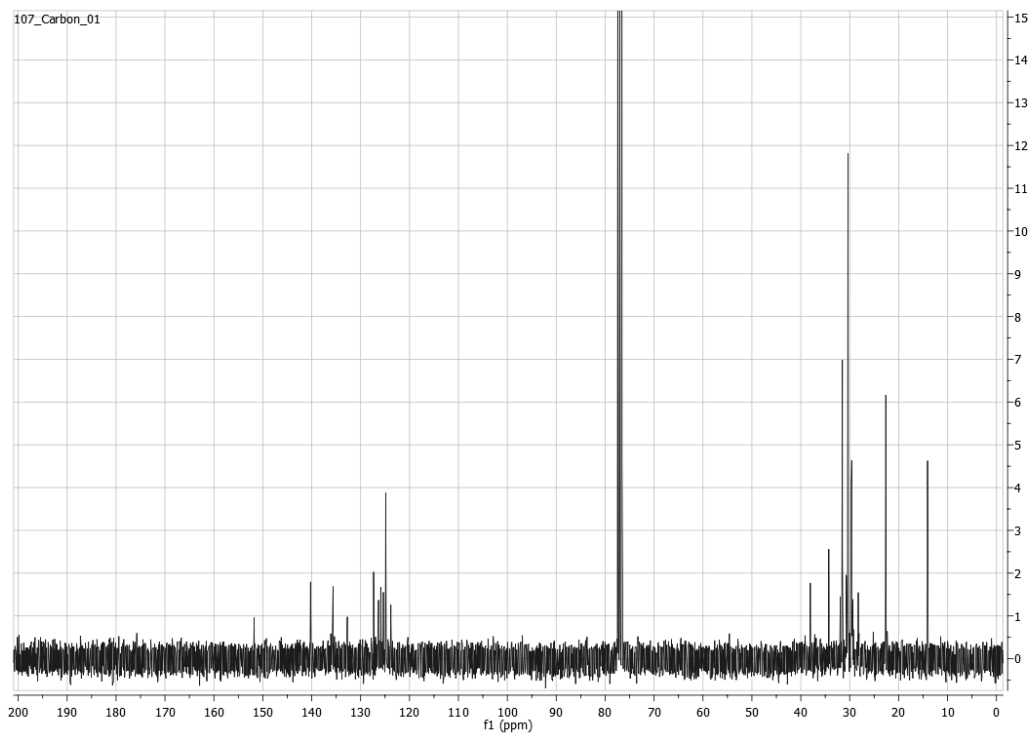
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.33 (d, 1H), 7.24 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 2.71 (m, 4H), 1.54 (m, 10H), 1.33 (m, 24H), 0.88 (m, 6H) και 0.80 (m, 9H) ppm.

Αντίδραση σύζευξης Stille των ενδιάμεσων A και B προς σχηματισμό του εννεαθειοφαινίου 9T. Σε φιάλη των 10mL μικροκυματικού αντιδραστήρα, 0.2 mmol **B** και 0.4 mmol **A** διαλύονται σε 3 mL ξηρού N-διμεθυλοφορμαμίδιου. Προστίθενται ακόμα 0.1 mmol ιωδιδίου του χαλκού, 0.01 mmol φθοριδίου του καισίου και το μίγμα απαερώνεται. Τέλος προστίθεται 0.1mmol τετράκις-τριφαινυλοφωσφινο-παλλάδιο(0) και το σκεύος τοποθετείται σε μικροκυματικό αντιδραστήρα. Η αντίδραση αφήνεται για μια ώρα σε συνθήκες θέρμανσης 140°C , ισχύς αντιδραστήρα 200Watt και πίεσης 100psi. Το καθαρό, κόκκινο στερεό, απομονώνεται με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας SiO_2 και πετρελαϊκό αιθέρα ως εκλουτή. Απόδοση 20%.

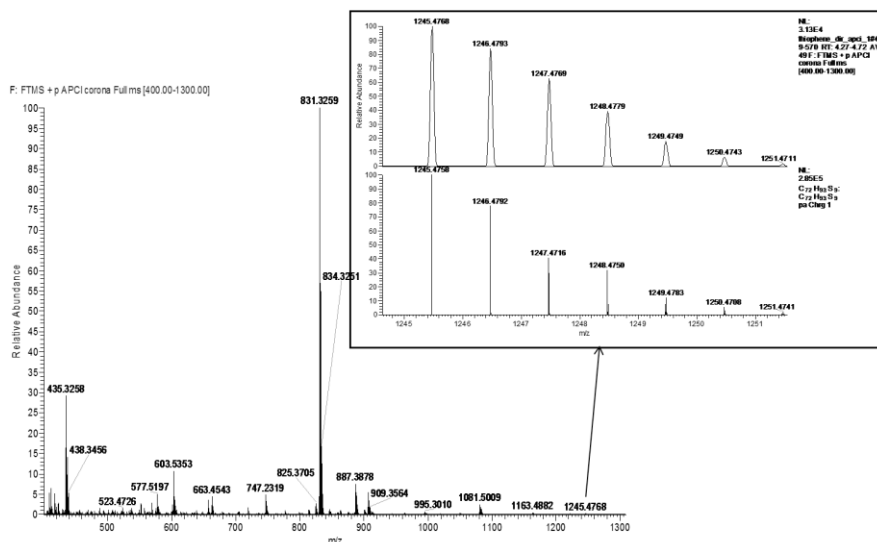
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.13 (m, 2H), 7.10 (m, 6H), 7.06 (m, 6H), 2.72 (m, 12H), 1.60 (m, 12H) 1.31 (m, 36H) και 0.86 (m, 18H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 151.66, 140.25, 135.63, 132.71, 127.34, 126.34, 125.88, 125.35, 124.86, 123.8, 38.06, 34.27, 31.92, 31.50, 30.72, 30.36, 29.69, 29.59, 28.25, 22.62 και 14.09 ppm. HR-MS: m/z calculated for $[\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{S}_3+1]$ 1245.4758; found 1245.4768.



Φάσμα ^1H NMR του εννεαθειοφανίου **9T**.



Φάσμα ^{13}C NMR του εννεαθειοφανίου **9T**.



Φάσμα μάζας του εννεαθειοφαινίου **9T**. Στο ένθετο πλαίσιο παρουσιάζεται η πειραματική (επάνω) και η θεωρητική (κάτω) ισοτοπική κατανομή της μάζας της ένωσης

Παρασκευή αποφλοιωμένου γραφίτη (eG)

Μίγμα 100 mg γραφίτη (>75%, >150 mesh) και 50 mL χλωροσουλφονικού οξέος τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 8h. Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας η θερμοκρασία του λουτρού ανήλθε από τους 30 °C στους 52 °C. Το τελικό μαύρο ομογενές αιώρημα εξουδετερώθηκε ιδιαιτέρως προσεκτικά και σταδιακά (σε πολύ καλά αεριζόμενο απαγωγό) με απιονισμένο νερό. Η εξουδετέρωση είναι ισχυρά εξώθερμη και παράγεται αέριο HCl. Το τελικό μίγμα φιλτράρεται υπό κενό διαμέσου μεμβράνης PTFE (μέγεθος πόρων 0.1 μm), και ξεπλένεται με άφθονο νερό και τελικά με μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο. Το παχύ στρώμα γραφενίου που προκύπτει επαναδιασπείρεται σε NMP σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια σε υπέρηχους ακίδας (tip-sonicator) και ένταση 10% για 30 λεπτά. Το μαύρο ομογενές αιώρημα αφήνεται σε ακινησία για μια εβδομάδα σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν τα 2/3 του υπερκείμενου αιωρήματος φιλτράρεται υπό κενό διαμέσου μεμβράνης PTFE (μέγεθος πόρων 0.1 μm), και ξεπλένεται με άφθονο νερό και τελικά με μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο.

Σύνθεση των υβριδικών υλικών **3T/eG** και **9T/eG**

Αποφλοιωμένο γραφένιο (**eG**) (2 mg) και το αντίστοιχο ολιγοθειοφαίνιο (**3T** ή **9T**) (3 mg), προστίθενται σε THF (5 mL), και το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 5 sec προς σχηματισμό μαύρου αιωρήματος και αφήνεται υπό ανάδευση για 18 ώρες. Κατόπιν το μίγμα φυγοκεντρείται για 5 λεπτά στις 4,000 στροφές/λεπτό και το υπερκείμενο που περιέχει την περίσσεια **3T** ή **9T** αντίστοιχα, αποχύνεται.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- (2) Stergiou, A.; Pagona, G.; N. Tagmatarchis, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 1580.
- (3) a) Economopoulos, S. P.; Tagmatarchis, N.; *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 12930;
b) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156.
- (4) Dirian, K.; Angeles Herranz, M.; Katsukis, G.; Malig, J.; Rodriguez-Perez, L.; Romero-Nieto, C.; Strauss, V.; Martin, N.; Guldi, D. M. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4335.
- (5) Zhang, X.; Hou, L.; Cnossen, A.; Coleman, A. C.; Ivashenko, O.; Rudolf, P.; van Wees, B. J.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 8957.
- (6) Ragoussi, M. E.; Malig, J.; Katsukis, G.; Butz, B.; Spiecker, E.; de la Torre, G.; Torres, T.; Guldi, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6421.
- (7) Xiao, B.; Wang, X.; Huang, H.; Zhu, M.; Yang, P.; Wang, Y.; Du, Y. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21303.
- (8) Economopoulos, S. P.; Rotas, G.; Miyata, Y.; Shinohara, H.; Tagmatarchis, N. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7499.
- (9) Karousis, N.; Ortiz, J.; Ohkudo, K.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Sastre-Santos, A.; Tagmatarchis, N. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20564.
- (10) Ragoussi, M. E.; Katsukis, G.; Roth, A.; Malig, J.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4593.
- (11) Mann, J.; Rodríguez-López, J.; Abruña, H.; Dichtel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17614.
- (12) Kozhemyakina, N.; Englert, J.; Yang, G.; Spiecker, E.; Schmidt, C.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5483.

- (13) a) Kiessling, D.; Costa, R. D.; Katsukis, G.; Malig, J.; Lodermeier, F.; Feihl, S.; Roth, A.; Wibmer, L.; Kehrer, M.; Volland, M.; Wagner, P.; Wallace, G. G.; Officer, D. L.; Guldi, D. M. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3085; b) Malig, J.; Romero-Nieto, C.; Jux, N.; Guldi, D. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 800; c) Malig, J.; Stephenson, A. W.; Wagner, P.; Wallace, G. G.; Officer, D. L.; Guldi, D. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8745; d) Geng, J.; Kong, B.-S.; Yang, S. B.; Jung, H.-T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5091.
- (14) Bikram, C.; Das, S. K.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; D'Souza, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11859.
- (15) Wojcik, A.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6697.
- (16) Malig, J.; Jux, R.; Kiessling, D.; Cid, J. J.; Vásquez, P.; Torres, T.; Guldi, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3561.
- (17) Kim, M.; Safron, N. S.; Huang, C.; Arnold, M. S.; Gopalan, P. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 182.
- (18) Ramakrishna Matte, H. S. S.; Subrahmanyam, K. S.; Venkata Rao, K.; George, S. J.; Rao, C. N. R. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *506*, 260.
- (19) KC, C. B.; Lim, G. N.; D'Souza, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5088.
- (20) Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3.
- (21) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *69*, 4108.
- (22) a) Vollmer, M. S.; Würthner, F.; Effenberger, F.; Emele, P.; Meyer, D. U.; Stümpfig, T.; Port, H.; Wolf, H. C. *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 260; b) Kanato, H.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Aso, Y.; Nakamura, T.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7183.
- (23) Huynh, T.-P.; Sharma, P. S.; Sosnowska, M.; D'Souza, F.; Kutner, W. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *47*, 1.
- (24) Barbarella, G.; Melucci, M.; Sotgiu, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581.

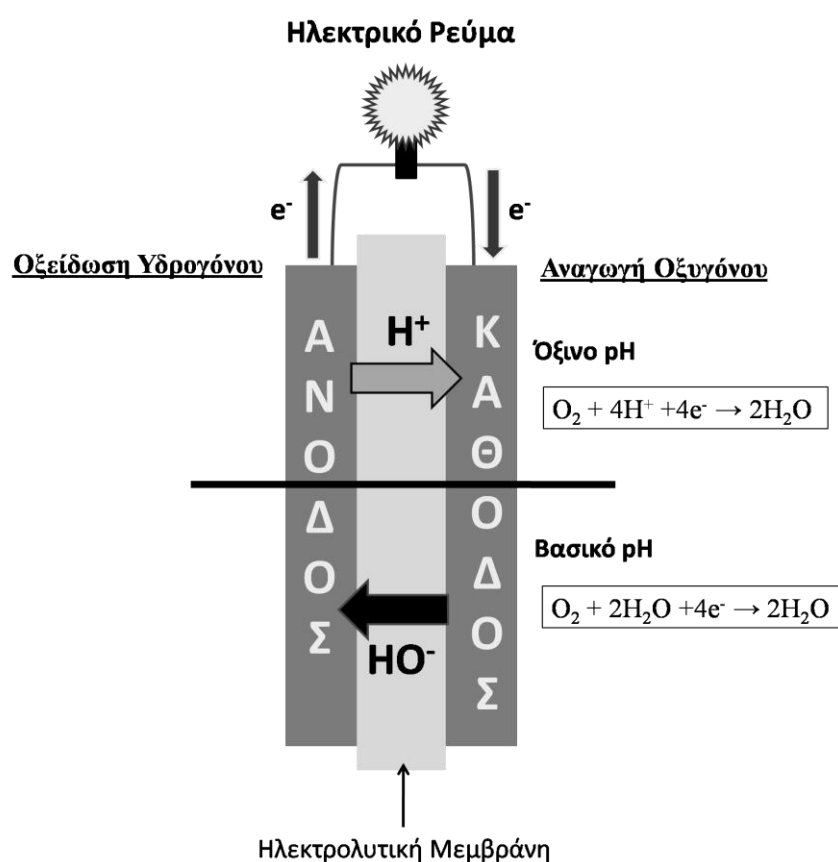
- (25) Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537.
- (26) Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Segura, J. L.; Bäurle P. in *Handbook of Thiophene-Based Materials*, (Eds.: I. Perepichka, D. Perepichka), Wiley-VCH, United Kingdom, 2009.
- (27) a) Domagala, W.; Lapkowski, M.; Guillerez, S.; Bidan, G. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2379; b) Zak, Z.; Lapkowski, M.; Guillerez, S.; Bidan, G. *Synth. Met.* **2005**, *152*, 185.
- (28) Capozzi, B.; Dell, E. J.; Berkelbach, T. C.; Reichman, D. R.; Venkataraman, L.; Campos, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10486.
- (29) Shokri, R.; Agnés Lacour, M.-A.; Jarrosson, T.; Lère-Porte, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Vonau, F.; Aubel, D.; Cranney, M.; Reiter, G.; Simon, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5693.
- (30) Sun, X.; Zhang, J.; Wang, X.; Zhang, C.; Hu, P.; Mu, Y.; Wan, X.; Guo, Z.; Sei, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10317.
- (31) Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493.
- (32) Kim, D. H.; Lee, H. S.; Shin, H.-J.; Bae, Y.-S.; Lee, K.-H.; Kim, S.-W.; Choi, D.; Choi, J.-Y. *Soft Mater.* **2013**, *9*, 5355.
- (33) Behabtu, N.; Lomeda, J.-R.; Green, M. J.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Kosynkin, D. V.; Tsentelovich, D.; Nicholas, A.; Parra-Vasquez, G.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; Tour, J. M.; Pasquali, M. *Nat. Nanotech.* **2010**, *5*, 406.
- (34) a) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401; b) Gupta, A.; Chen, G.; Joshi, P.; Tadigadapa, S.; Eklund, P. C. *NanoLett.* **2006**, *6*, 2667.
- (35) (a) Hao, Y.; Wang, Y.; Wang, L.; Ni, Z.; Wang, Z.; Wang, R.; Koo, C. K.; Shen Z.; Thong, J. T. L. *Small*, **2010**, *6*, 195; (b) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rep.*, **2009**, *473*, 51.

- (36) Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinski, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1193.
- (37) Smie, ; Synowczyk, A.; Heinze, J.; Alle, R.; Tschuncky, P.; Götz, G.; Bäurle, P. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 87.
- (38) a) Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215; b) Zhao, Y.; Truhlar, D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

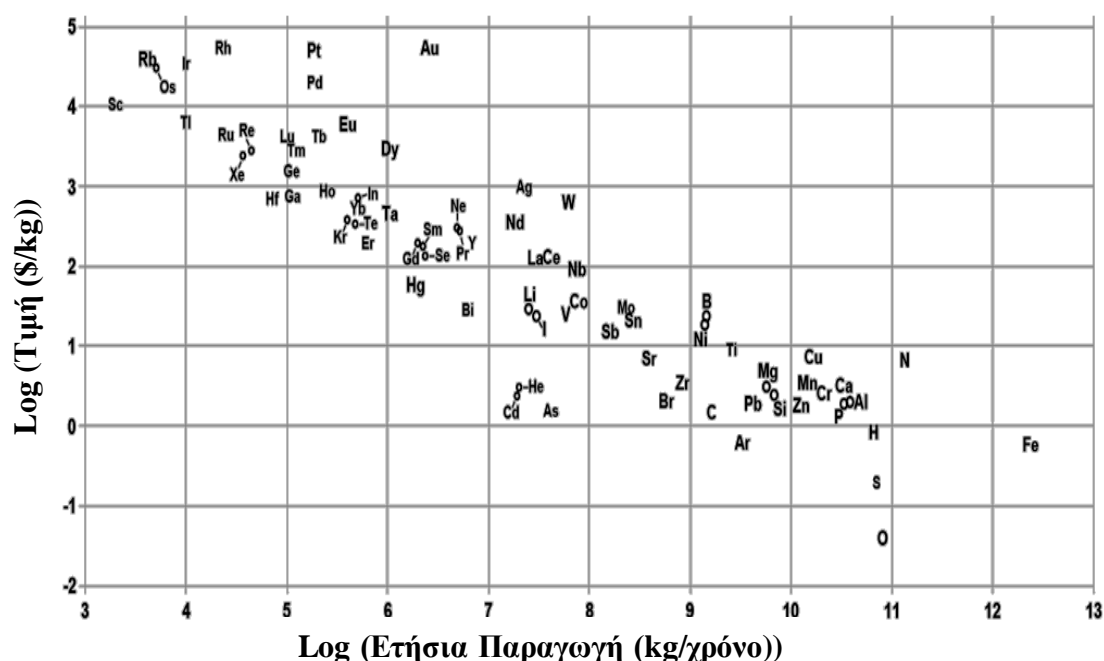
Εισαγωγή

Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction/ORR) αποτελεί μια θεμελιώδη αντίδραση σε σχήματα μετατροπής ενέργειας για τεχνολογικές εφαρμογές (π.χ. κελιά καυσίμων, μπαταρίες κλπ).¹ Στη φύση η αντίδραση αυτή καταλύεται από ειδικά ένζυμα που δεσμεύουν και εν συνεχεία λύουν το δεσμό οξυγόνου-οξυγόνου. Στις μη βιολογικές (τεχνολογικές) εφαρμογές η διεργασία αυτή πραγματοποιείται από νανοδομημένους καταλύτες, που βασίζονται σε μέταλλα, μεταλλικά σωματίδια, οργανικά ημιαγωγικά υλικά ή σύνθετα υβριδικά υλικά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (είτε σε κελί καυσίμου, είτε σε διάταξη μπαταρίας) είναι μια ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο και η απόδοσή της καθορίζει την συνολική απόδοση της διάταξης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης, διαφέρει ανάλογα με το pH (Σχήμα 1) και περιλαμβάνει τη μεταφορά είτε 2 ή 4 ηλεκτρονίων/μόριο οξυγόνου. Παρόλα αυτά η διεργασία είναι πολύπλοκη και δεν έχει επιτευχθεί η ακριβής περιγραφή της.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση κελιού καυσίμου, όπου περιγράφονται οι μηχανισμοί αναγωγής του O_2 σε όξινο και βασικό pH στην κάθοδο.

Η απόδοση και η αντοχή των καθοδικών ηλεκτροδίων σε μια τέτοια ηλεκτροχημική διάταξη καθορίζονται από τη φύση των υλικών αυτών, δηλαδή από τη χημική σταθερότητα, τη μορφολογία, την ικανότητα προσρόφησης του οξυγόνου κλπ. Στην επιλογή όμως του κατάλληλου καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο και το κόστος αυτού. Οι καταλύτες που εμφανίζουν την καλύτερη, ως σήμερα, απόδοση στις διατάξεις αυτές είναι υλικά που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα (Pd, Pt etc) τα οποία έχουν αυξημένο κόστος, το οποίο εκτοξεύεται περαιτέρω αν τα υλικά αυτά είναι εξαιρετικής καθαρότητας ή αν έχουν δεχτεί μικρομηχανική επεξεργασία για να βελτιωθεί η μορφολογία τους.



Σχήμα 2. Η αξία (\$/kg) και η παραγωγή (kg/χρόνο) των μετάλλων και των χημικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται σε κελιά καυσίμων και μπαταρίες. [RSC Adv. 2012, 2, 7933]

Την τελευταία δεκαετία βρίσκεται σε εξέλιξη μια δυναμική ερευνητική στροφή σε υλικά που βασίζονται σε παράγωγα του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα και τα οποία μπορούν να μειώσουν κατά πολύ το κόστος των υλικών κατασκευής των καθόδων στις διατάξεις αυτές. Τα υλικά αυτά δείχνουν ότι μπορούν να δράσουν αποτελεσματικά ως καταλύτες για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και μελλοντικά ίσως περιορίσουν τις μεταλλικές καθόδους ή και να τις αντικαταστήσουν, τόσο λόγω κόστους αλλά και λόγω δραστηριότητας.² Είναι γνωστό πως το δυναμικό αναγωγής για την αντίδραση ORR των υλικών αυτών είναι

παραπλήσιο των μεταλλικών καταλυτών (π.χ. Pt) δημιουργώντας θετικές προοπτικές για περαιτέρω βελτίωση.²

Ένας κρίσιμος παράγοντας για να παρασκευάσουμε λειτουργικά υλικά βασισμένα στο γραφένιο και τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι η εισαγωγή ετεροατόμων, όπως άζωτο (N-doped)³ ή θείο (S-doped)⁴ στο γραφιτικό πλέγμα αυτών των νανοδομών. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντικατάσταση των ατόμων άνθρακα από τα ετεροάτομα και μπορεί να λάβει χώρα με μια σειρά τρόπων. Οι δυο πιο συνήθεις και εύκολοι τρόποι είναι, η σύνθεση γραφενίων και νανοσωλήνων άνθρακα με μεθόδους χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) παρουσία αζωτούχων ή θειούχων ενώσεων και η θερμική κατεργασία οξειδωμένων γραφενίων (οξειδίου του γραφίτη/**GO**) ή οξειδωμένων νανοσωλήνων παρουσία αζωτούχων ή θειούχων ενώσεων. Έχει πραγματοποιηθεί σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη μεθόδων για την παραγωγή τέτοιων υλικών και η μελέτη των ιδιοτήτων τους, δείχνει πως η εισαγωγή ηλεκτρονικά πλούσιων ατόμων (όπως το άζωτο και το θείο) δημιουργεί φορτία στην επιφάνεια του γραφιτικού πλέγματος (του γραφενίου ή του νανοσωλήνα) και προκαλεί δομικές αλλαγές στο πλέγμα (όπως καταλυτικούς πόρους κλπ) που ευνοούν την φυσιορόφηση του οξυγόνου και την αναγωγή του. Σε ότι αφορά τα παράγωγα γραφενίου, γίνεται φανερό πως τα νέα S-doped παράγωγά του δεν διαθέτουν εξίσου επίπεδο πλέγμα, είναι δηλαδή ψευδο-δισδιάστατα φύλλα και σε περιπτώσεις που το πλέγμα είναι ιδιαίτερος διαταραγμένο εμφανίζει ακόμα και τρισδιάστατες δομές. Ειδικά στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες διαφορετικές από το γραφένιο ή τους νανοσωλήνες, όπως πολυμερή, ετεροατομικά μίγματα σακχάρων κλπ τα οποία πυρολύονται για να προκύψουν υλικά που περιέχουν ετεροατομικές «γραφιτικές» περιοχές, είναι ακόμα πιο έντονη αυτή η μορφολογική (και χημική) ποικιλία και πολυπλοκότητα και εμφανίζουν αξιόλογη δραστικότητα έναντι της αντίδρασης ORR.⁵

Τα παράγωγα του γραφενίου που απαρτίζονται από άζωτο ή/και θείο συγκαταλέγονται στους πιο δημοφιλείς και αποδοτικούς μη-μεταλλικούς ηλεκτροκαταλύτες. Όπως αναφέρθηκε, η εισαγωγή των ετεροατόμων, όπως για παράδειγμα του θείου, οδηγεί σε παράγωγα που φέρουν χημικές ατέλειες (αντικατάσταση ατόμων C από S) και δομικές ατέλειες (οπές, μη-επίπεδες περιοχές κλπ) που συνδέονται με την αλλαγή των ηλεκτρονικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών και την βελτιωμένη ικανότητά τους να δεσμεύουν και να καταλύουν την αναγωγή του οξυγόνου.⁶

Στην παρούσα εργασία εστιάζουμε σε παράγωγα του οξειδίου γραφενίου που φέρουν άτομα S στο πλέγμα τους και για ευκολία θα τα χαρακτηρίζουμε ως «S-doped γραφένιο». Τα d-τροχιακά του θείου δρουν ως ασθενή πυρηνόφιλα και ταυτόχρονα λόγω όγκου, σε σχέση με τα γειτονικά άτομα στο πλέγμα, προκαλούν κάμψη του sp^2 δικτύου. Οι δυο αυτοί παράγοντες προκαλούν τη δραματική αύξηση της δραστηριότητας των υλικών αυτών έναντι της αντίδρασης ORR ακόμα και όταν το θείο αποτελεί μόνο το 1% w/w του υλικού.⁷ Παρόλα αυτά, δεν έχει ακόμα διαλευκανθεί ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ORR και συνεπώς δεν είναι γνωστή η ακριβής επίδραση της χημείας και της μορφολογίας των υλικών στην δραστηριότητά τους. Παρόλα αυτά υπάρχουν ενδείξεις πως η παρουσία των δεσμών C-S-C και ιδιαίτερα στην μορφή δακτυλίων θειοφαινίου ευθύνεται κυρίως για την εμφάνιση αυτών των καταλυτικών ιδιοτήτων.⁸ Επίσης, δραστηριότητα εμφανίζουν και άλλες θειούχες χαρακτηριστικές ομάδες όπως οι θειόλες⁹ και τα σουλφοξείδια ($O=S=O$) στην περίμετρο του γραφενικού πλέγματος.¹⁰ Η υπόθεση, πως η δραστηριότητα των S-doped γραφενίων οφείλεται στην ύπαρξη δακτυλίων θειοφαινίου, ώθησε την έρευνα στην ανάπτυξη μεθόδων παρασκευής υλικών που θα ήταν εμπλουτισμένα με το μοτίβο αυτό. Οι μέθοδοι αυτοί περιλαμβάνουν την πυρόλυση ρητινών πλούσιων σε σουλφονικές ομάδες¹¹ ή την πυρόλυση οξειδίου του γραφίτη παρουσία θειούχων ενώσεων όπως: *p*-τολουοσουλφονικό οξύ¹², Na_2S ¹³, CS_2 ¹⁴, H_2S ¹⁵, SO_2 ¹⁶ και βενζυλο-δισουλφιδίου.¹⁷ Στο ίδιο πλαίσιο σε μια πρόσφατη μελέτη παρουσιάστηκε η πυρόλυση πολυμερούς που εξ αρχής φέρει θειοφαινικούς δακτυλίους.¹⁸ Η μέθοδος της πυρόλυσης επιλέγεται για να εξαναγκάσει τα άτομα θείου που, αρχικά, προσδένονται ομοιοπολικά στο πλέγμα του GO σε περιοχές με πλεγματικές ατέλειες να σχηματίσουν δακτυλίους με τα γειτονικά τους άτομα άνθρακα υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Στις μεθόδους αυτές υπάρχουν και περιορισμοί που συνδέονται με την χρήση υψηλών θερμοκρασιών (>500°C) που απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και το κόστος της απαιτούμενης ενέργειας. Τα υλικά αυτά έχουν σημαντικές επιδόσεις στην αντίδραση ORR και έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί και ως υποστρώματα για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων στοχεύοντας σε υβριδικά υλικά που μπορούν να ξεπεράσουν σε απόδοση τις σημερινές μεταλλικές καθόδους των κελιών καυσίμων και των μπαταριών.^{19, 20}

Η σχέση δομής-δραστηριότητας των S-doped γραφενίων (SGO) είναι υπό συνεχή διερεύνηση. Θεωρητικοί υπολογισμοί σε τέτοια μοντέλα έχουν δείξει πως η

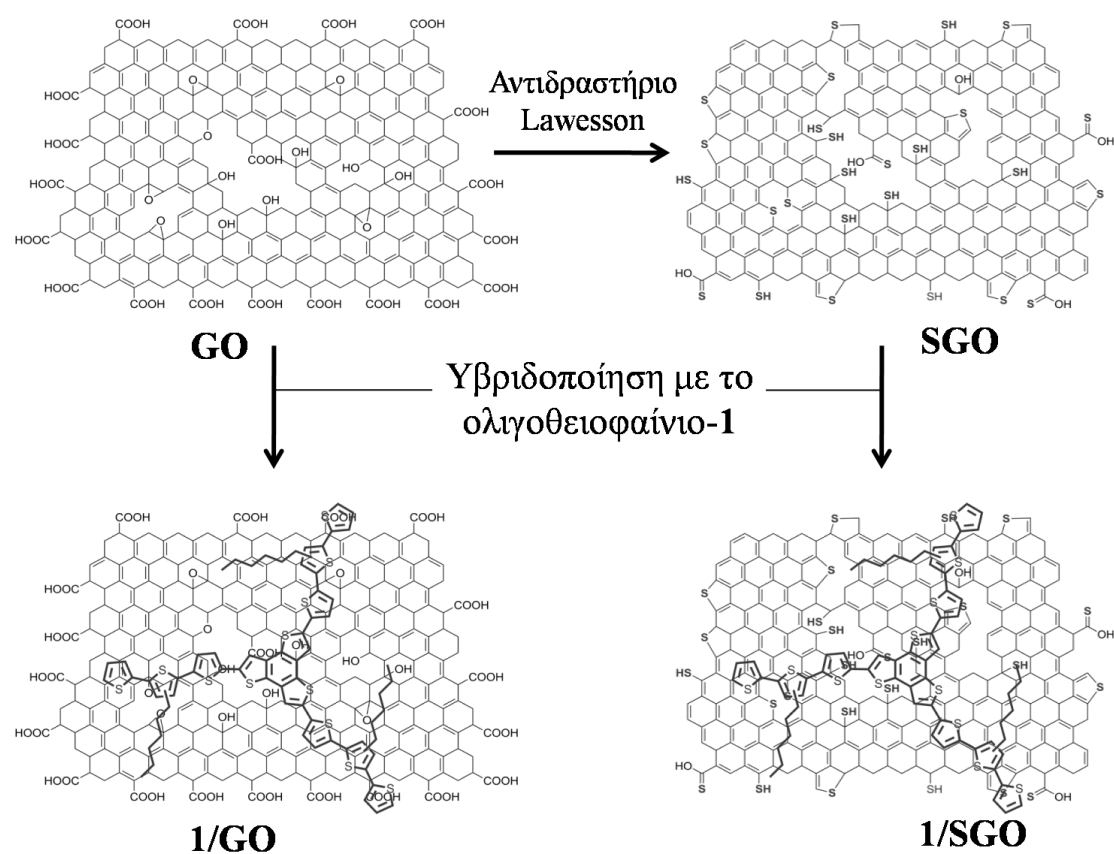
διαμόρφωση του θειοφαινίου στα υλικά αυτά είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενη σε σχέση με την αντίστοιχη «γραφιτική» διαμόρφωση που θα οδηγούσε σε 6-μελείς δακτυλίους. Η εφαρμογή της θεωρίας της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων (Density Of States theory/ DOS) για τις δυο πιθανές διαμορφώσεις δείχνει πως η «γραφιτική» διαμόρφωση προσδίδει καλύτερη αγωγιμότητα στο υλικό καθώς οι ενεργειακές καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi (E_F) είναι κατειλημμένες με ηλεκτρόνια, σε αντίθεση με τη διαμόρφωση του θειοφαινίου όπου εμφανίζεται μικρό ενεργειακό χάσμα και χαμηλότερη αγωγιμότητα.²⁰ Η ύπαρξη αυτού του ενεργειακού χάσματος θα μπορούσε να πληρωθεί από μεταλλικά νανοσωματίδια ή από p-ημιαγώγιμα οργανικά μόρια και έτσι να προκύψουν υβριδικά υλικά με υψηλή δραστηριότητα έναντι της αντίδρασης ORR.

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η επίδραση ενός οργανικού μορίου, πλούσιου σε δακτυλίους θειοφαινίου, στην απόδοση ενός S-doped γραφενίου (SGO). Η προσέγγιση αυτή συμβάλλει στην ανάπτυξη μη-μεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών και ταυτόχρονα συνεισφέρει στην κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου.

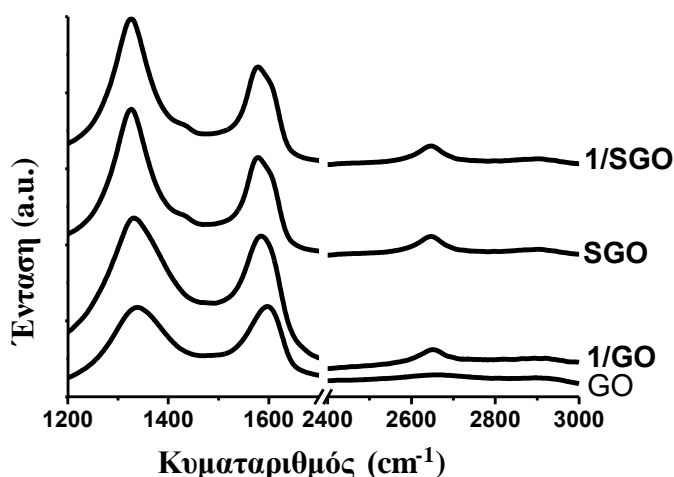
Συζήτηση-Αποτελέσματα

Στην εργασία συντέθηκε ένα S-doped γραφένιο (SGO), το οποίο κατόπιν υβριδοποιήθηκε μέσω υπερμοριακών π-π αλληλεπιδράσεων με ένα ολιγοθειοφαίνιο (εφεξής ολιγοθειοφαίνιο-1) που επίσης συντέθηκε στο εργαστήριο. Το ολιγοθειοφαίνιο-1, αποτελείται από 12 θειοφαινικούς δακτυλίους σε συζυγία με ένα κεντρικό βενζολικό δακτύλιο. Η δομή αστεριού (star-shaped) της ένωσης 1 επιτρέπει την ισχυρότερη αλληλεπίδρασή του με τις περιοχές του πλέγματος του SGO που εμφανίζουν έντονο sp^2 και τον σχηματισμό ενός υβριδικού υλικού (εφεξής 1/SGO). Στο Σχήμα 3 αναπαριστάται η πορεία σύνθεσης του υβριδικού υλικού 1/SGO και του υλικού 1/GO, το οποίο περιέχει οξείδιο του γραφίτη αντί για SGO, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για σύγκριση. Το ολιγοθειοφαίνιο-1 φέρει τρεις εξυλο-ομάδες με στόχο να αυξηθεί η σταθερότητα των υβριδικών υλικών σε συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες και να είναι ευκολότερη η μελέτη των φωτοφυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους. Για τη σύνθεση του SGO χρησιμοποιήσαμε μια γνωστή στην οργανική σύνθεση αντίδραση αντικατάστασης του οξυγόνου από άτομα θείου χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο του Lawesson.²¹ Το οξείδιο του γραφενίου

και το αντιδραστήριο του Lawesson αναμίχθηκαν σε διαλύτη *o*-DCB και θερμάνθηκαν στους 200 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου (Σχήμα 3). Το στερεό υλικό που συλλέχθηκε (**SGO**) προστέθηκε σε διάλυμα του ολιγοθειοφαινίου-1 σε BzCN και αφέθηκε υπό ανάδευση για 18 ώρες, κατόπιν φυγοκεντρήθηκε και το στερεό που συλλέχθηκε αποτελείται από φύλλα **SGO** διακοσμημένα με μόρια του ολιγοθειοφαινίου-1 (εφεξής **1/SGO**) (Σχήμα 3). Όμοια συντέθηκε το υλικό αναφοράς **1/GO** όπου τα μόρια του ολιγοθειοφαινίου-1 βρίσκονται στην επιφάνεια φύλλων **GO**.



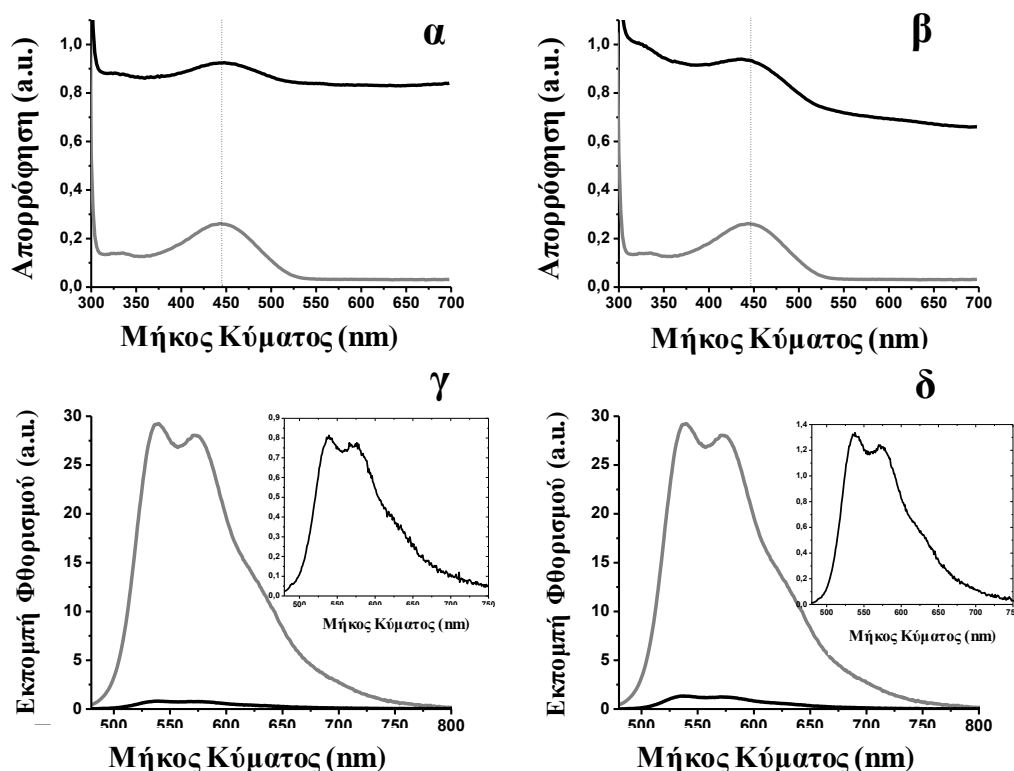
Σχήμα 3. Σύνθεση του θειωμένου οξειδίου του γραφενίου **SGO** και των υπερμοριακών υβριδικών υλικών **1/GO** και **1/SGO**.



Εικόνα 1. Φάσμα Raman του **GO**, **SGO** και των υβριδικών υλικών **1/GO** και **1/SGO**.

Πηγή laser 633nm.

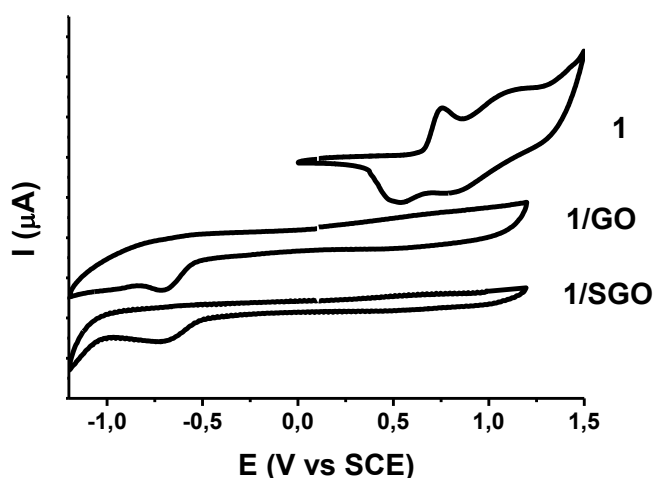
Η επίδραση της εισαγωγής των ατόμων του θείου στο πλέγμα του **GO** αποτυπώνεται στο φάσμα Raman του υλικού **SGO** όπου η ταινία G μετατοπίζεται κατά 20cm^{-1} προς χαμηλότερους κυματαριθμούς, φαινόμενο που υποδηλώνει την ύπαρξη φαινομένων μεταφοράς φορτίου²² προς το sp^2 πλέγμα και συγκεκριμένα αφορά την μεταφορά ηλεκτρονίων από τα πιο πλούσια ηλεκτρονικά άτομα θείου προς το γραφιτικό πλέγμα (Εικόνα 1). Παρατηρούμε ακόμα ότι η αναλογία των ταινιών D/G αυξάνεται στο φάσμα του **SGO**, εύρημα που συνδέεται με την πιθανή πραγματοποίηση μιας διεργασίας επιδιόρθωσης του γραφιτικού πλέγματος κατά την αντίδραση θείωσης.⁹ Στα υβριδικά υλικά **1/SGO** και **1/GO** αναμένεται περαιτέρω ενίσχυση των φαινομένων μεταφοράς φορτίου λόγω της ύπαρξης του πλούσιου σε θείο ολιγοθειοφαινίου-1. Στο υβριδικό υλικό **1/GO** εντοπίζεται μια μετατόπιση 18cm^{-1} προς τα αριστερά (σε σχέση με το φάσμα του **GO**) και στο υλικό **1/SGO** 3cm^{-1} σε σχέση με το φάσμα του **SGO**). Η ύπαρξη αυτών των μετατοπίσεων είναι μια πρώτη ένδειξη ότι τα οργανικά μόρια αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα γραφενικά παράγωγα. Τέλος παρατηρούμε ότι στα φάσματα του **SGO** και **1/SGO** η 2D ταινία, που συνδέεται με την κρυσταλλικότητα (το πόσο κοντά είναι στην δισδιάστατη δομή του γραφενίου) του υλικού είναι πιο στενή και έντονη ενισχύοντας μια πιθανή διεργασία επούλωσης του γραφιτικού πλέγματος όπως εντοπίστηκε και από την αναλογία D/G, σε σχέση με την αντίστοιχη του **GO**.²³



Εικόνα 2. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis και εκπομπής φθορισμού (exc 441nm, BzCN) του ολιγοθειοφαινίου-1 (γκρι) και των υβριδικών υλικών **1/GO** (μαύρο) α), γ) και **1/SGO** (μαύρο χρώμα) β), δ). Οι ένθετες εικόνες στα c), d) είναι μεγέθυνση των φασμάτων εκπομπής των υβριδικών υλικών.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης ορατού υπεριώδους των υβριδικών υλικών, που, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2α-β, δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές αλλαγές στην περιοχή της μέγιστης απορρόφησης της ένωσης **1**, δηλαδή στα 445 nm. Αντίθετα τα φάσματα εκπομπής φθορισμού του ολιγοθειοφαινίου-1, το οποίο εμφανίζει μια ευρεία εκπομπή φθορισμού με δυο κύριες κορυφές στα 539 nm και 574 nm, δείχνουν έντονη αλληλεπίδραση του ολιγοθειοφαινίου-1 με τα **SGO** και **GO** στα υβριδικά υλικά **1/SGO** και **1/GO** (Εικόνα 2γ-δ), καθώς υπάρχει έντονη απόσβεση του φθορισμού της ένωσης **1**. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν μικρές αλλαγές στο φάσμα εκπομπής της ένωσης **1** στα υβριδικά υλικά **1/SGO** και **1/GO**, συγκεκριμένα στο **1/GO** οι κορυφές του φθορισμού εντοπίζονται στα 539 και 576 nm, ενώ στο **1/SGO** εμφανίζονται στα 540 και 575 nm. Πραγματοποιήθηκαν επίσης μελέτες χρονοεξαρτώμενης φασματοσκοπίας φθορισμού (TCSPC) ωστόσο δεν ήταν δυνατή η μελέτη της δυναμικής του συστήματος, πιθανότατα λόγω του ότι οι

διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι ταχύτερες από το όριο αντίχενωσης της οργανολογίας (50ps).



Εικόνα 3. CV γραφήματα για το ολιγοθειοφαινίο- **1** και τα υβριδικά υλικά **1/GO** και **1/SGO** σε διαλύματα 0.1M TBAPF₆ σε BzCN κορεσμένο με N₂ και ταχύτητα σάρωσης 100mV/s.

Βασικό στοιχείο της παρούσας μελέτης είναι η αξιολόγηση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του υβριδικού υλικού **1/SGO**. Χρησιμοποιήσαμε μια σειρά ηλεκτροχημικών τεχνικών, κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry/CV), γραμμική βολταμετρία (Linear Sweep Voltammetry/LSV) και χρονοαμπερομετρία (Chronoamperometry/CA) για να εξετάσουμε τις θεμελιώδεις ιδιότητες των υλικών και την δυνατότητα καταλυτικής αναγωγής του οξυγόνου (ORR). Το ολιγοθειοφαινίο-**1** εμφανίζει δυο αντιστρεπτές οξειδώσεις στα +640 και +970mV και τη τιμή της ενέργειας των HOMO τροχιακών του υπολογίστηκε σε -5.34eV (Εικόνα 3). Η αναγωγή του **SGO** λαμβάνει χώρα στα -698mV, σε τιμή ελαφρώς πιο θετική από το **GO**. Η σημαντική διαφορά στα δυο υβριδικά υλικά εμφανίζεται στην οξείδωση του ολιγοθειοφαινίου-**1**. Στο υλικό **1/SGO** η οξείδωσή του είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά κατά 56mV υποδεικνύοντας ότι είναι πιο εύκολη, ενώ στο υλικό **1/GO** η οξείδωση βρέθηκε στα +685mV, μετατοπισμένη περίπου 45mV προς τα δεξιά, δηλαδή η οξείδωση είναι πιο δύσκολη σε σχέση με το ελεύθερο ολιγοθειοφαινίο-**1**. Η μείωση του δυναμικού οξείδωσης της ένωσης **1** υποδεικνύει ότι στο υβριδικό υλικό **1/SGO** ευνοείται η μεταφορά ηλεκτρονίων προς το **SGO** και μάλιστα είναι πιο αποτελεσματική από την αντίστοιχη στο υλικό **1/GO**. Τέλος, το

ηλεκτροχημικό χάσμα (E_g) για τα υβριδικά υλικά **1/GO** και **1/SGO** υπολογίστηκε 1.4 και 1.3eV (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Δυναμικά οξειδωσης (E_{ox}), αναγωγής (E_{red}) και το ηλεκτρονικό χάσμα (E_g) για το ολιγοθειοφαίνιο-1 και τα υβριδικά υλικά **1/GO** και **SGO**. Η μελέτη έγινε σε διαλύματα 0.1M TBAPF₆ σε BzCN κορεσμένο με N₂. Όλες οι τιμές δυναμικού είναι σε σχέση με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος στους 25⁰C και ταχύτητα σάρωσης 100mV/s.

Υλικό ¹	E_{ox}	E_{red}	E_g
ολιγοθειοφαίνιο-1 ²	$E_1 = +640\text{mV}$ $E_2 = +970\text{mV}$	-	$E_{\text{HOMO}} = -5.34\text{eV}$ ³
GO	-	-720mV	-
SGO	-	-705mV	-
1/GO	+685mV	-704mV	1.4eV
1/SGO	+629mV	-698mV	1.3eV

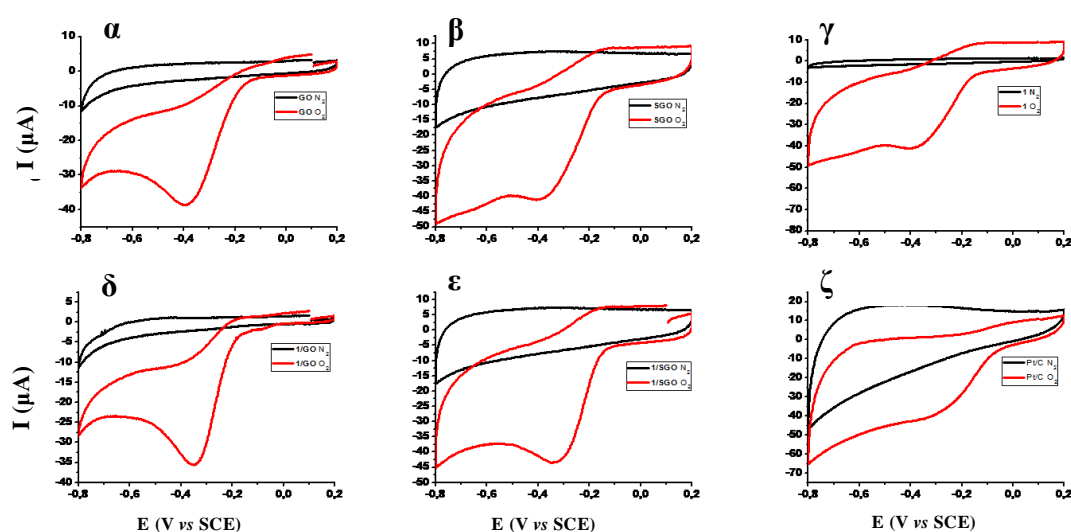
¹Τα υλικά μετρήθηκαν κατόπιν εναπόθεσής τους στο ηλεκτρόδιο αναφοράς ως λεπτά υμένια.

²Για το ολιγοθειοφαίνιο-1 παρουσιάζεται η ενέργεια των HOMO τροχιακών

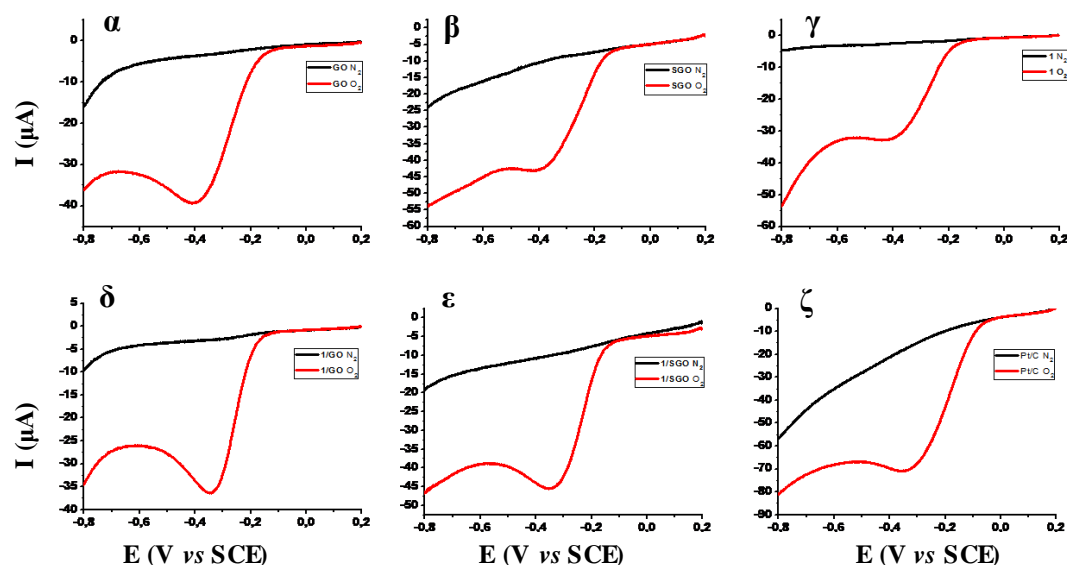
³Ο υπολογισμός της ενέργειας των τροχιακών HOMO έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που παρουσιάζεται στην παραπομπή 24.

Λαμβάνοντας υπόψη τα θεμελιώδη ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών και του ολιγοθειοφαίνιου που συνοψίζονται στον Πίνακα 1, θα μπορούσαμε να εξετάσουμε τα υλικά ως προς την αντίδραση ORR, καθώς η αντίδραση αυτή λαμβάνει συνήθως χώρα σε δυναμικά στην περιοχή των -400mV (σε σχέση με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος) και επομένως δεν αλληλεπιδρά με τις βασικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των υλικών. Στην Εικόνα 4, παρουσιάζονται τα γραφήματα κυκλικής βολταμετρίας παρουσία και απουσία οξυγόνου, όπου γίνεται εμφανές ότι τα υλικά εμφανίζουν δράση έναντι της αντίδρασης αναγωγής του O₂. Όμοια, στην Εικόνα 5 η δράση των υλικών είναι πιο σαφής και μπορούμε να υπολογίσουμε το ελάχιστο απαιτούμενο δυναμικό για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Τα δυναμικά αναγωγής του οξυγόνου παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2, όπου για το ολιγοθειοφαίνιο-1 εμφανίζει δυναμικό αναγωγής κοντά στην τιμή που έχει για το **GO** και σχεδόν ίδιο E_{on} . Τα δυναμικά αναγωγής για τα υλικά

1/GO και **1/SGO** αποτυπώνουν πως δεν έχουμε μια αθροιστική δράση, αλλά μια συνεργειακή δράση που οδηγεί σε καλύτερη απόδοση των υβριδικών υλικών σε σχέση με τη μεμονωμένη δράση των υλικών που τα συναπαρτίζουν. Η υβριδοποίηση των **GO** και **SGO** με το ολιγοθειοφάνιο προκαλεί μετατόπιση της κορυφής αναγωγής, E_p , κατά 45 και 57mV σε σχέση με το μεμονωμένο **GO** και **SGO** αντίστοιχα, προς πιο θετικές τιμές- δηλαδή είναι πιο εύκολη η αναγωγή του O_2 . Η κορυφή αναγωγής (E_p) του οξυγόνου για τον εμπορικό καταλύτη 10% Pt/C βρίσκεται στα -327mV, τιμή κοντά στα -323mV που λαμβάνουμε για το υβριδικό υλικό **1/SGO**, ωστόσο η διαφορά στο E_{on} είναι κατά 40mV χαμηλότερη στον εμπορικό ηλεκτροκαταλύτη.



Εικόνα 4. CV γραφήματα για το α) **GO**, β) **SGO**, γ) **1**, δ) **1/GO**, ε) **1/SGO** και ζ) εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη Pt/C. Η μελέτη έγινε σε υδατικά διαλύματα 0.1M KOH με N_2 (μαύρο) και O_2 (κόκκινο). Όλες οι τιμές δυναμικού είναι σε σχέση με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος στους $25^{\circ}C$ και ταχύτητα σάρωσης $50mV/s$.



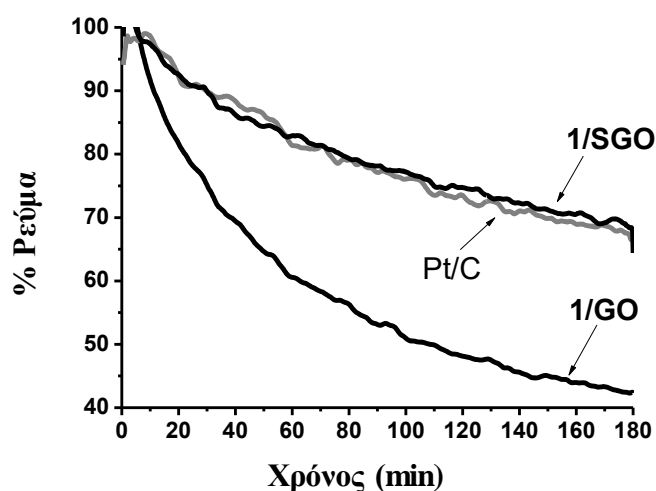
Εικόνα 5. LSV γραφήματα για το α) **GO**, β) **SGO**, γ) **1**, δ) **1/GO**, ε) **1/SGO** και ζ) εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης Pt/C. Η μελέτη έγινε σε υδατικά διαλύματα 0.1M KOH με N₂ (μαύρο) και O₂ (κόκκινο). Όλες οι τιμές δυναμικού είναι σε σχέση με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος στους 25°C και ταχύτητα σάρωσης 50mV/s.

Πίνακας 2. Δυναμικό εκκίνησης (E_{on}) και κορυφή (E_p) αναγωγής του O₂ σε σχέση με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος σε υδατικά διαλύματα 0.1M KOH στους 25°C και ταχύτητα σάρωσης 50mV/s.

Υλικό	ORR E_{on} (CV)	ORR E_p (CV)	ORR E_{on} (LSV)	ORR E_p (LSV)
ολιγοθειοφαινίο-1	-194mV	-391mV	-172mV	-386mV
GO	-181mV	-390mV	-172mV	-398mV
SGO	-133mV	-377mV	-132mV	-383mV
1/GO	-179mV	-345mV	-184mV	-336mV
1/SGO	-129mV	-320mV	-120mV	-327mV
Pt/C (10% Pt)	-	-	-78mV	-323mV

Η αντοχή των καταλυτών **1/GO** και **1/SGO** μελετήθηκε σε συνάρτηση με το χρόνο μέσω αμπερομετρικής μελέτης σε κορεσμένα διαλύματα με O₂ σε δυναμικό -300mV. Το υβριδικό υλικό **1/SGO** βρέθηκε ιδιαίτερα σταθερό, όμοια με τον εμπορικό καταλύτη Pt/C (Εικόνα 6). Στην περίπτωση του **1/GO** εμφανίζεται μείωση της απόδοσης που αγγίζει το 60% και πιθανότατα οφείλεται στην αναγωγή των

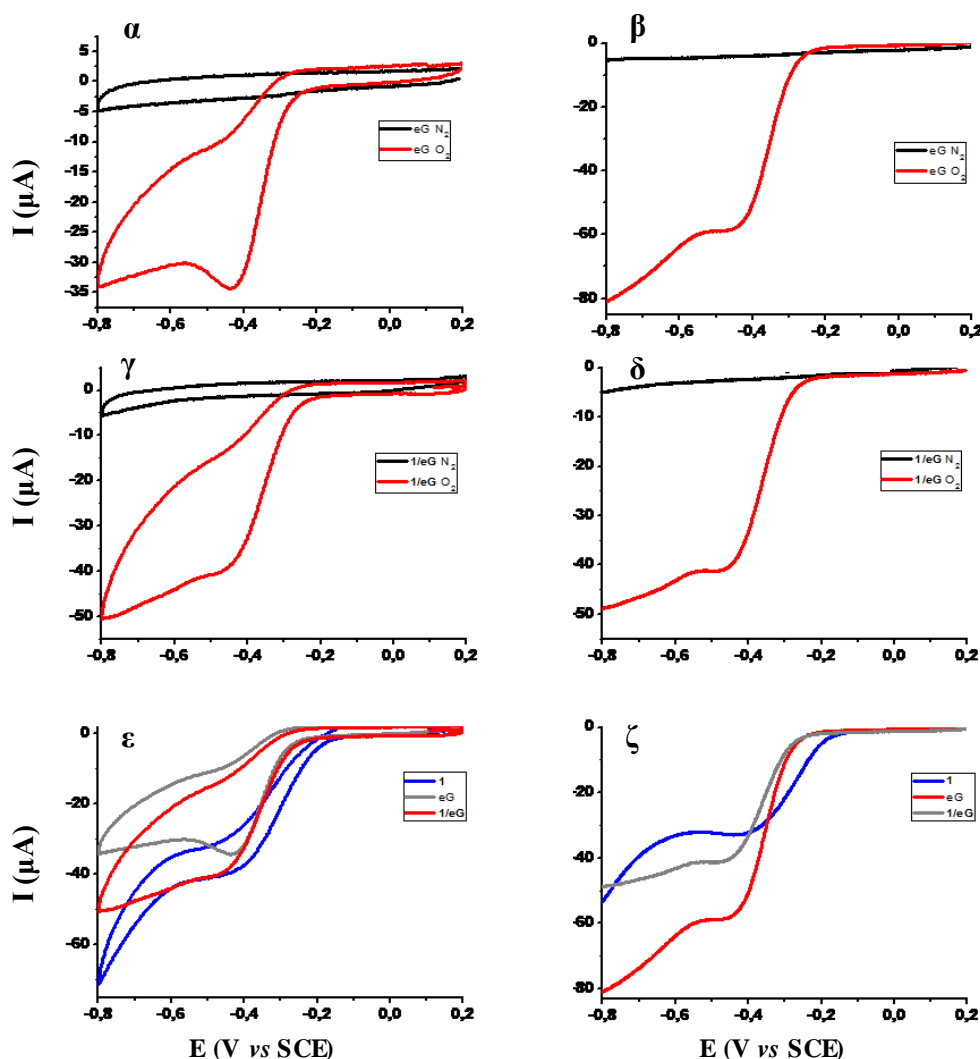
οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του που οδηγούν σε γρηγορότερη καταστροφή του.



Εικόνα 6. Χρονοαμπερομετρικό γράφημα του εμπορικού καταλύτη Pt/C και των υβριδικών υλικών **1/SGO** και **1/GO**. Σε κορεσμένο με O₂ διάλυμα 0.1M KOH στα -0.3V.

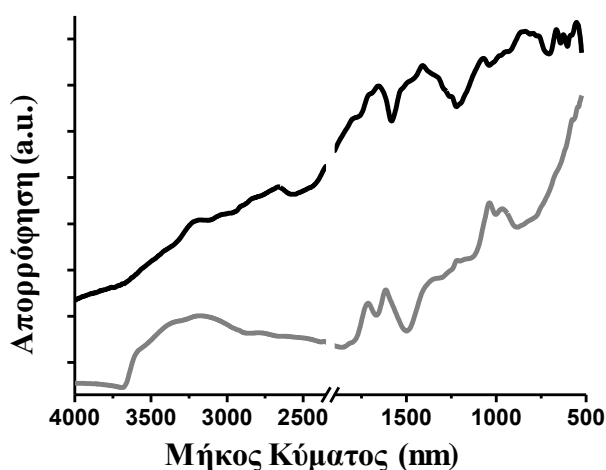
Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειώσουμε το ρόλο των χημικών και των δομικών χαρακτηριστικών που συνδέονται με την δραστικότητα των καταλυτών. Το **GO** διαθέτει πολλές οξυγονούχες ομάδες και ατέλειες στο γραφικό πλέγμα που προκαλούνται από την βίαιη οξείδωση του γραφίτη. Το πλέγμα του **GO** είναι μια 3D υπερδομή που εμφανίζει περιοχές που δρουν ως μονωτές λόγω της καταστροφής του sp^2 χαρακτήρα του. Απέχει δηλαδή κατά πολύ από την δομή του γραφενίου που λαμβάνεται από ηπιότερες μορφές υγρής αποφλοιώσης του γραφίτη προς ολιγοστιβαδικά φύλλα γραφενίου που έχουν ένα σχεδόν τέλειο sp^2 πλέγμα άνθρακα και τα οποία εμφανίζουν συμπεριφορά ημιαγωγού με μηδενικό ενεργειακό χάσμα. Μπορεί να υποθέσει κάποιος πως τα αγωγίμα φύλλα του γραφενίου που λαμβάνουμε με ήπια αποφλοιώση του γραφίτη εμφανίζουν καλή δράση έναντι της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου, από την στιγμή που η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει στάδιο μεταφοράς ηλεκτρονίων προς το διατομικό οξυγόνο. Στην πραγματικότητα, όπως φαίνεται και από την Εικόνα 7, το μη διαταραγμένο γραφένιο δείχνει μια κορυφή αναγωγής του οξυγόνου στα -430mV και η υβριδοποίησή του με το ολιγοθειοφάνιο-1 μετατοπίζει ελάχιστα την κορυφή αυτή προς θετικά/δυναμικά κατά 5mV. Αυτές οι τιμές δυναμικού απέχουν κατά πολύ (~100mV) από τις αντίστοιχες του υλικού **1/SGO**. Εκτιμούμε πως αυτή η διαφορά οφείλεται στο

γεγονός ότι το μη διαταραγμένο γραφένιο έχει ελάχιστες καταλυτικές θέσεις και μικρή ικανότητα φυσιορόφησης του οξυγόνου στην επιφάνειά του. Από την άλλη, το **SGO** προσφέρει καταλυτικές θέσεις που συναπαρτίζονται από δομικές ατέλειες του πλέγματός του (π.χ. οπές) και επίσης διαθέτει διαφορετική χημεία λόγω της παρουσίας των ατόμων θείου, όπως είδαμε και από την μελέτη με τη φασματοσκοπία Raman. Τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά συνυπάρχουν με ένα καλά διατηρημένο, αγωγίμο, sp^2 ετεροατομικό δίκτυο.



Εικόνα 7. α), γ) CV και β), δ) LSV γραφήματα για το αποφλοιωμένο γραφένιο (**eG**) και το υβριδικό υλικό **1/eG**, αντίστοιχα, σε υδατικά διαλύματα 0.1M KOH με N_2 (μαύρο) και O_2 (κόκκινο). Όλες οι τιμές δυναμικού είναι σε σχέση με το ηλεκτρόδιο καλομέλανος στους $25^\circ C$ και ταχύτητα σάρωσης 50mV/s. Συγκριτικά ε) CV και ζ) LSV γραφήματα για το ολιγοθειοφαίνιο-1 (μπλε), το αποφλοιωμένο γραφένιο (γκρι) και το υβριδικό υλικό **1/eG** (κόκκινο χρώμα) σε υδατικά διαλύματα 0.1M KOH στους $25^\circ C$ και ταχύτητα σάρωσης 50mV/s.

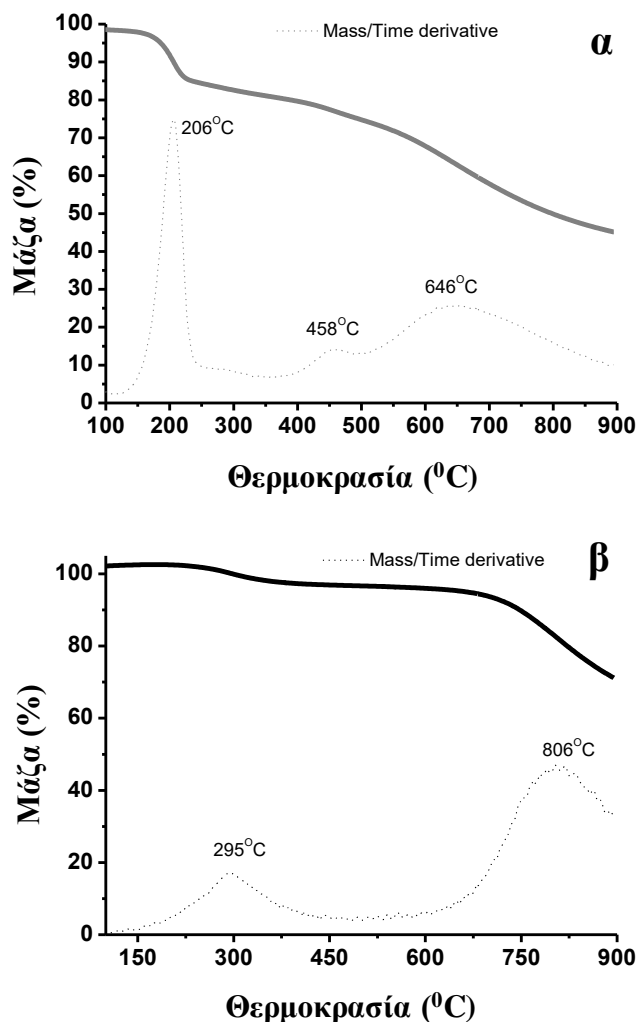
Στο φάσμα Raman εξηγήθηκε πως η αλλαγή στον λόγο των ταινιών D/G ως αποτέλεσμα μιας διεργασίας αυτοεπούλωσης του γραφιτικού πλέγματος κατά την αντίδραση σύνθεσης του S-doped γραφενίου που δημιουργεί ένα νέο sp^2 δίκτυο σε περιοχές που πρότινος εμφάνιζαν sp^3 άνθρακες και δρούσαν ως μονωτές. Η διεργασία αυτή φαίνεται πως πράγματι συμβαίνει μελετώντας το υλικό με δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου. Στην Εικόνα 8, στο φάσμα υπερύθρου του SGO βλέπουμε πως υπάρχει ενίσχυση του σήματος που οφείλεται στο δεσμό C=C σε σχέση με το αρχικό GO. Επίσης παρατηρούμε νέες δονήσεις που σχετίζονται με την παρουσία χαρακτηριστικών ομάδων του θείου όπως: C-S-C (1080 cm^{-1}), C-S (624 cm^{-1}), -C(=S)-OH (1655 cm^{-1}) και -SH (2662 cm^{-1}) (Εικόνα 8).



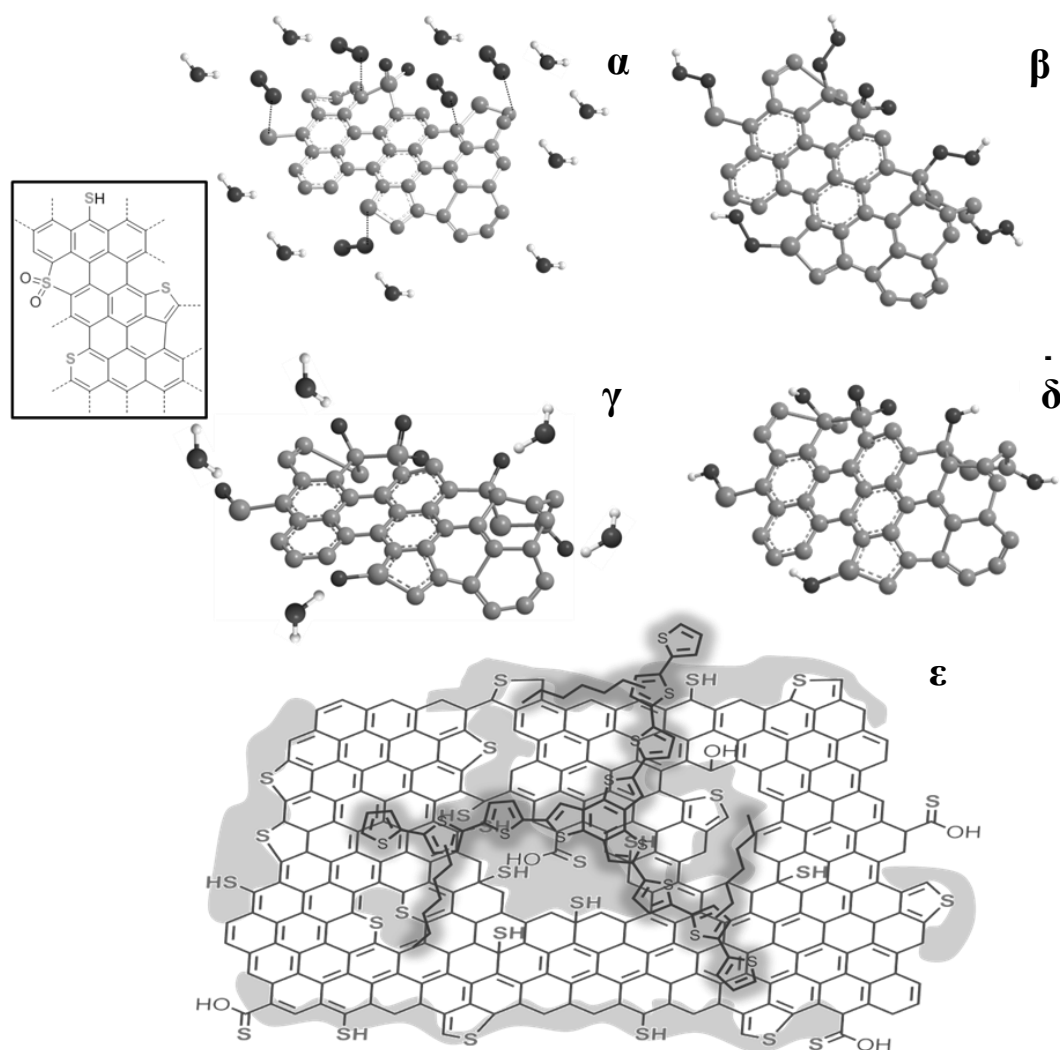
Εικόνα 8. Φάσματα υπερύθρου για το GO (γκρι) και το θειωμένο GO (SGO) (μαύρο χρώμα).

Περαιτέρω πληροφορίες για την διεργασία δημιουργίας sp^2 περιοχών δόθηκαν από την μελέτη των καμπυλών θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis/TGA) του GO και του SGO (Εικόνα 9). Οι καμπύλες των δυο παραγώγων του γραφενίου πιστοποιούν ότι τα πλέγματα έχουν διαφορετική δομή καθώς στην περίπτωση του GO παρατηρούμε ένα σκαλοπάτι απώλειας μάζας στους $206\text{ }^\circ\text{C}$ που οφείλεται στην απώλεια οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειάς του και δυο μικρότερα σκαλοπάτια στους 458 και $646\text{ }^\circ\text{C}$ που συνδέονται με την αποδόμηση του γραφιτικού πλέγματος σε περιοχές που εμφανίζουν sp^3 υβριδισμό τα άτομα C λόγω της παρουσίας των οξυγονούχων ομάδων. Από την άλλη στο γράφημα του SGO απουσιάζει η απώλεια βάρους λόγω των οξυγονούχων ομάδων και παρατηρούνται δυο μικρά σκαλοπάτια απώλειας μάζας στους 296 και $806\text{ }^\circ\text{C}$. Το

SGO είναι θερμικά πιο σταθερό ως προς το **GO**, γι αυτό η απώλεια βάρους λόγω αποδόμησης του γραφιτικού πλέγματος λαμβάνει χώρα σε υψηλότερη θερμοκρασία (269 για το **SGO** έναντι 206 °C στο **GO**). Στους 296 °C πιθανότατα πραγματοποιείται η αναγωγή των θειολών του **SGO**.⁹



Εικόνα 9. TGA γραφήματα για το α) **GO** (γκρι) και το β) **SGO** (μαύρο χρώμα). Με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζεται η παράγωγος της μάζας έναντι της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2. Πιθανός μηχανισμός 4-βημάτων για την αναγωγή του οξυγόνου στην επιφάνεια του **SGO**: α) Η φυσιολόφηση μορίων δι-οξυγόνου, β) ο σχηματισμός -OOH παρουσία μορίων νερού, γ) η διάσπαση του δεσμού O-O με το σχηματισμό του φυσιεροφημένου μονο-οξυγόνου και -OH και δ) ο σχηματισμός του δεύτερου -OH. Η δομή στο πλαίσιο αποτελεί τη βάση των μοντέλων στα α)-δ). ε) Οι σκιασμένες περιοχές εμφανίζουν την μέγιστη καταλυτική δράση έναντι της αναγωγής του οξυγόνου στο υλικό **1/SGO**.

Έχοντας υπόψη τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν επιχειρήσαμε να εξηγήσουμε το πώς τα χαρακτηριστικά του υλικού που μελετάμε, **1/SGO**, μπορούν να επηρεάσουν την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου να εξηγήσουν τις παρατηρήσεις μας. Το **GO** και το αποφλοιωμένο γραφένιο έχουν την ικανότητα να φυσιεροφούν το μοριακό οξυγόνο, ωστόσο το **SGO** λόγω της παρουσίας του θείου έχει αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα στις περιοχές γύρω από το θείο και στην περιφέρεια των φύλλων αυξάνοντας έτσι την πόλωση του δεσμού S-C. Αυτό έχει ως

συνέπεια την εμφάνιση μερικώς θετικά φορτισμένων (δ^+) ατόμων C. καθιστώντας τα έτσι ικανότερα ως προς την προσέλευση του οξυγόνου.¹⁰ Επιπρόσθετα, τα άτομα θείου αποτελούν αφ' εαυτού καταλυτικές θέσεις⁹ αυξάνοντας έτσι την πυκνότητα των καταλυτικών θέσεων και επομένως την απόδοση του καταλύτη. Το Σχήμα 2α-δ περιγράφεται ένας πιθανός μηχανισμός 4-βημάτων της αναγωγής του οξυγόνου σε αλκαλικό pH. Σύμφωνα με αυτό το σχήμα μόρια δι-οξυγόνου προσροφώνται στις καταλυτικές θέσεις, κατόπιν σχηματίζονται ανιόντα υπεροξειδίου, ακολουθεί λύση του δεσμού οξυγόνο-οξυγόνο με απελευθέρωση HO^- και τελικώς τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου απελευθερώνονται ως HO^- .

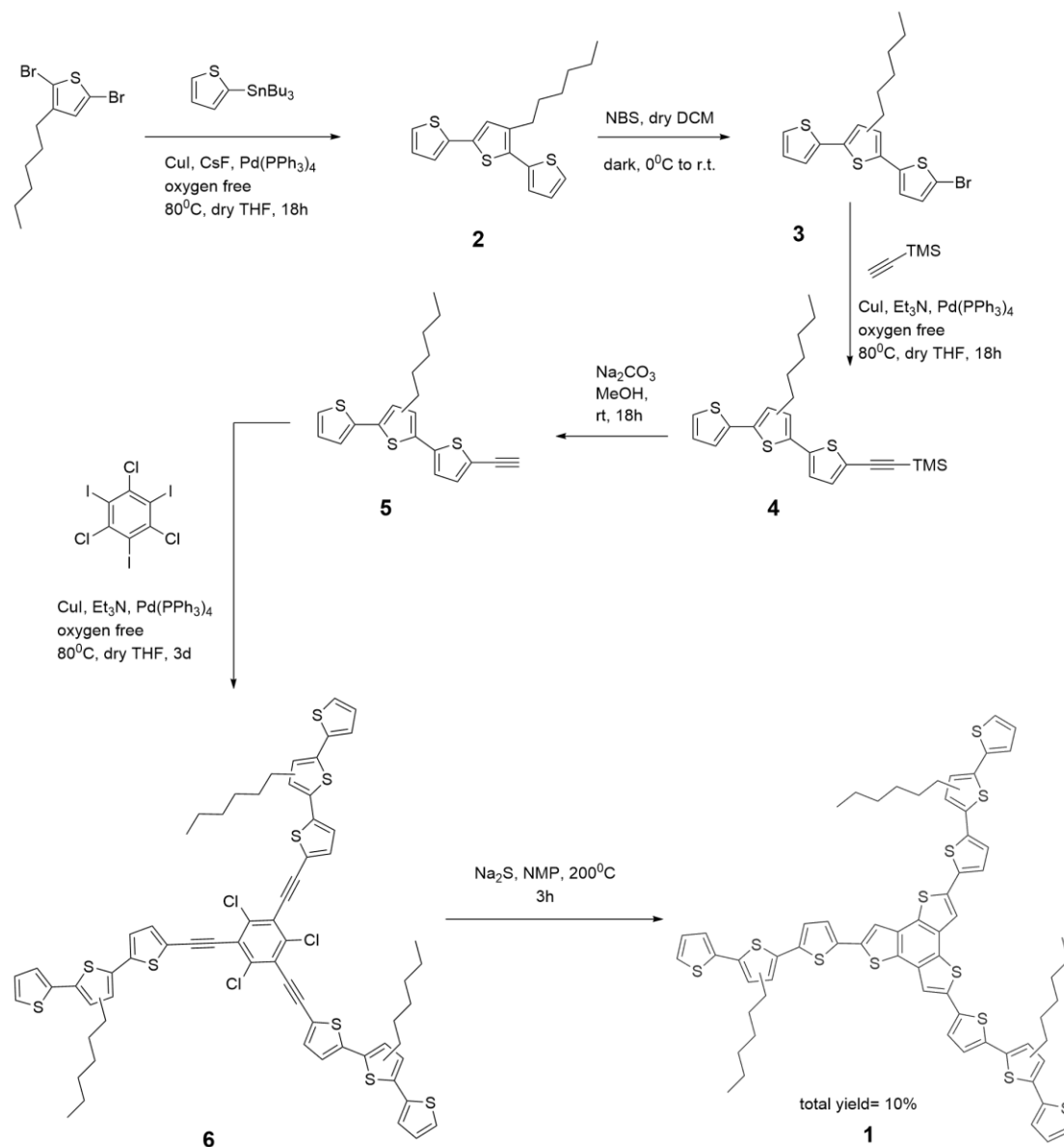
Ποιος όμως είναι ο ρόλος του ολιγοθειοφαινίου και γιατί αυξάνεται η απόδοση στα υβριδικά υλικά; Θεωρητικοί υπολογισμοί σε σχέση με τον τρόπο που αυτό-οργανώνονται πολυμερή θειοφαινίου πάνω στην επιφάνεια φύλλων γραφενίου, δείχνουν πως παρουσία των αλκυλο-αλυσίδων ο επίπεδος θειοφαινικός σκελετός προσεγγίζει παράλληλα το γραφιτικό πλέγμα προσφέροντας τη μέγιστη δυνατή ηλεκτρονική αλληλεπίδραση.²⁴ Η έλξη αυτή οφείλεται στις δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ του αρωματικού σκελετού του θειοφαινίου και του sp^2 πλέγματος του γραφενίου. Προσπαθώντας να περιγράψουμε που οφείλεται η παρατηρούμενη δραστηριότητα στο υλικό **1/SGO** θα λέγαμε πως η υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις του ολιγοθειοφαινίου-1 με το **SGO** (ή το **GO**) φέρνουν τους θειοφαινικούς δακτυλίους σε ικανή απόσταση για να επιδράσουν στην ηλεκτρονική πυκνότητα του πλέγματος του **SGO** και να προκαλέσουν την αύξησή της, ενισχύοντας την περαιτέρω αύξηση της διαφοράς πολικότητας μεταξύ των ατόμων θείου και άνθρακα. Έτσι, δημιουργούνται νέες ή ενισχύονται οι υπάρχουσες θέσεις πρόσδεσης του μοριακού οξυγόνου, καθιστώντας το υβριδικό σύστημα ένα καλύτερο καταλύτη για την πραγματοποίηση της αναγωγής του οξυγόνου (Σχήμα 2δ). Ο μηχανισμός αυτός είναι εύλογος αν συνεκτιμήσουμε θεωρητικά μοντέλα μελέτης της επίδρασης των ατόμων θείου σε φύλλα γραφενίου όπου δείχθηκε πως η ηλεκτρονική πυκνότητα του γραφενίου παρουσία ατόμων θείου, αυξάνει είτε το θείο είναι υπερμοριακά είτε ομοιοπολικά προσδεδεμένο σε αυτά.⁶

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, συνθέσαμε ένα καταλύτη για την ηλεκτροχημική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου βασισμένο στο S-doped γραφένιο (**SGO**) και υβριδοποιημένο υπερμοριακά με ένα ολιγοθειοφαινίο. Παρατηρήσαμε θετική μετατόπιση του δυναμικού αναγωγής του οξυγόνου παρουσία του ολιγοθειοφαινίου-**1**, δηλαδή πιο εύκολη αναγωγή του οξυγόνου, η οποία οφείλεται στην ενεργοποίηση των καταλυτικών θέσεων του **SGO** λόγω της ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης του πλούσιου σε θειοφαινία οργανικού μορίου και του **SGO**. Με την παρούσα εργασία δείχνουμε για πρώτη φορά την επίδραση μιας καλά καθορισμένης ολιγοθειοφαινικής δομής στην αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ενισχύουν την βασική υπόθεση σε σχέση με την ιδανική διαμόρφωση των ατόμων του θείου στο γραφενικό πλέγμα σε ότι αφορά τις εφαρμογές στην ηλεκτροκατάλυση της αντίδρασης ORR. Ο εμπλουτισμός του **SGO** με άθικτους θειοφαινικούς δακτυλίους εμφανίζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα έναντι των ανταγωνιστικών καταλυτών που βασίζονται σε ακριβά ευγενή μέταλλα (Pt/C). Ο σχεδιασμός υλικών που συνδέουν τα χημικά και δομικά χαρακτηριστικά που θεωρούνται κρίσιμοι παράγοντες για την σύνθεση αποδοτικών υλικών αποτελεί το μέλλον του πεδίου αυτού.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Πειραματικό Μέρος



Πορεία σύνθεσης του ολιγοθειοφανίου-1.

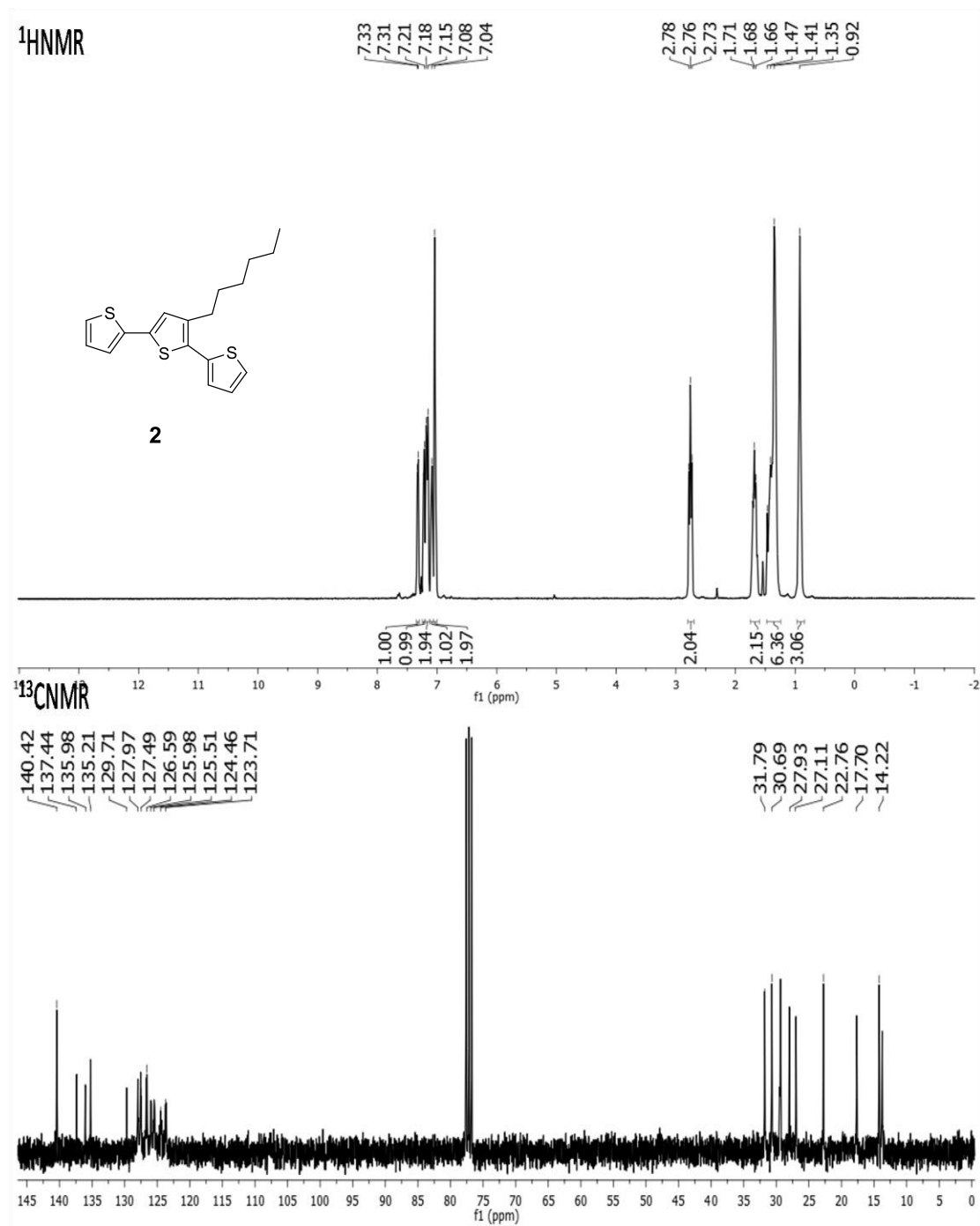
Σύνθεση της ενδιάμεσης ένωσης 2

Σε φιάλη μικροκυματικού αντιδραστήρα, διαλύονται σε 50mL dry DMF 5mmol (1071μL) 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφανίου και 2.5eq (10mmol, 3970μL) 2-τριβουτυλο-κασσιτερικού θειοφανίου. Κατόπιν προστίθενται 9% mol CuI (0.45 mmol, 85.7mg) και το μίγμα απαερώνεται με N_2 . Τέλος προστίθενται 9% mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.45 mmol, 500mg) και το μίγμα θερμαίνεται σε μικροκυματικό αντιδραστήρα στους 120°C (ένταση φούρνου 120W) για 1hr. Η πορεία της

αντίδρασης ελέγχθηκε με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας με εκλουτή πετρελαϊκό αιθέρα. Με το πέρας της αντίδρασης η φιάλη ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα εμφανίζει μαύρο χρώμα λόγω της καταστροφής του καταλύτη παλλαδίου και της αποβολής μαύρου μεταλλικού παλλαδίου στο μίγμα της αντίδρασης. Το μίγμα φιλτραρίστηκε μέσω πορώδους χωνιού που είχε στρωθεί με Celite. Στη συνέχεια προστέθηκε πετρελαϊκός αιθέρας για να ξεπλυθεί το προϊόν το οποίο και συλλέχθηκε στο διήθημα ως διαυγές κιτρινοπράσινο διάλυμα. Το διήθημα εκχυλίστηκε με απιονισμένο νερό. Η οργανική φάση ξηράνθηκε με άνυδρο θειικό μαγνήσιο, ακολούθησε φιλτράρισμα με διηθητικό χαρτί για να απομακρυνθούν τα στερεά και συμπυκνώθηκε. Από το ακάθαρτο υγρό που συλλέχθηκε απομονώθηκε το τελικό τριθειοφαίνιο με χρωματογραφία στήλης, με silica gel και πετρελαϊκό αιθέρα ως εκλουτή. Η απόδοση της σύνθεσης ήταν 70% και το προϊόν (μετά τη συμπύκνωση του πετρελαϊκού αιθέρα) συλλέχθηκε ως κιτρινοπράσινο διαυγές έλαιο.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.32 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.18 (m, 2H), 7.08 (m, 1H), 7.04 (m, 2H), 2.76 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.46 (m, 6H) και 0.92 (m, 3H) ppm;
 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 140.42, 137.44, 135.98, 135.21, 129.71, 127.97, 127.4, 126.59, 125.98, 125.51, 14.46, 123.71, 31.79, 30.69, 27.11, 22.76, 17.70, 14.22 ppm.

Μελέτη της επίδρασης ολιγοθειοφανίου στην καταλυτική δράση του *S*-doped γραφενίου έναντι της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου.

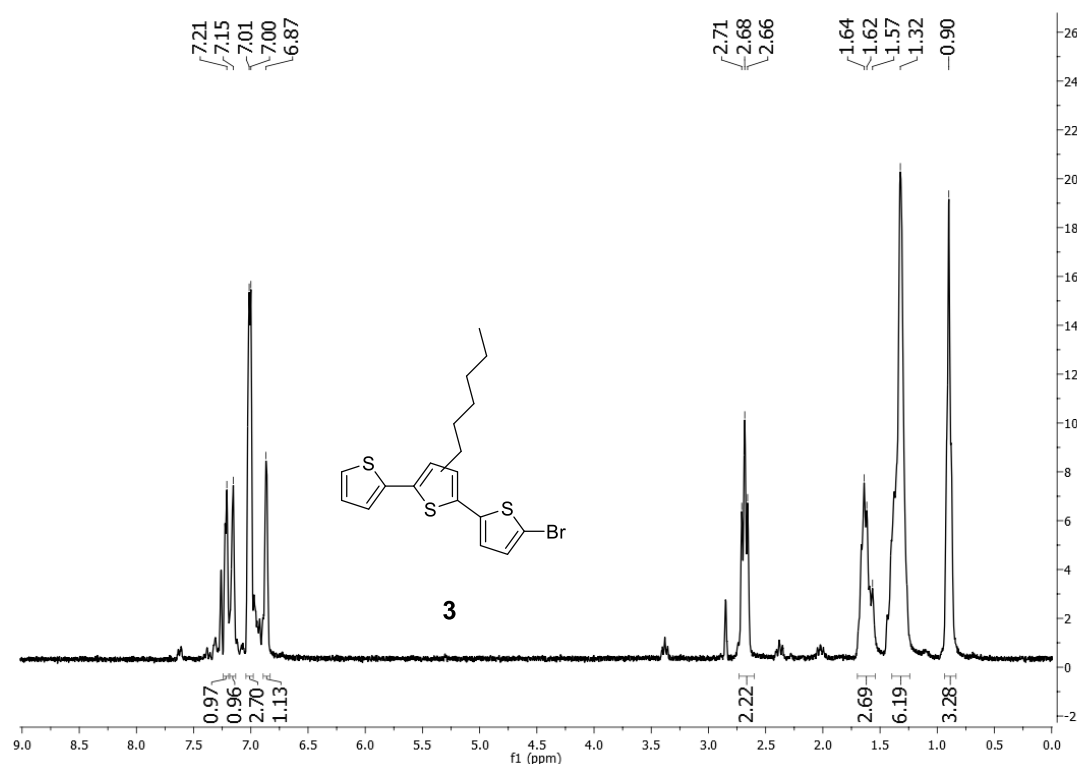


Φάσματα ¹H και ¹³C NMR της ενδιάμεσης ένωσης **2**.

Σύνθεση της ενδιάμεσης ένωσης **3**

0.76mmol (254mg) της ένωσης **2** διαλύονται σε 20mL ξηρού διχλωρομεθανίου, απουσία φωτός, και ψύχονται στους 0°C. Κατόπιν προστίθενται 0.9eq NBS (0.68mmol, 122mg) σε δυο ίσες δόσεις (ανά 30min) και το μίγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση. Το μίγμα συμπυκνώνεται και διαλύεται σε πετρελαϊκό αιθέρα. Φιλτράρεται για να απομακρυνθεί το λευκό στερεό (σουκινιμίδιο) και συμπυκνώνεται για να χρωματογραφηθεί (silica gel, πετρελαϊκός αιθέρας). Απόδοση 70% κίτρινο έλαιο.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (m, 1H), 7.15 (m, 1H), 7.01 (m, 3H), 6.87 (m, 1H), 2.68 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.32 (m, 6H) και 0.90 (m, 3H) ppm.



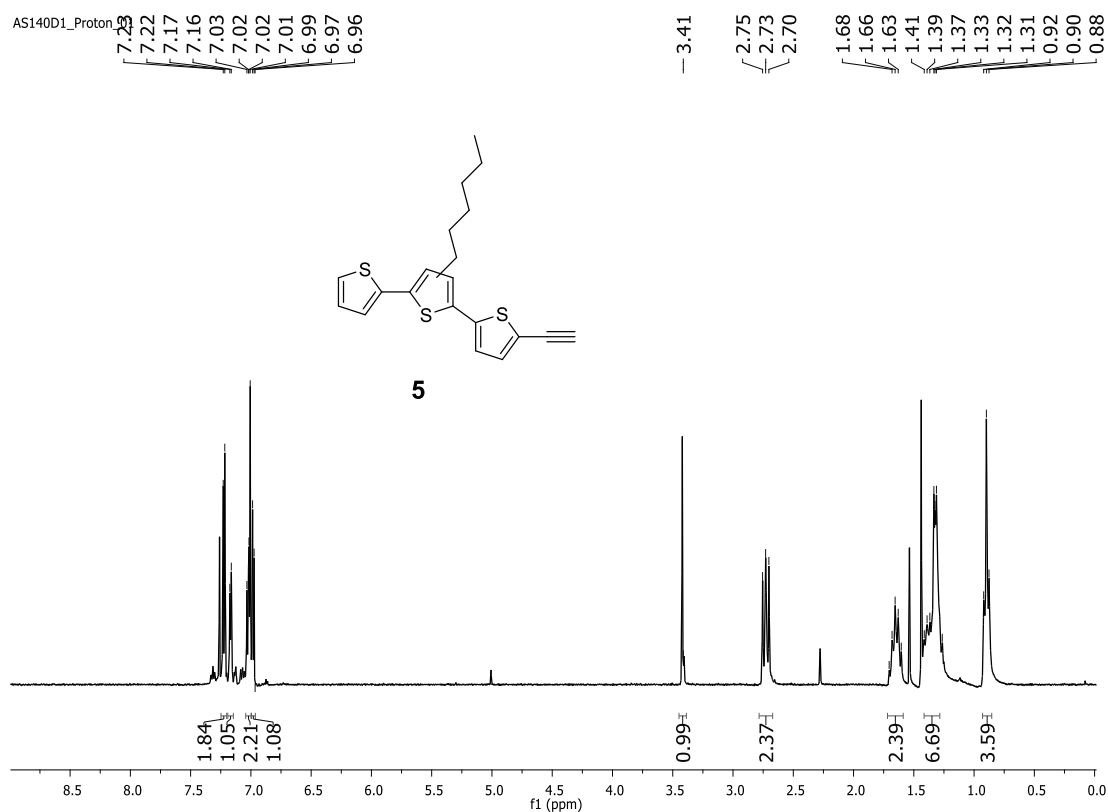
Φάσμα ¹H NMR της ενδιάμεσης ένωσης **3**.

Σύνθεση της ενδιάμεσης ένωσης 5

Η ένωση **3** (0.37mmol) αναμιγνύεται με 1.5eq τριμεθυλο-συλλοαιθίνιο (0.55mmol, 79μL), 9% mol CuI (0.03mmol, 6mg) και 1mL ξηρή τριαθυλαμίνη σε ξηρό THF και το μίγμα απαερώνεται με N₂. Τέλος προστίθενται 9% mol Pd(PPh₃)₄ (0.03 mmol, 39mg) και το μίγμα θερμαίνεται στους 100°C για 18hr. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχθηκε με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας με εκλουτή πετρελαϊκό αιθέρα. Με το πέρας της αντίδρασης η φιάλη ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα εμφανίζει μαύρο χρώμα λόγω της καταστροφής του καταλύτη παλλαδίου και της αποβολής μαύρου μεταλλικού παλλαδίου στο μίγμα της αντίδρασης. Το μίγμα φιλτραρίστηκε μέσω πορώδους χωνιού πυριτίου που είχε στρωθεί με Celite. Στη συνέχεια προστέθηκε πετρελαϊκός αιθέρας για να ξεπλυθεί το προϊόν το οποίο και συλλέχθηκε στο διήθημα ως διαυγές κιτρινοπράσινο διάλυμα. Το διήθημα εκχυλίστηκε με απιονισμένο νερό. Η οργανική φάση ξηράνθηκε με άνυδρο θειικό μαγνήσιο, ακολούθησε φιλτράρισμα με διηθητικό χαρτί για να απομακρυνθούν τα στερεά και συμπυκνώθηκε δίνοντας την ένωση **4**, η οποία χρησιμοποιήθηκε στο επόμενο στάδιο χωρίς περαιτέρω κατεργασία.

Η ένωση **4** διαλύεται σε ελάχιστο THF και προστίθεται σε μίγμα ξηρής μεθανόλης και στερεού KF και αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 3 ώρες παρατηρούμε (χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, silica/πετρελαϊκός αιθέρας) κατανάλωση της ένωσης **4** και τη δημιουργία νέου προϊόντος. Το μίγμα συμπυκνώνεται και διαλύεται σε πετρελαϊκό αιθέρα. Φιλτράρεται για να απομακρυνθούν τα στερεά και συμπυκνώνεται για να χρωματογραφηθεί (silica gel, πετρελαϊκός αιθέρας) και να λάβουμε την ένωση **5**. Απόδοση 60% κίτρινο έλαιο.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 (m, 2H), 7.16 (m, 1H), 7.02 (m, 2H), 6.96 (m, 1H), 3.41 (s, 1H), 2.73, (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.33 (m, 6H) και 0.90 (m, 3H) ppm.



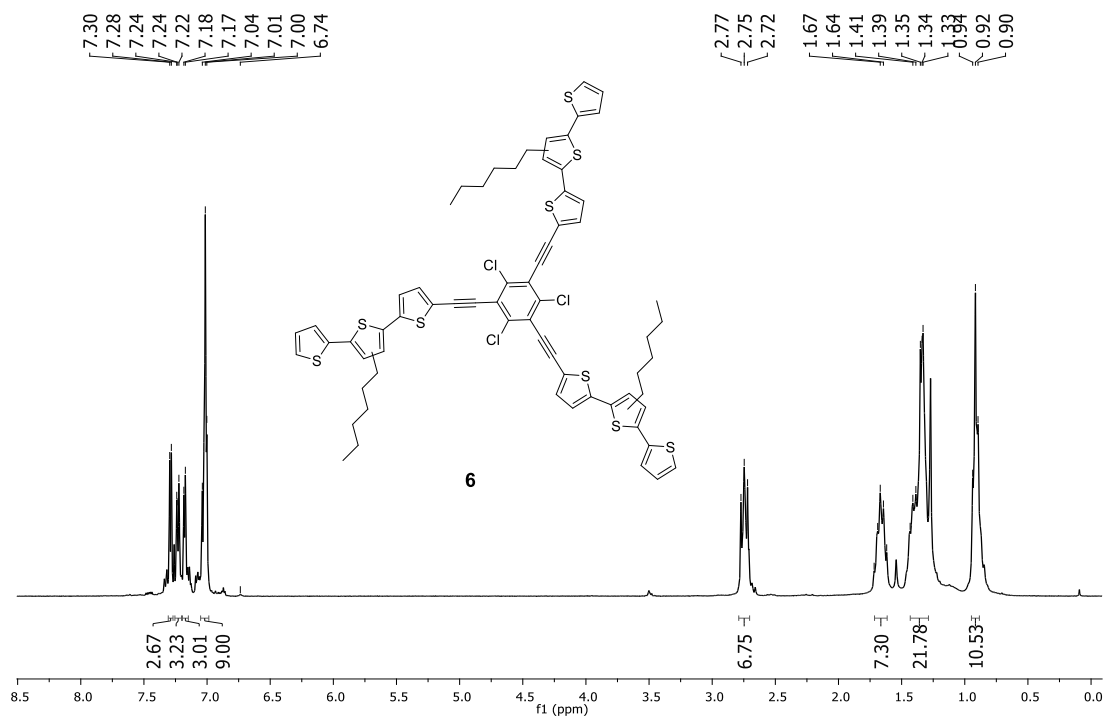
Φάσμα ^1H NMR της ενδιάμεσης ένωσης **5**.

Σύνθεση του ενδιάμεσου **6**

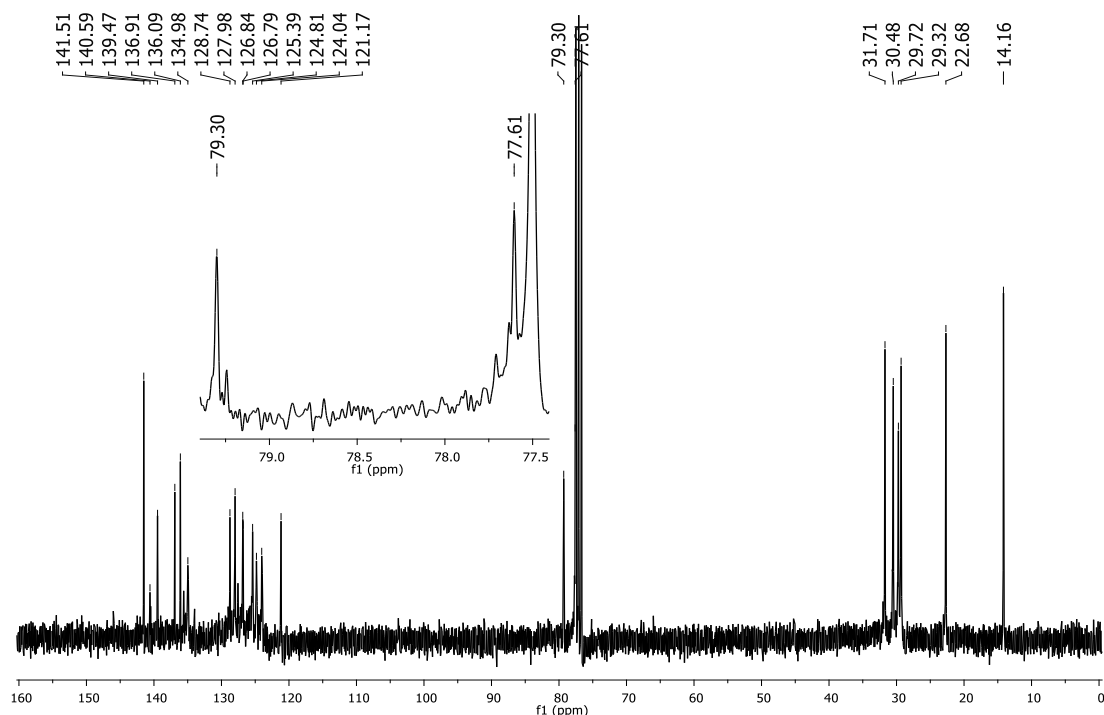
0.28mmol ένωσης **5** (100mg) και 0.25mmol 1,3,5-τριβρωμο-2,4,6-τριχλωροβενζόλιο (0.25mmol, 140mg), 2mL τριαιθυλαμίνης και 10% mol CuI (5mg) προστίθενται σε 100mL ξηρό διχλωρομεθάνιο και απεαerώνεται με N_2 . Τέλος προστίθενται $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (29mg, 10% mol) και το μίγμα θερμαίνεται στους 100°C για 18hr. Κατόπιν προστίθενται 100mg **5** ένωσης και 29mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ και θερμαίνουμε στους 80°C για 18hr. Τέλος προσθέτουμε και το τελευταίο ισοδύναμο της ένωσης **5** και καταλύτη, όμοια με πριν. Με το πέρας της αντίδρασης το μίγμα φιλτραρίστηκε μέσω πορώδους χωνιού πυριτίου που είχε στρωθεί με Celite. Στη συνέχεια προστέθηκε πετρελαϊκός αιθέρας για να ξεπλυθεί το προϊόν το οποίο και συλλέχθηκε στο διήθημα ως διαυγές κόκκινο διάλυμα. Το διήθημα εκχυλίστηκε με απιονισμένο νερό. Η οργανική φάση ξηράνθηκε με άνυδρο θεικό μαγνήσιο, ακολούθησε φιλτράρισμα με διηθητικό χαρτί για να απομακρυνθούν τα στερεά και συμπυκνώθηκε. Το προϊόν χρωματογραφήθηκε 3 φορές (silica gel/ πετρελαϊκός αιθέρας) για να δώσει την ένωση **6** ως κόκκινο-πορτοκαλί στερεό (40mg, 0.03mmol, 12%)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.29$ (m, 3H), 7.24 (m, 3H), 7.18 (m, 3H), 7.01 (m, 9H), 2.75 (m, 6H), 1.67 (m, 6H), 1.40 (m, 18), 0.92 (m, 9H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.51, 140.59, 139.47, 136.91, 136.09, 134.98, 128.74, 127.98, 126.84, 126.79, 125.39, 124.81, 124.04, 121.17, 79.30, 77.61, 31.71, 30.48, 29.72, 29.32, 22.68$ και 14.16 ppm



Φάσμα ^1H NMR της ένωσης **6**.



Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **6**.

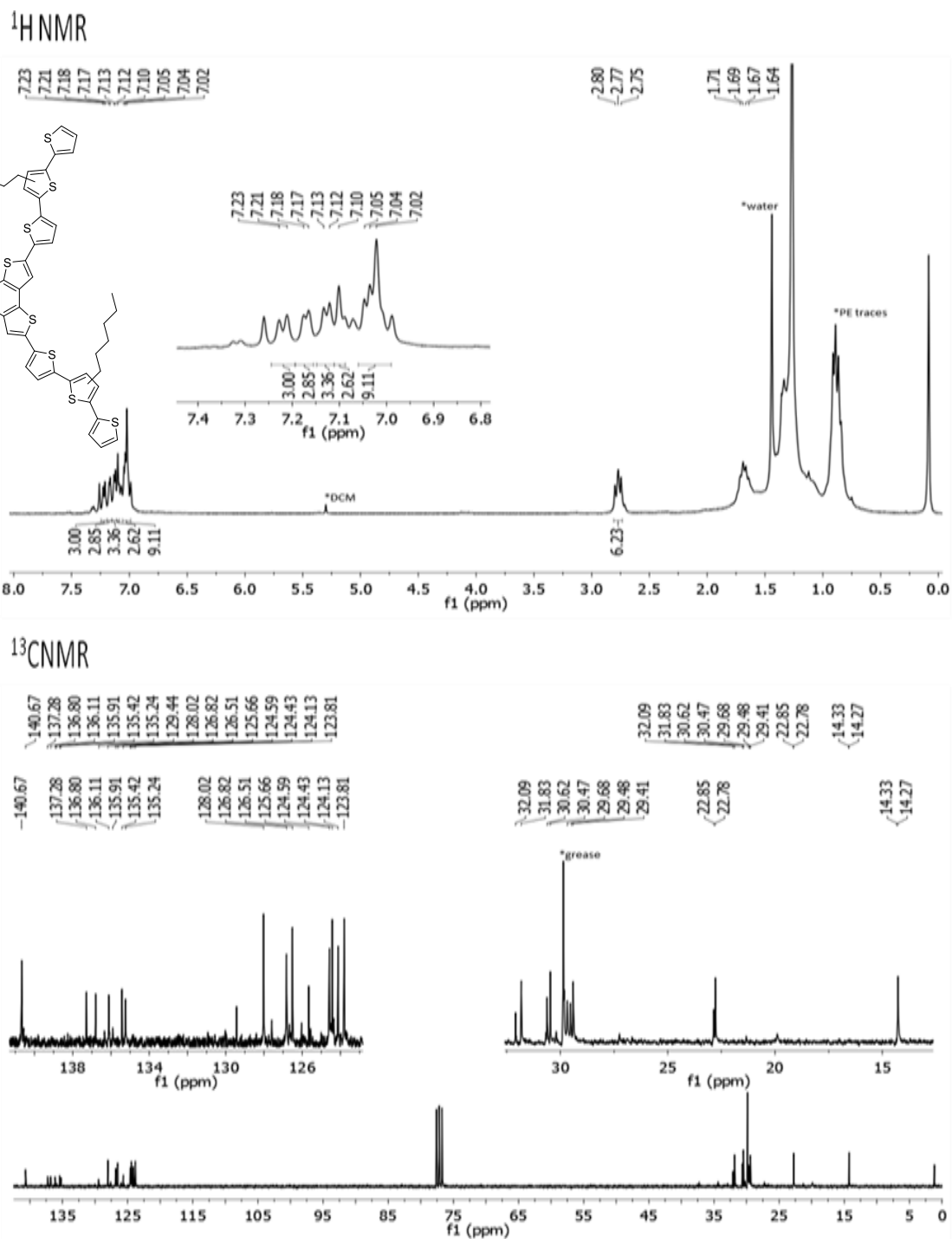
Σύνθεση του ολιγοθειοφαινίου-1

Η ένωση **6** διαλύεται σε 15mL NMP (κίτρινο διάλυμα) και θερμαίνεται παρουσία περίσσειας Na_2S στους 180°C για 3h, όπου και παρατηρείται η πλήρης κατανάλωση της ένωσης **6**. Το κόκκινο διάλυμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και εκχυλίζεται με *Brine* και πετρελαϊκό αιθέρα. Συμπυκνώνεται και χρωματογραφείται (*silica gel*/ πετρελαϊκός αιθέρας) για να προκύψει η ένωση **1** ως κόκκινο στερεό (75 mg, 100%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.22 (d, 3H), 7.18 (d, 3H), 7.13 (d, 3H), 7.11 (m, 3H), 7.04 (m, 9H), 2.77 (m, 6H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 140.67, 137.28, 136.80, 136.11, 135.91, 135.42, 135.24, 129.44, 128.02, 126.82, 126.51, 125.66, 124.59, 124.43, 124.13, 123.81, 32.09, 31.83, 30.62, 30.47, 29.68, 29.48, 29.41, 22.85, 22.78, 14.33 και 14.27 ppm.

Μελέτη της επίδρασης ολιγοθειοφρανίου στην καταλυτική δράση του *S*-doped γραφενίου έναντι της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου.



Φάσματα ¹H και ¹³C NMR του ολιγοθειοφρανίου-1.

Σύνθεση του θειωμένου οξειδίου του γραφίτη (SGO)

GO και αντιδραστήριο του Lawesson, σε αναλογία μάζας 1:20 αναμιγνύονται με ο-DCB και θεραμαίνονται για 3 μέρες στους 200⁰C. Κατόπιν το μίγμα ψύχεται και φιλτράρεται μέσω μεμβράνης PTFE υπό κενό. Το στερεό ξεπλένεται καλά με τολουόλιο, THF, μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο. Επαναδιασπείρεται σε μεθανόλη, φυγοκεντρείται και το στερεό ξηραίνεται ώσπου προκύπτει μαύρη πούδρα.

Σύνθεση των υβριδικών υλικών **1/GO** και **1/SGO**

Σε διάλυμα 5mL ολιγοθειοφαινίου-1 (συγκέντρωση 1.5mg/mL) προστίθεται 1mg **GO** ή **SGO**, το μίγμα ομογενοποιείται υπό την επίδραση ήπιων υπερήχων (5 min) και αφήνεται για 18h υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν φυγοκεντρείται και συλλέγεται το στερεό υβριδικό υλικό **1/GO** και **1/SGO** αντίστοιχα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Grumelli, D.; Wurster, B.; Stepanow, S.; Kern, K. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2904.
- (2) Liu, X.; Dai, L. *Nat. Rev.* **2016**, *1*, 16064
- (3) Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. *Science* **2009**, *323*, 760.
- (4) Wang, X.; Sun, G.; Routh, R.; Hwan-Kim, D.; Huang, W.; Chen, P. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7067.
- (5) a) Liu, X.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6284; b)
- (6) Zhang, L.; Niu, J.; Li, M.; Xia, Z. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3545.
- (7) Wohlqemuth, S.-A.; White, R. J.; Willinger, M.-G.; Titirici, M.-M.; Antonietti, M. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1515.
- (8) Kiciński, W.; Szala, M.; Bystrzejewski *Carbon* **2014**, *68*, 1.
- (9) Chua, C. K.; Pumera, M. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4193.
- (10) Jeon, I.-Y.; Zhang, S.; Zhang, L.; Choi, H.-J.; Seo, J.-M.; Xia, Z.; Dai, L.; Baek, J.-B. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6138.
- (11) Zhang, Y.; Chu, M.; Yang, L.; Deng, W.; Tan, Y.; Ma, M.; Xie, Q. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6382.
- (12) Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Geng, D.; Banis, M.; Tanq, Y.; Wang, D.; Li, R.; Sham, T.-K.; Sum, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20170.
- (13) Chen, Y.; Li, J.; Mei, T.; Hu, X.; Liu, D.; Wang, J.; Hao, M.; Li, J.; Wang, J.; Wang, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20714.
- (14) Park, J. E.; Jang, Y. J.; Kim, Y. J.; Song, M. S.; Yoon, S.; Kim, D. H.; Kim, S. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 103.
- (15) Liang, C.; Wang, Y.; Li, T. *Carbon* **2014**, *82*, 506.
- (16) Poh, H. L.; Šimek, P.; Sofer, Z.; Pumera, M. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5262.
- (17) Yang, Z.; Yao, Z.; Li, G.; Fang, G.; Nie, H.; Zheng, L.; Zhou, X.; Chen, X.; Hueang, S. *ACS Nano* **2012**, *6*, 205.
- (18) Su, Y.; Yao, Z.; Zhang, F.; Wang, H.; Mics, Z.; Cánovas, E.; Bonn, M.; Zhuang, X.; Feng, X. *Adv. Fun. Mater.* **2016**, *26*, 5893.
- (19) Wang, C.; Ma, L.; Liao, L.; Bai, S.; Long, R.; Zuo, M.; Xiong, Y. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2580.
- (20) Higgins, D.; Hoque, M. A.; Seo, M. H.; Wang, R.; Hassan, F.; Choi, J.-Y.; Pritzker, M.; Yu, A.; Zhang, J.; Chen, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4325.
- (21) Jesberger, M.; Davis, T. P. *Synthesis* **2003**, *13*, 1929.

- (22) Su, Q.; Pang, S.; Alijani, V.; Li, C.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3191.
- (23) Abdolgosseinzadeh, S.; Asgharzadeh, H.; Kim, H. S. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10160.
- (24) Kim, D.H.; Lee, H. S.; Shin, H.-J.; Bae, Y.-S.; Lee, K.-H.; Kim, S.-W.; Choi, D.; Choi, J.-Y. *Soft Mater.* **2013**, *9*, 5355.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Εισαγωγή

Η πρόοδος της χημείας του γραφενίου προσφέρει πλέον μια ευρεία γκάμα μεθόδων χημικής τροποποίησής του, μέσω δηλαδή ομοιοπολικής πρόσδεσης φωτοευαίσθητων χρωμοφόρων ενώσεων επάνω στην επιφάνειά του.¹ Η ομοιοπολική πρόσδεση προσφέρει το βασικό πλεονέκτημα της δημιουργίας υβριδικών υλικών από τα οποία δεν έχουν τον κίνδυνο να αποδιαταχθούν οι οργανικές ενώσεις και να περάσουν στο διάλυμα. Έχουμε δηλαδή καθορισμένο αριθμό οργανικών μονάδων πάνω στο γραφένιο, πληροφορία που συνεισφέρει, από τη μια στην βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων που μελετάμε και από την άλλη προσφέρει πολύ σταθερά υβριδικά υλικά, σε αντίθεση με της μεθόδους υπερμοριακής τροποποίησης που εξετάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας διατριβής. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι η εκτεταμένη χημική προσθήκη οργανικών ενώσεων στο γραφενικό πλέγμα οδηγεί σε ασυνέχειες του sp^2 πλέγματος καθώς κατά την αντίδραση παράγονται sp^3 άνθρακες. Ωστόσο υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου των αντιδράσεων για την αποφυγή της καταστροφής του πλέγματος. Η ομοιοπολική χημεία του γραφενίου δεν απαιτεί ιδιαίτερο εξοπλισμό και συνήθως είναι εύκολη και οικονομική.²

Στα συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων για εφαρμογές όπως π.χ. στην παραγωγή υδρογόνου μέσω σχάσης του νερού, έχει αποδειχτεί πως η εισαγωγή φύλλων γραφενίου ως δέκτη ηλεκτρονίων είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική.³ Πέρα από τις εφαρμογές σε κελιά καυσίμων, η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου σε υδατικό περιβάλλον είναι ωφέλιμη για την (φωτο)αποικοδόμηση αρωματικών νιτροενώσεων όπως η νιτροφαινόλη ή άλλων χρωστικών. Στο πλαίσιο αυτό νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων^{4, 5} αλλά και ανόργανοι ημιαγωγοί^{6,7} ακινητοποιημένα πάνω σε νανοδομές άνθρακα (π.χ. γραφένιο) έχουν βρει εφαρμογή ως φωτοκαταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο τα υλικά αυτά, ειδικά στην περίπτωση των ευγενών μετάλλων, εμφανίζουν υψηλό κόστος και υπάρχει προσανατολισμός προς την χρήση πιο οικονομικών και μη τοξικών υλικών. Υπάρχει διαρκής προσπάθεια για τη σύνθεση νέων υλικών τύπου δότη-δέκτη, που θα συνδυάζουν το γραφένιο ως δέκτη ηλεκτρονίων και οργανικές χρωμοφόρες ενώσεις ή πολυμερικές ενώσεις που να δρουν ως δότες ηλεκτρονίων κατόπιν φωτοδιέγερσής τους.

Στην περίπτωση των υλικών που απαρτίζονται από φωτοευαίσθητες ενώσεις είναι επιθυμητό να απορροφούν ισχυρά στην ορατή περιοχή του φωτός, επιτρέποντας έτσι την χρήση του ηλιακού φωτός στις αντίστοιχες εφαρμογές. Μια πολύ δημοφιλής δομική μονάδα είναι το περυλένιο και τα παράγωγά του που απορροφούν ισχυρά στην περιοχή των 450-600nm. Παράγωγα περυλενίων έχουν συζευχθεί με το φουλερένιο C₆₀,⁸ το ετεροφουλερένιο C₅₉N,⁹ και με νανοσωλήνες άνθρακα^{10, 11} και έχουν αξιολογηθεί ως προς την ύπαρξη μηχανισμών μεταφοράς φορτίου κατά την φωτοδιέγερσή τους. Λόγω των ιδιαίτερων φωτοφυσικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τα παράγωγα του περυλενίου είναι ιδιαίτερος χρήσιμα και βρίσκουν εφαρμογές σε σχήματα μετατροπής ενέργειας.¹²⁻¹⁸ Είναι επίσης γνωστό ότι παράγωγα διμιδίων του περυλενίου (PDIs) έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή υβριδικών υλικών με γραφένιο στα οποία δρουν ως δότες ηλεκτρονίου και τα φύλλα γραφενίου ως ο δέκτης.^{19,20} Επιπλέον PDIs που φέρουν σουλφονικές ομάδες βρέθηκε ότι μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητα του οξειδίου του γραφίτη (GO) κατόπιν θερμικής επεξεργασίας.²¹ Τα παράγωγα του περυλενίου βρίσκουν και άλλες εφαρμογές όπως η ανάλυση της μορφολογίας της επιφάνειας CVD-γραφενίου²² και στην μελέτη της αυτοοργάνωσής τους στην επιφάνεια του GO ή του ανηγμένου GO (rGO).²³ Πρόσφατα, σε υπερμοριακό υβριδικό υλικό νανοιφάδων γραφενίου και ενός παραγώγου του περυλενίου που φέρει ομάδες κυανιδίου παρουσιάστηκε αύξηση της ικανότητας του περυλενίου να δέχεται ηλεκτρόνια λόγω της παρουσίας του γραφενίου.²⁴ Πέρα, ωστόσο, από τη χρήση μικρών μορίων αποτελούμενων από μονάδες περυλενίου έχουν χρησιμοποιηθεί και πολυμερικές ενώσεις με εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.²⁵ Πολυμερή π-συζυγίας με μικρό ενεργειακό χάσμα και ισχυρή απορρόφηση στο ορατό φάσμα είναι η λεγόμενη «τρίτη γενιά» των ημιαγωγικών πολυμερών και προσελκύει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας.²⁶ Είναι, λοιπόν, δυνατός ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των παραγώγων του περυλενίου με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες άλλων ενώσεων όπως για παράδειγμα φλουορενίων που εμφανίζουν εξαιρετική ικανότητα διάδοσης φορτίων.²⁷ Από τον συμπολυμερισμό παραγώγων περυλενίου και φλουορενίου προκύπτουν φωτοευαίσθητα μακρομόρια με μικρό ενεργειακό χάσμα κατάλληλα για φωτοβολταϊκές διατάξεις (< 1.8 eV).²⁵ Επιπλέον τα ομοπολυμερή φλουορενίου είναι γνωστό πως εκπέμπουν μπλε φως κατά την διέλυση ρεύματος²⁸ και έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης σε φωτοβολταϊκές διατάξεις ως δότες ηλεκτρονίων με το φουλερένιο PC₆₀BM να δρα αντίστοιχα ως δέκτης.²⁹ Ομο- και συμπολυμερή

φλουορενίου έχουν προσδεθεί επιτυχώς σε φύλλα οξειδίου του γραφίτη (GO) και τα υβριδικά υλικά έχουν μελετηθεί ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες.^{30,31} Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την φτωχή απορρόφηση ορατού φωτός από τα παράγωγα φλουορενίου, η χημική και θερμική του σταθερότητα, και η ικανότητα διέλευσης φορτίων διαμέσου αυτών τα καθιστά ικανά δομικά υλικά για διατάξεις μεταφοράς φορτίου.³²

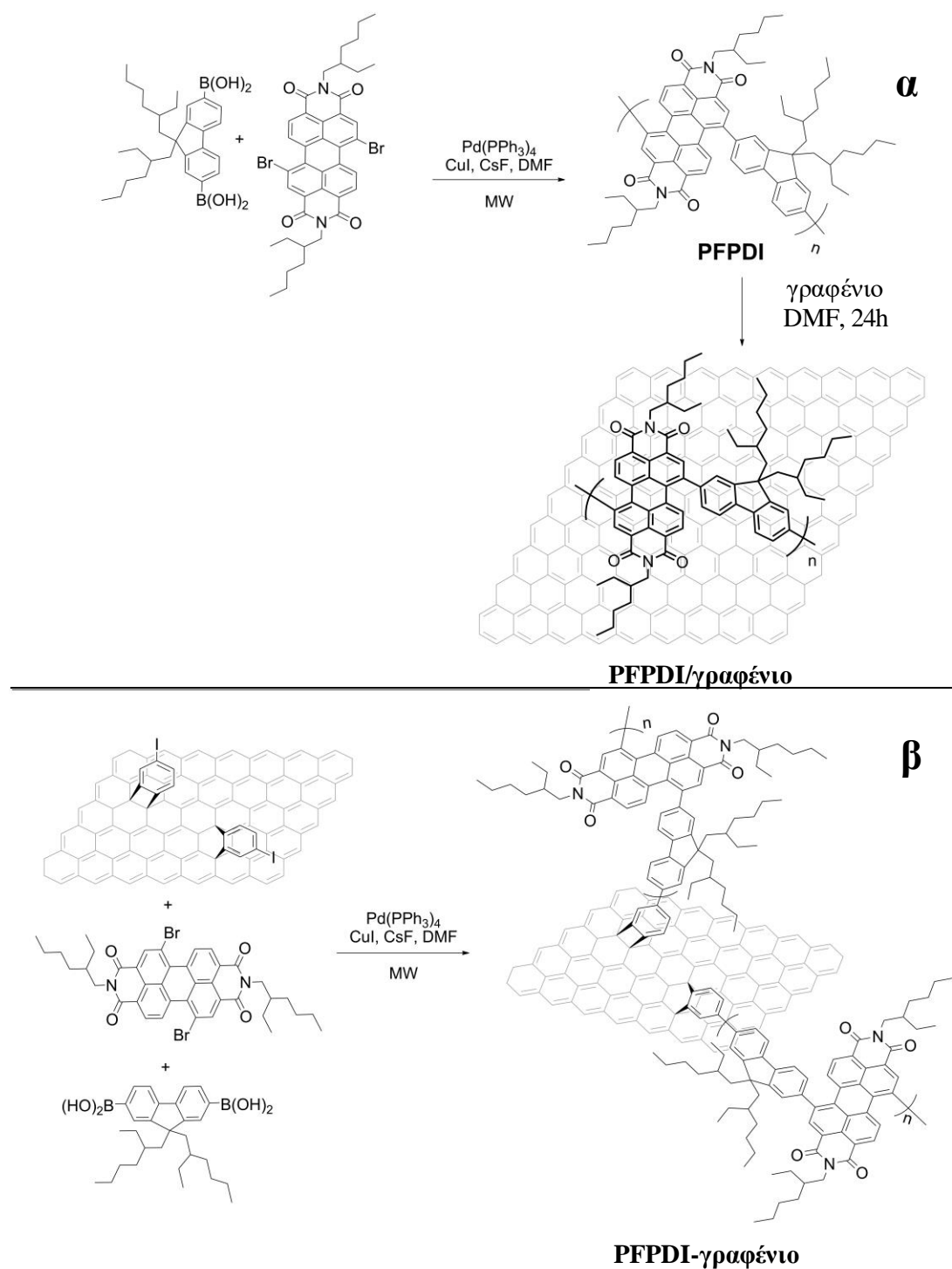
Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι διπλός. Από τη μια παρουσιάζεται η σύνθεση και ομοιοπολική πρόσδεση ενός συμπολυμερούς περυλενίου/φλουορενίου πάνω σε φύλλα γραφενίου που έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα και εξετάζονται οι φωτοφυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του νέου υλικού, και από την άλλη μελετάται η πιθανή χρήση του σε εφαρμογές αποικοδόμησης ρυπαντών του νερού όπως η αναγωγή της τοξικής νιτρο-φαινόλης σε αμινο-φαινόλη. Το νέο υβριδικό υλικό (εφεξής **PFPDI-γραφένιο**) συντέθηκε σε ένα στάδιο και περιλαμβάνει μια αντίδραση πολυσυμπύκνωσης Suzuki στην οποία συμμετέχουν ένα 9,9-διακυκλο υποκατεστημένο διβρονοικό οξύ φλουορενίου, ένα 1,7-διβρωμο παράγωγο διμιδίου του περυλενίου και ένα παράγωγο γραφενίου που φέρει μονάδες αρυλο-ιωδιδίου. Η ανάπτυξη της συμπολυμερικής αλυσίδας τερματίζεται από την πρόσδεση στο παράγωγο γραφενίου. Ταυτόχρονα, εκμεταλλευτήκαμε το εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα του συμπολυμερούς (PFPDI) για να παρασκευάσουμε υπερμοριακά υβρίδια (εφεξής **PFPDI/γραφένιο**) με φύλλα γραφενίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Τα νέα υβριδικά υλικά, **PFPDI-γραφένιο** και **PFPDI/γραφένιο** μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές, μικροσκοπικές και θερμικές τεχνικές. Επιπλέον αξιολογήθηκαν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους και η δράση τους ως συστημάτα δότη-δέκτη σε διεργασίες μεταφοράς φορτίου. Τέλος εξετάστηκε η δράση των νέων υλικών ως πιθανών καταλυτών για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου με τη βοήθεια της αντίδρασης αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη.

Συζήτηση-Αποτελέσματα

Συνήθως τα παράγωγα του περυλενίου συντίθενται χρησιμοποιώντας ως αρχική ένωση τον διανυδρίτη του τετρα-καρβοξυλικού οξέος του περυλενίου (ή τα βρωμο-παράγωγά του), που παρουσιάζουν ελάχιστη διαλυτότητα. Η μετατροπή του διανυδρίτη σε διμίδιο που φέρει αλκυλο-αλυσίδες, και ειδικά στην περίπτωση που είναι διακλαδισμένες, αυξάνει δραματικά τη διαλυτότητά του και την περαιτέρω

τροποποίησή του. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η 2-αιθυλο-εξυλαμίνη για την μετατροπή του βρωμοπαραγώγου του διανυδρίτη του περυλενίου σε διμίδιο. Το περυλένιο αυτό μπορεί να συμπολυμεριστεί με ένα παράγωγο φλουορενίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 με μια αντίδραση Suzuki. Η δομή τόσο του παραγώγου του περυλενίου όσο και του τελικού συμπολυμερούς ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR και συμφωνεί με τις βιβλιογραφικές αναφορές.²⁵ Η παρεμβολή των μονάδων φλουορενίου μεταξύ των μονάδων περυλενίου προσφέρει ένα εκτεταμένο επίπεδο συζυγιακό σύστημα που επιτρέπει τη ροή ηλεκτρονίων κατά μήκος του PFPDI. Τα μακρομόρια του PFPDI μπορούν να προσεγγίσουν την επιφάνεια φύλλων γραφενίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων και να σχηματίσουν το υβριδικό υλικό **PFPDI/γραφένιο** όπως φαίνεται στο Σχήμα 1α. Η παρασκευή των ομοιοπολικά συνδεδεμένων **PFPDI-γραφένιο**, παρουσιάζεται στο Σχήμα 1β. Η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης Suzuki στην οποία συμμετέχουν ένα 9,9-διάλκυλο υποκατεστημένο διβρορονικό οξύ φλουορενίου, ένα 1,7-διβρωμο παράγωγο διμιδίου του περυλενίου και ένα παράγωγο γραφενίου που φέρει μονάδες αρυλο-ιωδιδίου καταλύεται από ένωση του Pd(0) παρουσία βάσης σε απαερωμένο DMF στους 80 °C σε μικροκυματικό αντιδραστήρα. Η χρήση των μικροκυμάτων επιταχύνει την αντίδραση και μειώνει το χρόνο της σύνθεσης στη μία ώρα. Το παράγωγο γραφενίου που φέρει μονάδες αρυλο-ιωδιδίου παρασκευάστηκε μέσω αντίδραση κυκλοπροσθήκης αρυνίου,³³ μια αντίδραση γνωστή στο φουλερένιο C₆₀, στους νανοσωλήνες άνθρακα³⁴ και τα νανοκέρατα άνθρακα,³⁵ και η οποία μπορεί να οδηγήσει είτε σε [2+2] είτε σε [4+2] κυκλοπροσθήκη του 4-ιωδο-ανθρανιλικού οξέος.

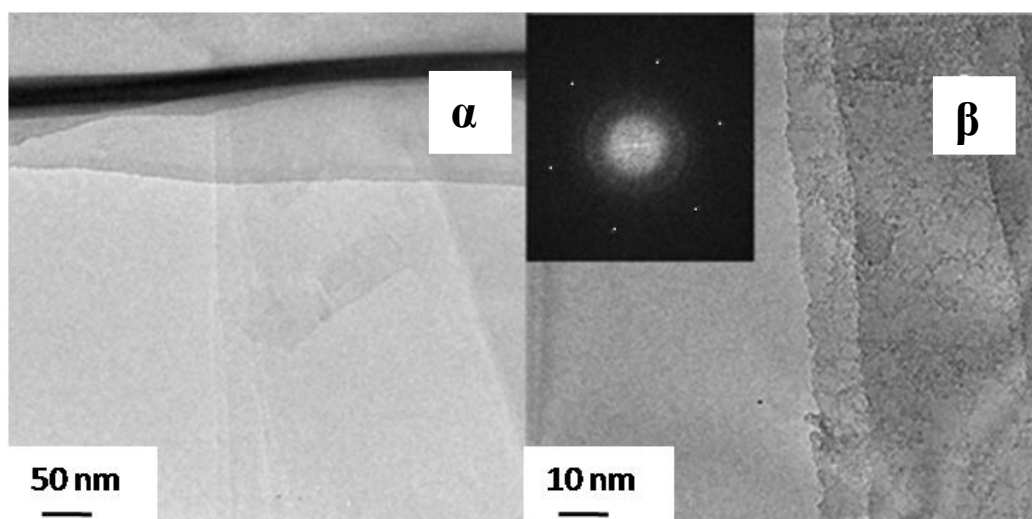
Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμέρες περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.



Σχήμα 1. α) Σύνθεση των μακρομορίων PFPDI και του υβριδικού υλικού PFPDI/γραφένιο. β) Παρασκευή του υβριδικού υλικού PFPDI-γραφένιο.

Εκτεταμένη μελέτη της μορφολογίας των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε με μικροσκοπία διέλευσης HR-TEM. Και τα δυο υβριδικά υλικά χαρακτηρίζονται από ολιγοστιβαδικό γραφένιο, γεγονός που σημαίνει ότι τόσο το γραφένιο που χρησιμοποιήθηκε, όσο και οι πειραματικές διαδικασίες που

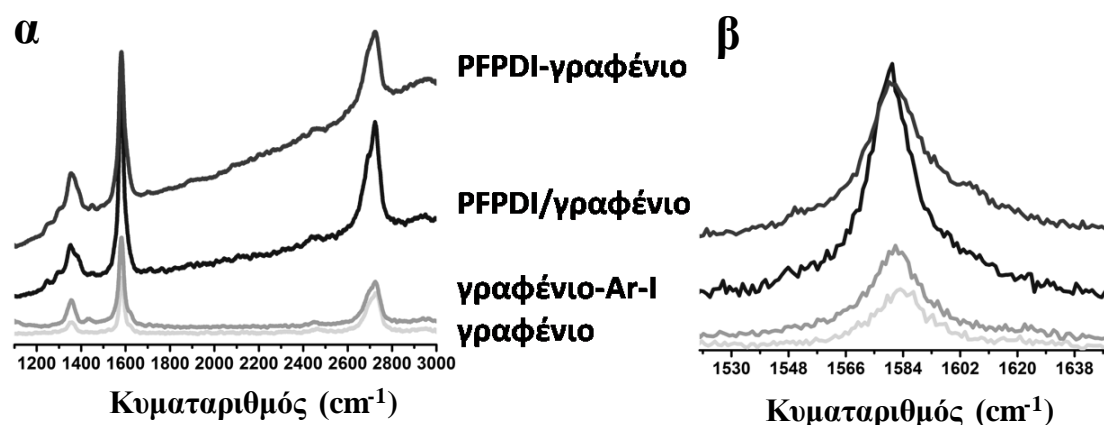
ακολουθήθηκαν για την παρασκευή των υβριδικών υλικών δεν επηρέασαν την καλή μορφολογία των φύλλων γραφενίου και δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα επανασυσσωμάτωσής τους σε ανεπιθύμητες τρισδιάστατες υπερδομές (Εικόνα 1). Η διατήρηση της ολιγοστιβαδικής δομής του γραφενίου και η ύπαρξη και μονών ακόμα φύλλων γραφενίου πιστοποιείται και από το κρυσταλλογραφικό μοτίβο {1100}, που αντιστοιχεί σε δισδιάστατο γραφένιο με πάχος ένα άτομο άνθρακα (Εικόνα 1β, ένθετη εικόνα). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το υλικό **PFPDI-γραφένιο** όπου φαίνεται ότι ο καθαρισμός που πραγματοποιήθηκε στο υλικό το έχει απαλλάξει από τα νανοσωματίδια παλλαδίου που σχηματίζονται κατά την αποικοδόμηση του καταλύτη της αντίδρασης (Εικόνα 1β). Ο καθαρισμός αυτών των ανεπιθύμητων προσμίξεων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω της συμπλοκοποίησης των νανοσωματιδίων και δημιουργίας υδατοδιαλυτών προϊόντων^{36, 37} είτε με τη χρήση διαλυμάτων aqua regia που διαλυτοποιούν τα ευγενή μέταλλα.



Εικόνα 1. Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM για το υβριδικό υλικό α) **PFPDI-γραφένιο**, και β) **PFPDI/γραφένιο**. Ένθετη εικόνα: το κρυσταλλογραφικό μοτίβο της επιλεγμένης περιοχής δείχνει την ύπαρξη γραφενίου μονού φύλλου.

Τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής μελέτης είναι σε συνάφεια με τη μελέτη των φασμάτων Raman καθώς το σχήμα της 2D ταινίας που κείται στους 2714 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική για ολιγοστιβαδικά φύλλα γραφενίου. Η αναλογία της έντασης των ταινιών D/G υπολογίστηκε 0.3 για το αποφλοιωμένο γραφένιο, πιστοποιώντας μια μικρή διαταραχή του sp^2 πλέγματος που πιθανώς οφείλεται στις πλεγματικές ατέλειες στην περιφέρεια των φύλλων. Πολύ σημαντικές πληροφορίες για την

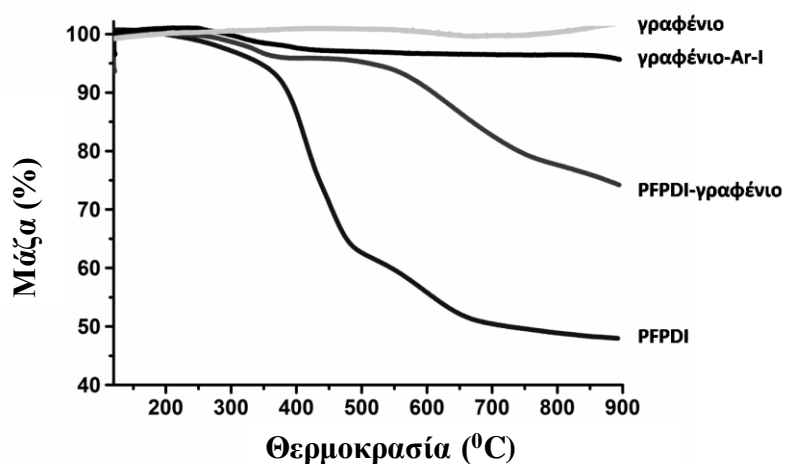
ηλεκτρονική επικοινωνία του PFPDI με τα φύλλα του γραφενίου λαμβάνεται από τη θέση της G ταινίας η οποία είναι γνωστό πως εμφανίζει εξαιρετική ευαισθησία σε σχέση με την ροή φορτίων προς (p-) ή από (n- doping) το γραφένιο,²¹ όμοια με την συμπεριφορά της G ταινίας των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs),^{38, 39} οδηγώντας σε μετατόπισή της προς υψηλότερους ή χαμηλότερους κυματοαριθμούς, αντίστοιχα. Η G ταινία στα υλικά **PFPDI-γραφένιο** και **PFPDI/γραφένιο** βρίσκεται στους 1580 cm^{-1} , μετατοπισμένη προς χαμηλότερους κυματοαριθμούς κατά 4 cm^{-1} σε σύγκριση με το αποφλοιωμένο γραφένιο (Εικόνα 2). Επομένως, έχουμε μια πρώτη ένδειξη μεταφοράς φορτίου από το PFPDI προς τα φύλλα του γραφενίου.



Εικόνα 2. α) Φάσματα Raman του αποφλοιωμένου γραφενίου, του τροποποιημένου γραφενίου με μονάδες αρυλο-ιωδιδίου, του υλικού **PFPDI/γραφένιο** και του υλικού **PFPDI-γραφένιο**. β) Παράθεση της περιοχής της G ταινίας. Τα φάσματα καταγράφηκαν με laser 514nm.

Η θερμική σταθερότητα του υλικού **PFPDI-γραφένιο** και η ποσότητα των μακρομορίων PFPDI που είναι προσδεμένα μπορούν να υπολογιστούν με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) υπό ατμόσφαιρα αζώτου (Εικόνα 3). Το αποφλοιωμένο γραφένιο χάνει 2 % της μάζας του στην περιοχή των $250\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, υποδηλώνοντας μικρό φορτίο σε οξυγονούχες ομάδες και επομένως ότι η μέθοδος αποφλοίωσης ήταν μη καταστρεπτική. Από την άλλη το παράγωγο του γραφενίου που φέρει αρυλο-ιωδο μονάδες εμφανίζει μια επιπλέον απώλεια βάρους 2% που οφείλεται στην αντίδραση κυκλοπροσθήκης και αντιστοιχεί σε 1 οργανική μονάδα ανά 830 άτομα άνθρακα. Επιπλέον, τα μακρομόρια PFPDI εμφανίζουν απώλεια μάζας 37% σε θερμοκρασία άνω των 480°C , και επιπλέον απώλεια 10% στην περιοχή

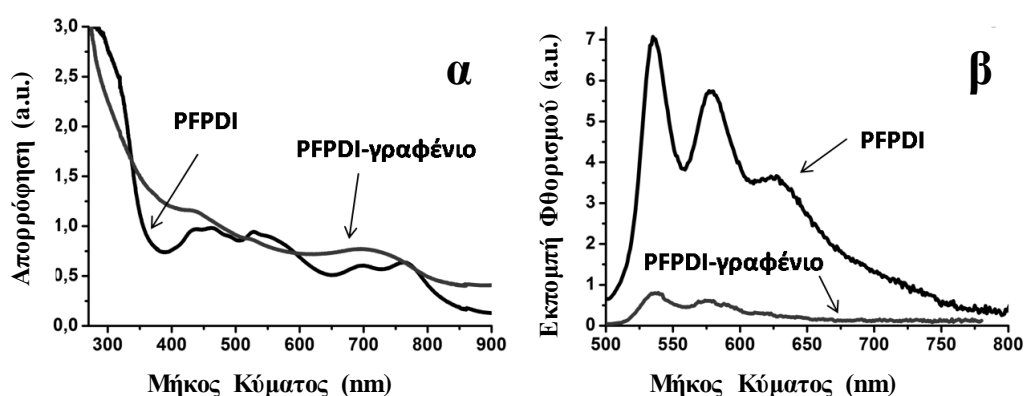
480-700°C. Στο υβριδικό υλικό **PFPDI-γραφένιο** παρατηρείται απώλεια μάζας 15% στην περιοχή 200-700°C και συνδέεται με την θερμική αποικοδόμηση των μονάδων PFPDI. Με μια τέτοια μέθοδο παρασκευής υβριδικών υλικών είναι δυνατή η υβριδοποίηση μεγάλου μέρους της επιφάνειας των φύλλων του γραφενίου με ελάχιστη διατάραξη του γραφενικού πλέγματος και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του.⁴⁰



Εικόνα 3. TGA γραφήματα του αποφλοιωμένου γραφενίου, του τροποποιημένου γραφενίου με μονάδες αρυλο-ιωδιδίου, του υλικού **PFPDI-γραφένιο** και των μακρομορίων PFPDI.

Τα φωτοενεργά μόρια PFPDI εμφανίζουν απορρόφηση που εκτείνεται σε όλο το ορατό φάσμα και η αλληλεπίδρασή τους με το γραφένιο στο υβριδικό υλικό **PFPDI-γραφένιο** (Εικόνα 4) μελετήθηκε με φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού-υπεριώδους και φθορισμού. Βλέπουμε στην Εικόνα 4α πως τόσο τα ελεύθερα μόρια PFPDI όπως και το υλικό **PFPDI-γραφένιο** απορροφούν φως σε όλη την περιοχή του ορατού φάσματος και στο υλικό εμφανίζεται μια ευρεία περιοχή απορρόφησης στα 700-750 nm που αποδίδεται σε μηχανισμό μεταφοράς φορτίου κατά μήκος της αλυσίδας του PFPDI,⁴¹ και είναι μετατοπισμένη κατά 35 nm προς την μπλε περιοχή του φάσματος σε σχέση με τα ελεύθερα μόρια PFPDI. Το παράγωγο του περυλενίου που χρησιμοποιήθηκε για τον συμπολυμερισμό εμφανίζει τρεις χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 459, 491 και 526 nm, όμως το συμπολυμερές PFPDI είναι πιο πλούσιο και εμφανίζει απορροφήσεις στα 480, 535, 696 και 767 nm. Η μετατόπιση των απορροφήσεων του περυλενικού πυρήνα προς την κόκκινη πλευρά του φάσματος, στην περίπτωση του PFPDI αποτυπώνει την ηλεκτρονική αλληλεπίδραση

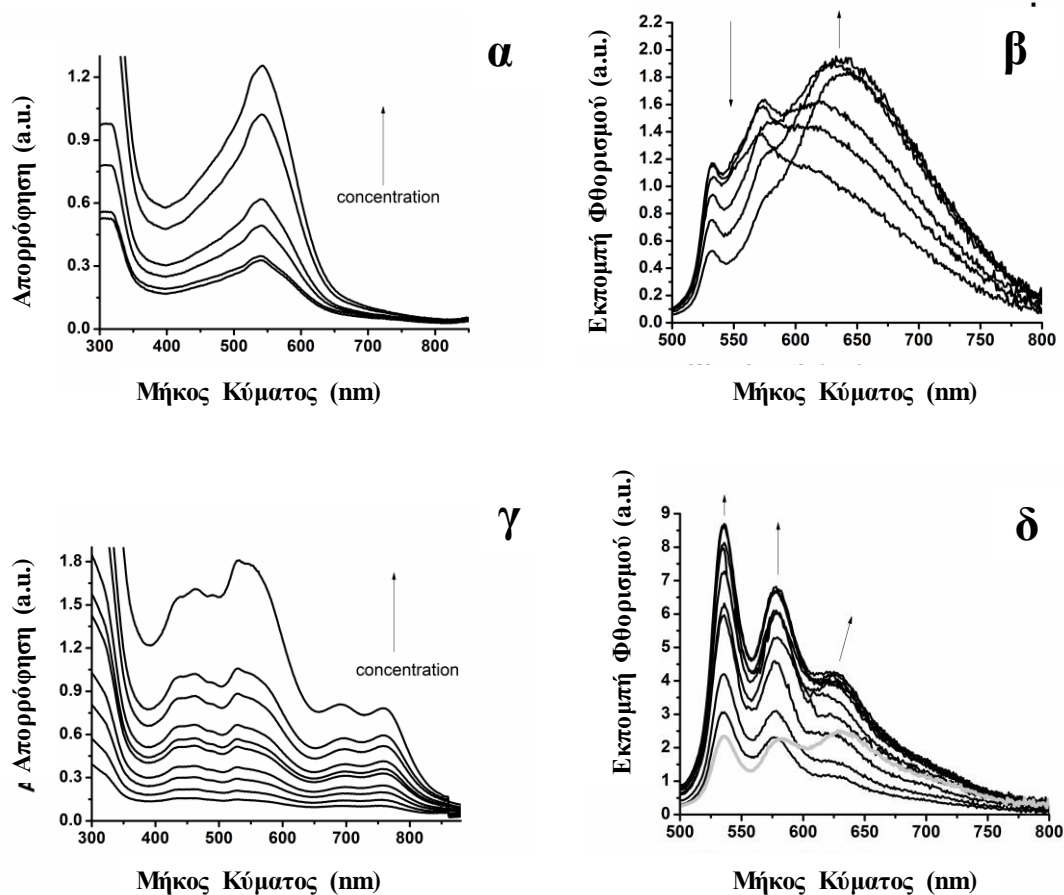
των μονάδων του περυλενίου με τις μονάδες του φλουορενίου στην βασική ενεργειακή κατάσταση του PFPDI.



Εικόνα 4. (a) Φάσματα UV-Vis, και (b) εκπομπής φθορισμού του PFPDI και **PFPDI-γραφένιο**. Τα φάσματα ελήφθησαν σε DMF. Τα φάσματα φθορισμού καταγράφηκαν κατόπιν διέγερσης στα 442nm.

Κατόπιν, εστιάζοντας στις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεγερμένη κατάσταση, παρατηρούμε για το PFPDI ευρύ φάσμα εκπομπής με μέγιστα στα 536, 579 και 623 nm (Εικόνα 4β). Στο υβριδικό υλικό **PFPDI-γραφένιο** το φάσμα εκπομπής του φωτοενεργού μακρομορίου εμφανίζει απόσβεση δείχνοντας ότι υπάρχει ισχυρή ηλεκτρονική αλληλεπίδραση που λαμβάνει χώρα μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας ή φορτίου προς το γραφένιο. Εδώ, αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτες που πραγματοποιούνται επηρεάζονται πολύ από τον διαλύτη που επιλέγεται, καθώς επιφέρει αλλαγές στη μορφολογία των φωτοενεργών μορίων. Για παράδειγμα τα φάσματα απορρόφησης του PFPDI και του **PFPDI-γραφενίου** είναι ίδια αν χρησιμοποιηθεί DMF ή NMP, ωστόσο αλλάζει δραματικά στην περίπτωση του τολουολίου και του διχλωρομεθανίου κυρίως λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης και αδυναμίας των μακρομορίων να διατηρούν καλά εκτεταμένες αλυσίδες. Σε διαλύματα διχλωρομεθανίου το φάσμα απορρόφησης του PFPDI είναι εντελώς διαφορετικός και εμφανίζει μια κορυφή μέγιστης απορρόφησης στα 540 nm (Εικόνα 5). Με αύξηση της συγκέντρωσης λαμβάνουμε τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής όπου παρατηρείται η εμφάνιση νέας εκπομπής στα 650 nm που οφείλεται στην J-τύπου συσσωμάτωση των μορίων. Σε αντίθεση με το διχλωρομεθάνιο, σε διαλύματα DMF με αύξηση της συγκέντρωσης δεν παρατηρούμε αντίστοιχη συσσωμάτωση. Απαιτείται μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης για να προκύψει εκπομπή φθορισμού που οφείλεται σε φαινόμενα συσσωμάτωσης.

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

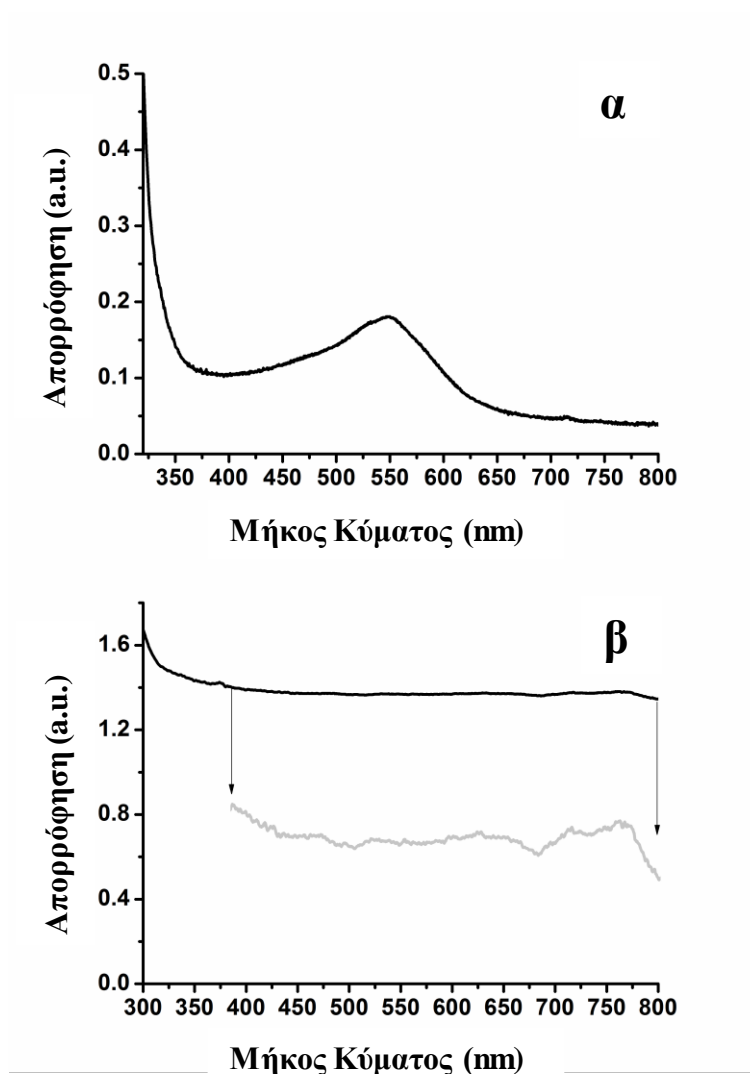


Εικόνα 5. α) Φάσματα απορρόφησης UV-Vis και β) εκπομπής φθορισμού του PFPDI, σε διχλωρομεθάνιο με πηγή διέγερσης στα 441 nm. γ) Φάσματα UV-Vis και δ) εκπομπής φθορισμού του PFPDI, σε DMF με πηγή διέγερσης στα 441 nm. Τα βέλη υποδηλώνουν την αύξηση της συγκέντρωσης και την αντίστοιχη μεταβολή στην ένταση απορρόφησης και φθορισμού. Το γκρι φάσμα στο δ) αποτελεί το φάσμα εκπομπής στη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης του φάσματος γ).

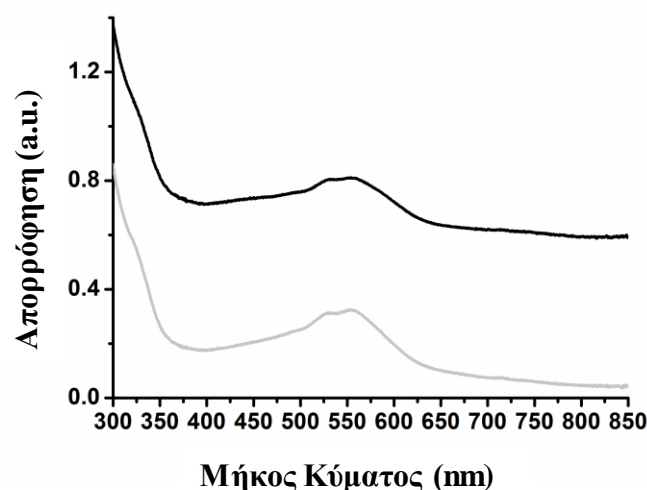
Άμεση σύγκριση των ιδιοτήτων του PFPDI και του υβριδικού υλικού **PFPDI-γραφένιο** σε διχλωρομεθάνιο (ή χλωροφόρμιο, οξικό αιθυλεστέρα ή THF) δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί καθώς το αιώρημα του υβριδικού υλικού είναι ασταθές. Σε αιωρήματα τολουολίου, όπου το υλικό είναι πιο σταθερό, παρατηρείται διαφορετικό φάσμα απορρόφησης για το ελεύθερο PFPDI και το υβριδικό υλικό **PFPDI-γραφένιο**. Το PFPDI εμφανίζει ίδια χαρακτηριστικά με το αντίστοιχο διάλυμα σε διχλωρομεθάνιο, ενώ στο υβριδικό υλικό **PFPDI-γραφένιο** παρατηρούμε ότι το φάσμα απορρόφησης του PFPDI που είναι ομοιοπολικά προσδεδεμένο στο γραφένιο εμφανίζει καθαρά την απορρόφηση στα 730nm (Εικόνα 6). Άρα, στο υλικό **PFPDI-γραφένιο** τα μακρομόρια προσανατολίζονται στην επιφάνεια του γραφενίου,

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

πιθανότατα λόγω π-π αλληλεπιδράσεων σε αντίθεση με το υπερμοριακό υλικό όπου το PFPDI εμφανίζει συσσωμάτωση (Εικόνα 7).

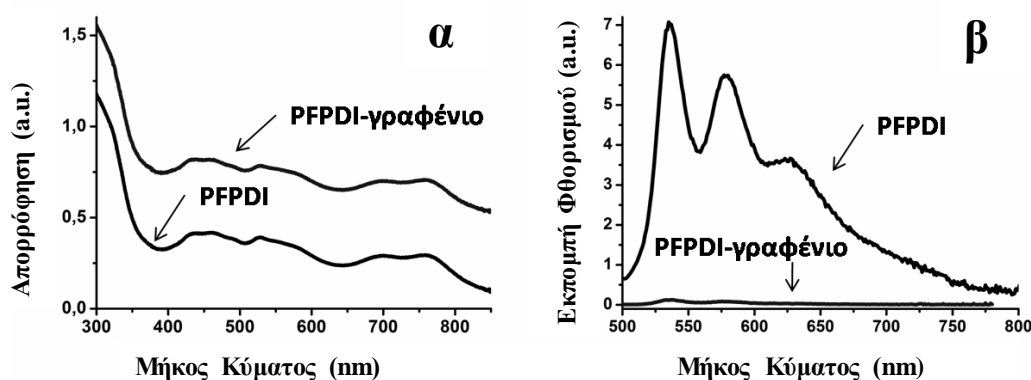


Εικόνα 6. Φάσμα UV-Vis του α) PFPDI και του υλικού β) PFPDI-γραφένιο σε τολουόλιο (το γκρι φάσμα στο β) είναι x3 μεγέθυνση της περιοχής 400-800 nm).



Εικόνα 7. Φάσμα UV-Vis του PFPDI (γκρι) και του υλικού **PFPDI/γραφένιο** (μαύρο χρώμα), σε τολουόλιο.

Παρόλο που μια πιο λεπτομερής διερεύνηση των φαινομένων αυτών δεν είναι αντικείμενο της παρούσας εργασίας, τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν πιθανώς σχετίζονται με το γεγονός ότι η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης πραγματοποιείται σε DMF, οπότε το PFPDI εμφανίζει τη μέγιστη διαλυτότητα και την πλήρη λειτουργικότητά του σε αυτόν τον διαλύτη. Τέλος πραγματοποιήθηκαν μελέτες χρονοεξαρτώμενης φασματοσκοπίας φθορισμού για να υπολογιστεί ο χρόνος ζωής της πρώτης διεγερμένης κατάστασης του PFPDI και να εξεταστεί η αλληλεπίδραση με το γραφένιο στο υλικό **PFPDI-γραφένιο**. Κατόπιν διέγερσης με ακτινοβολία 441nm η κορυφή του ελεύθερου PFPDI στα 536nm αποσβένει μονο-εκθετικά με χρόνο 4.7 ns. Για το υβριδικό υλικό **PFPDI-γραφένιο**, η καμπύλη απόσβεσης του φθορισμού αναλύεται σε δυο χρόνους 4.7ns και 80ps. Ο γρήγορος χρόνος αποδίδεται στην ταχύτατη αποδιέγερση της απλής διεγερμένης κατάστασης του PFPDI και συνδέεται είτε με μεταφορά ενέργειας, είτε φορτίου προς το γραφένιο.



Εικόνα 8. Φάσματα a) UV-Vis και b) εκπομπής του PFPDI και του υλικού PFPDI/γραφένιο.

Στην Εικόνα 8, το φάσμα απορρόφησης και εκπομπής του **PFPDI/γραφένιο** δεν διαφέρει ιδιαίτερα από τα αντίστοιχα του υλικού **PFPDI-γραφένιο**. Διαφορά εντοπίζεται στην απόσβεση του φθορισμού στο υλικό **PFPDI/γραφένιο** όπου παρατηρούνται δυο χρόνοι 4.7ns και 1ns. Ο αργός χρόνος είναι μεγαλύτερος από το αντίστοιχο των 80ps στο υλικό **PFPDI/γραφένιο**. Η σταθερά απόσβεσης του φθορισμού στα υβριδικά υλικά (k^S_q) υπολογίστηκε $1.2 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ για το υλικό με τη μέθοδο της ομοιοπολικής τροποποίησης και $1.0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ για το υλικό με τη μέθοδο της υπερμοριακής τροποποίησης. Η διαφορά αυτή (~17%) οφείλεται στην ισχυρότερη ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ δότη και δέκτη στα ομοιοπολικά υβρίδια και γι αυτό είναι ελαφρώς μεγαλύτερη. Η κβαντική απόδοση (Φ^S_q) και για τα δυο υλικά υπολογίστηκε 0.98.

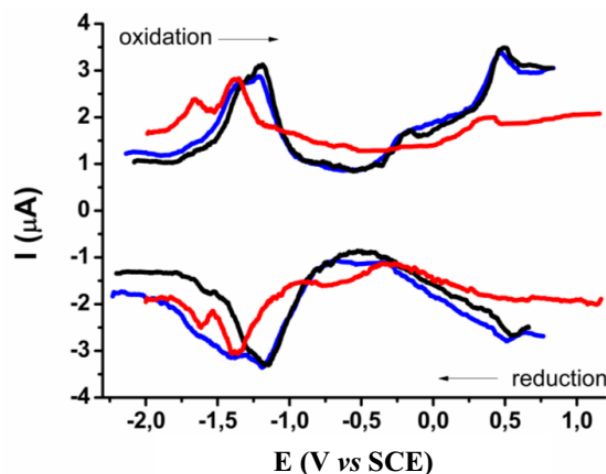
Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες και το ενεργειακό χάσμα του PFPDI και των υβριδικών υλικών μελετήθηκε με τη μέθοδο της διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (Differential Pulse Voltammetry/DPV). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια ενός κελιού τριών ηλεκτροδίων, με ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα και δυο σύρματα πλατίνας ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς. Σταγόνα από διάλυμα του PFPDI ή από τα αιωρήματα των υλικών τοποθετήθηκε στο ηλεκτρόδιο εργασίας και ξηράνθηκε. Τα γραφήματα ελήφθησαν σε διάλυμα 0.1 M TBAPF₆ σε απαερωμένο o-DCB και κορεσμένο σε άζωτο. Όλες οι τιμές δυναμικού είναι σε συνάρτηση με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fc/Fc⁺. Οι τιμές του HOMO και του LUMO για το PFPDI βρέθηκαν -5.65 και -3.93 eV, αντίστοιχα, ενώ το

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα υπολογίστηκε 1.72 eV, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις.⁴²

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{[\text{onset, ox vs. Fc/Fc}^+]} + 5.1)\text{V}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -e(E_{[\text{onset, red vs. Fc/Fc}^+]} + 5.1)\text{V}$$

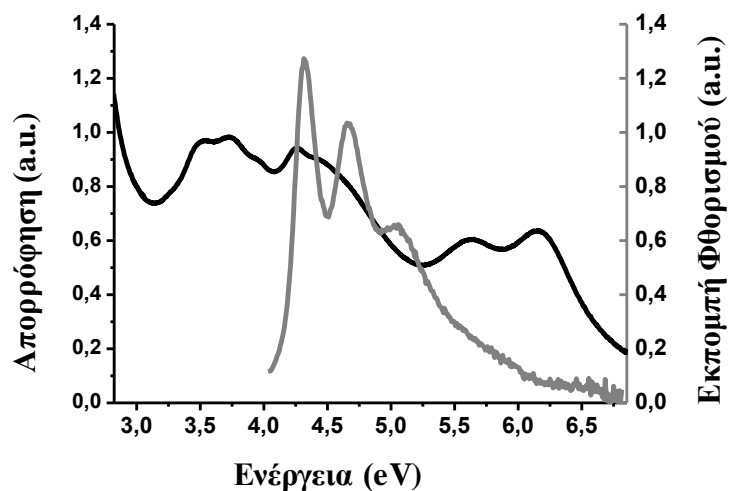


Εικόνα 9. DPV οξείδωση και αναγωγή του PFPDI (μαύρο), **PFPDI-γραφένιο** (κόκκινο) και **PFPDI/γραφένιο** (μπλε χρώμα). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε απαερωμένο και κορεσμένο με άζωτο ξηρό o-DCB με βήμα σάρωσης 30 mV/s.

Η DPV οξείδωση του **PFPDI-γραφένιο** εμφανίζει την κορυφή οξείδωσης του ελεύθερου PFPDI, μετατοπισμένη σε χαμηλότερα δυναμικά κατά 180 mV, υποδεικνύοντας ότι στο υβριδικό υλικό η οξείδωση του PFPDI είναι αρκετά ευκολότερη (Εικόνα 9). Στην DPV αναγωγή εμφανίζεται μια νέα ευρεία μη-αντιστρεπτή κορυφή στα -0.62 V, που οφείλεται στην αναγωγή του γραφενίου, δηλαδή στη μεταφορά ηλεκτρονίων από το PFPDI προς το γραφένιο. Στην περίπτωση του υπερμοριακού υβριδικού υλικού παρατηρούμε ελαφριά μετατόπιση της οξείδωσης του PFPDI προς χαμηλότερο δυναμικό κατά μόλις 6 mV (σε σχέση με τα 180mV στο **PFPDI-γραφένιο**) και μια ευρεία και πολύ ασθενή κορυφή αναγωγής στα -0.52 V λόγω της αναγωγής του γραφενίου. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των υλικών **PFPDI-γραφένιο** και **PFPDI/γραφένιο** στηρίζουν τα ευρήματα των φωτοφυσικών μελετών, όπου προκύπτει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του PFPDI και του γραφενίου στα ομοιοπολικά υβρίδια. Η ενέργεια της απλής διεγερμένης κατάστασης του PFPDI υπολογίστηκε 4.27eV από το σημείο τομής των φασμάτων

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

απορρόφησης και φθορισμού του PFPDI. (Εικόνα 10) Κατόπιν, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων (ΔG_{CS}) υπολογίστηκε -3.28 και -3.26 eV για το **PFPDI-γραφένιο** και το **PFPDI/γραφένιο**, επομένως ευνοείται οριακά ο σχηματισμός της στα ομοιοπολικά υλικά. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται η σύνοψη των φωτοφυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του PFPDI και των υλικών **PFPDI-γραφένιο** και **PFPDI/γραφένιο**.



Εικόνα 10. Το σημείο τομής του φάσματος απορρόφησης UV-Vis και του φάσματος εκπομπής (διέγερση στα 441 nm) του PFPDI σε DMF.

Πίνακας 1. Σύνοψη του χρόνου απόσβεσης της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (τ_f), της ταχύτητας απόσβεσης (k_q^s), της κβαντικής απόδοσης του φθορισμού (Φ^s_q) και τα οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά του ελεύθερου PFPDI και των υβριδικών υλικών **PFPDI-γραφένιο** και **PFPDI/γραφένιο**.

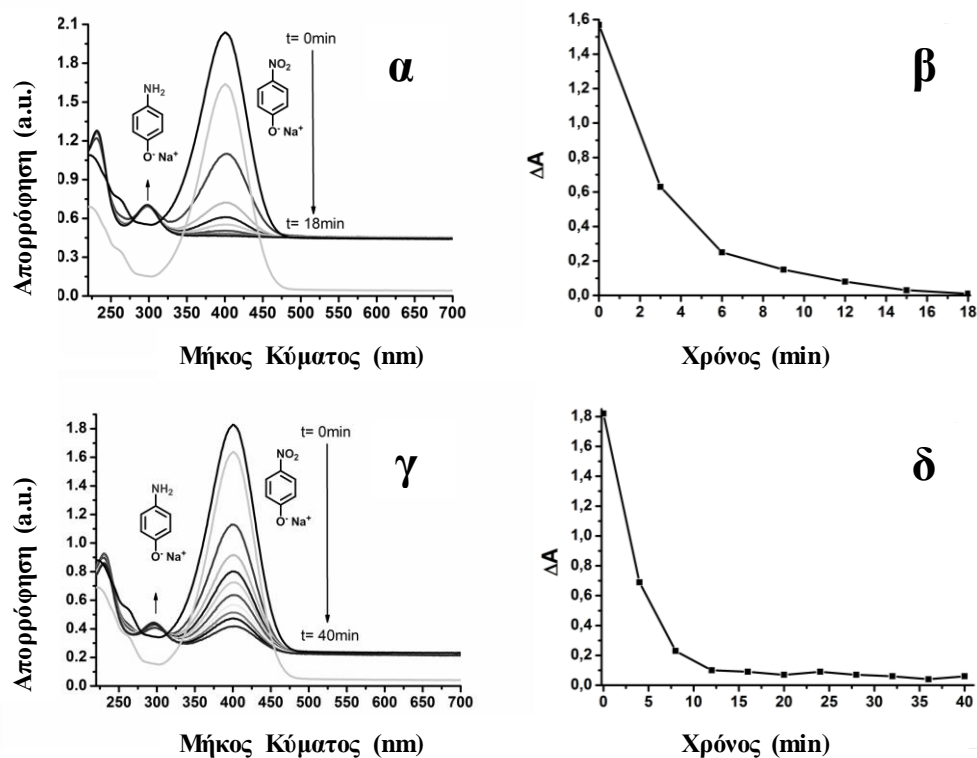
	Φωτοφυσικές Ιδιότητες ^[α]			Δυναμικά Οξειδοαναγωγής ^[β]			
	τ_f/ns	k_q^s/s^{-1}	Φ^s_q	E^3_{red}	E^2_{red}	E^1_{red}	E_{ox}
PFPDI	4.7	-	-	-	-1.28	-1.17	+0.55
PFPDI/γραφένιο	0.08	1.2×10^{-10}	0.98	-1.31	-1.19	-0.52	+0.49
PFPDI-γραφένιο	0.1	1.0×10^{-10}	0.98	-1.64	-1.37	-0.62	+0.37

[α] Διέγερση στα 482 nm και εκπομπή στα 536 nm. [β] Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια ενός κελιού τριών ηλεκτροδίων, με ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδη άνθρακα και δυο σύρματα πλατίνας ως αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα γραφήματα ελήφθησαν σε διάλυμα 0.1 M TBAPF₆ σε απαερωμένο ο-DCB και κορεσμένο σε άζωτο.

Η μελέτη των φωτοφυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του υβριδικού υλικού **PFPDI-γραφένιο** έδειξε ότι αποτελεί ένα σύστημα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων και παρουσιάζει ισχυρή ηλεκτρονική επικοινωνία των ομοιοπολικά προσδεμένων PFPDI πάνω στο γραφένιο. Επίσης, το γραφένιο εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως 2600 m²/g) και εξαιρετική ικανότητα μεταφοράς φορτίου, συνεπώς το υβριδικό υλικό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής της νιτροφαινόλης σε νιτροφαινόλη μέσω ενός μηχανισμού παραγωγής υδρογόνου. Αρχικά, μελετήθηκε η δράση του υβριδικού υλικού έναντι της αναγωγής της νιτροφαινόλης απουσία και παρουσία ακτινοβολίας ορατού φωτός. Αν η κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων είναι αρκετά σταθερή, αν δηλαδή εμφανίζει μεγάλο χρόνο ημιζωής, τότε θα ήταν δυνατή η λύση του νερού προς υδρογόνο το οποίο εν συνεχεία θα μπορούσε να μπει στην κύκλο αναγωγής της νιτροφαινόλης. Παρόλα αυτά, σε αυτές τις συνθήκες δεν προέκυψε η αναγωγή της νιτροφαινόλης, πιθανότατα λόγω της μικρής ημιζωής της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων, συνεπώς πραγματοποιείται αποδιέγερση στην βασική κατάσταση χωρίς να επιτευχθεί η

μεταφορά ηλεκτρονίου προς τα μόρια του νερού. Κατόπιν στο μίγμα προστέθηκε NaBH_4 , το οποίο υδρολύεται προς σχηματισμό H_2 . Παρουσία του καταλύτη, και απουσία φωτός, **PFPDI-γραφένιο** παρατηρείται έντονος αφρισμός του μίγματος, δηλαδή έντονη παραγωγή H_2 λόγω της παρουσίας του συστήματος δότη-δέκτη, και ταχύτερη μετατροπή της νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη. Η καταλυτική δράση του **PFPDI-γραφένιο** μελετήθηκε με φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis και καταγράφηκαν οι αλλαγές στην ένταση της κορυφής στα 400nm που οφείλεται στα νιτροφαινολικά ανιόντα που σχηματίζονται στο ελαφρώς βασικό pH, λόγω της υδρόλυσης του NaBH_4 . Η κορυφή των 400nm μειώνεται σταδιακά με το χρόνο αντίδρασης και αναπτύσσεται μια νέα κορυφή στα 300 nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση των αμινοφαινολικών ανιόντων (Εικόνα 11α). Όπως αναφέρθηκε, η αντίδραση λαμβάνει χώρα απουσία φωτός και επιταχύνεται περαιτέρω παρουσία ακτινοβολίας ορατού φωτός. Κατά την φωτοβόληση του μίγματος (με τη μισή ποσότητα καταλύτη σε σχέση με πριν) η αντίδραση προχωρά γρηγορότερα (Εικόνα 11c), αλλά φτάνει σε πλατό στα 10 λεπτά, γεγονός που οφείλεται στην μείωση του διαθέσιμου υδρογόνου στο διάλυμα καθώς η φωτοβόληση αυξάνει την θερμοκρασία του μίγματος και μειώνεται η διαλυτότητα του αερίου υδρογόνου. Η καμπύλη μεταβολής της απορρόφησης, και επομένως της συγκέντρωσης των νιτροφαινολικών ιόντων, (ΔA) σε σχέση με το χρόνο (Εικόνα 11β), δείχνει πως η ταχύτητα της αντίδρασης πράγματι οφείλεται στην συγκέντρωση του διαθέσιμου υδρογόνου. Ανακυκλώνοντας τον καταλύτη και πραγματοποιώντας την ίδια μελέτη παρατηρούμε ακριβώς την ίδια πορεία αντίδρασης. Η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί ανά πάσα στιγμή με την προσθήκη νέας ποσότητας. Το υλικό **PFPDI-γραφένιο** εμφανίζει πανομοιότυπη δράση για πλέον των 5 καταλυτικών κύκλων. Για να διαπιστώσουμε από πού εκκινεί η δράση του υλικού πραγματοποιήθηκαν τυφλά πειράματα παρουσία και απουσία φωτός α) απουσία του **PFPDI-γραφένιο**, β) μονάχα με το αποφλοιωμένο γραφένιο και (c) μονάχα με το PFPDI. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι καμιά αντίδραση δεν παρατηρείται ακόμα και μετά από 7 ώρες ή και μέρες ακόμα. Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον το γεγονός πως το υλικό **PFPDI/γραφένιο** αδυνατεί να πραγματοποιήσει την αντίδραση αναγωγής. Αυτό πιθανώς να οφείλεται σε αποδιοργάνωση του υλικού στο υδατικό διάλυμα και καταστροφή της αυτοοργάνωσης του PFPDI πάνω στην επιφάνεια του γραφενίου. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο στα ομοιοπολικά υβρίδια όπου

τα μόρια του PFPDI συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς και επιτρέπεται καλύτερη οργάνωση των αλυσίδων πάνω στην επιφάνεια του γραφενίου. Στο πεδίο αυτό η ομοιοπολική τροποποίηση επιτρέπει την δημιουργία λειτουργικών υλικών σε αντίθεση με την υπερμοριακή τροποποίηση που φαίνεται να υστερεί κατά πολύ.



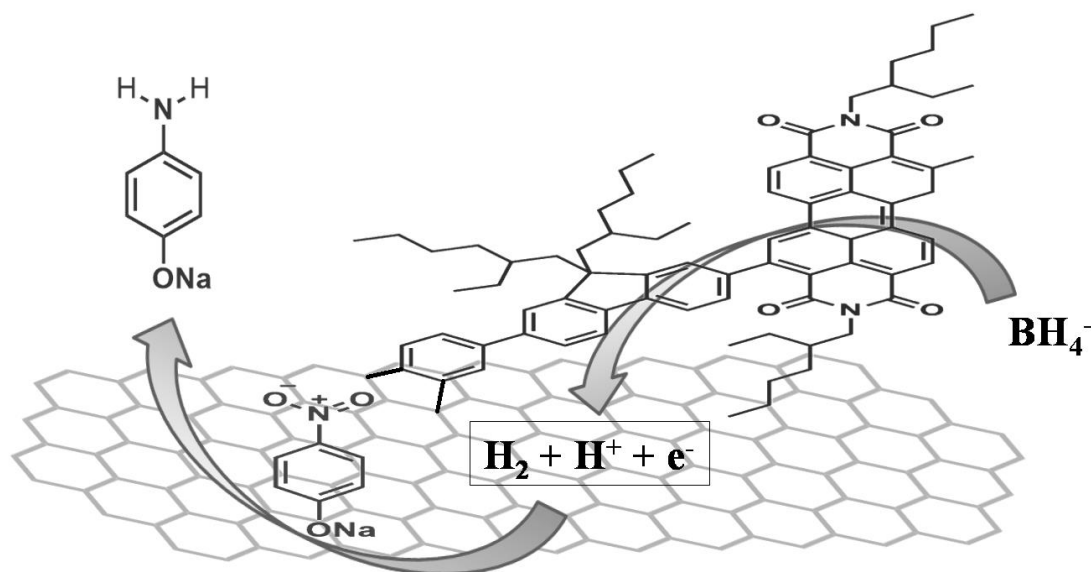
Εικόνα 11. Φάσματα UV-Vis που αναπαριστούν την πρόοδο της αντίδρασης αναγωγής α) απουσία φωτός, και γ) υπό ακτινοβολία με ορατό φως καταλυόμενη από το υλικό **PFPDI-γραφένιο**. Η κινητική της αντίδρασης β) απουσία φωτός, και δ) υπό ακτινοβολία με ορατό φως. Το γκρι φάσμα στα α) και γ) αντιπροσωπεύουν την απορρόφηση υδατικού διαλύματος που περιλαμβάνει όλα τα συστατικά της αντίδρασης εκτός του καταλύτη **PFPDI-γραφένιο**.

Πίνακας 2. Συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης (4-NP) προς 4-αμινοφαινόλη παρουσία και απουσία φωτός. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό διάλυμα. (Κ/Α= Καμία Αντίδραση)

a/a	Αντιδραστήρια	Απουσία Φωτός	Ορατό Φώς
1	4-NP + NaBH ₄ ^l	Κ/Α	Κ/Α
2	4-NP + γραφένιο	Κ/Α	Κ/Α
3	4NP + PFPDI	Κ/Α	Κ/Α
4	4-NP + PFPDI/γραφένιο	Κ/Α	Κ/Α
5	4-NP + PFPDI-γραφένιο	Κ/Α	Κ/Α
6	NaBH ₄ + 4-NP + γραφένιο	Κ/Α	Κ/Α
7	NaBH ₄ + 4-NP + PFPDI	Κ/Α	Κ/Α
8	NaBH ₄ + 4-NP + PFPDI/γραφένιο	ίχνη	ίχνη
9	NaBH ₄ + 4-NP + PFPDI-γραφένιο	Εικόνα 11α,β	Εικόνα 11γ,δ

Ο ακριβής μηχανισμός της αναγωγής των νιτρο- ενώσεων δεν είναι γνωστός, αλλά πιστεύεται πως περιλαμβάνει το σχηματισμό ενδιάμεσων νιτροσιλίου και υδροξυλαμίνης κατά την αναγωγή της $-\text{NO}_2$ ομάδας προς $-\text{NH}_2$.⁴³ Επιχειρώντας να εξηγήσουμε τον μηχανισμό της αντίδρασης που καταλύει το υλικό **PFPDI-γραφένιο**, θεωρούμε πως τα ιόντα της 4-νιτροφαινόλης φυσιοροφώνται στην επιφάνεια του γραφένιου και ταυτόχρονα το NaBH₄ υδρολύεται στην επιφάνεια του PFPDI, πιθανώς στις περιοχές που βρίσκονται οι μονάδες περυλενίου -οι οποίες είναι καλοί δέκτες αρνητικών φορτίων-, προς ηλεκτρόνια και πρωτόνια που μεταφέρονται προς την επιφάνεια του γραφένιου και αέριο υδρογόνο (Σχήμα 2). Πιθανώς δηλαδή δημιουργούνται καταλυτικές θέσεις στις οποίες αφθονούν τα απαραίτητα συστατικά για την αναγωγή της $-\text{NO}_2$ ομάδας. Η αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης κατά την ακτινοβολήση, ίσως να οφείλεται στην ενεργοποίηση του PFPDI, δηλαδή στην ανάπτυξη ενός μηχανισμού μεταφοράς φορτίου από το φλουορένιο προς το περυλένιο και την εμφάνιση φορτίων κατά μήκος του. Ωστόσο είναι πολύ δύσκολη και εκτός των στόχων της παρούσας εργασίας η σε βάθος μελέτη του μηχανισμού αυτού.

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.



Σχήμα 2. Προτεινόμενος μηχανισμός για την αναγωγή των ιόντων 4-νιτροφαινόλης προς 4-αμινοφαινόλη με τον καταλύτη **PFPDI-γραφένιο**.

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, αναπτύξαμε μια εύκολη και εύχρηστη μέθοδο υβριδοποίησης φύλλων γραφενίου με ένα συμπολυμερές φλουορενίου-περυλενίου μέσω ομοιοπολικής πρόσδεσης. Ο εκτεταμένος π-συζυγιακός σκελετός προσφέρει την δυνατότητα αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια των φύλλων του γραφενίου μέσω van der Waals δυνάμεων. Η σύνθεση των ομοιοπολικών υβριδίων πραγματοποιήθηκε μέσω μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης Stille μεταξύ ενός άρυλο-ιωδο τροποποιημένου γραφενίου, ενός παραγώγου φλουορενίου που φέρει δυο ομάδες διβορονικού οξέος και ένα 1,7-διβρωμο παράγωγο περυλενίου σε ένα βήμα. Μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης υπολογίστηκε ότι το υβριδικό υλικό αποτελείται κατά 20% w/w από τα μόρια του PFPDI. Η μικροσκοπία TEM έδειξε ότι το υλικό απαρτίζεται από φύλλα γραφενίου πάχους μιας έως 5 στιβάδων, άρα διατηρεί τις εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου. Το **PFPDI-γραφένιο** μελετήθηκε με φασματοσκοπικές μεθόδους και ηλεκτροχημικές μεθόδους και διαπιστώθηκε πως είναι δυνατή η πραγματοποίηση μεταφοράς φορτίου από το PFPDI προς το γραφένιο. Βρέθηκε πως κατόπιν φωτοδιέγερσης, η πρώτη διεγερμένη κατάσταση του PFPDI αποσβαίνει με ταχύτατο χρόνο και πιθανώς αποτυπώνει αυτή την διεργασία. Αντίστοιχα, τα διαγράμματα οξειδοαναγωγής δείχνουν πως στο υβριδικό υλικό η οξείδωση του PFPDI είναι αρκετά πιο εύκολη (κατά 180mV) και ταυτόχρονα είναι

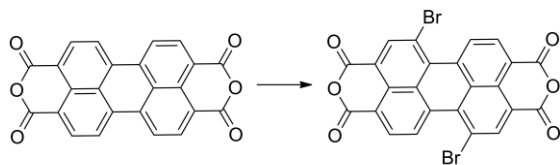
Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

εμφανής η μεταφορά φορτίου προς το γραφένιο. Το ενεργειακό χάσμα του υλικού υπολογίστηκε 1eV και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων -3.28eV, δηλαδή θερμοδυναμικά ευνοούμενη. Τέλος το υβριδικό υλικό **PFPDI**-γραφένιο εξετάστηκε ως προς την καταλυτική μετατροπή της 4-νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη παρουσία και απουσία φωτός. Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν πως η ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με φωτοενεργές οργανικές μονάδες που έχουν υψηλές τιμές μεταφοράς φορτίου μπορούν να μετέχουν αποτελεσματικά σε διεργασίες μεταφοράς φορτίου, διευρύνοντας το μέχρι σήμερα γνωστό πεδίο εφαρμογών τους.

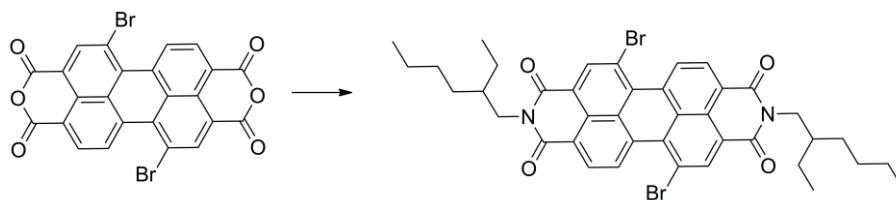
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Πειραματικό Μέρος

Σύνθεση του παραγώγου περυλενίου (PBIBr₂)



16.2 g τετρακαρβοξυλικού ανυδρίτη περυλενίου και 170mL πυκνού θεικού οξέος (95-97%w/w) θερμάνθηκαν στους 50^oC για 7 ώρες σε τρίλαμη φιάλη. Κατόπιν 412mg ιωδίου προστέθηκαν και το μίγμα θερμάνθηκε στους 85^oC. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε 14g βρωμίου προστέθηκαν σταδιακά μέσω προσθετικής χοάνης (συνολικός χρόνος προσθήκης 30 λεπτά). Η θέρμανση συνεχίστηκε 12 ώρες. Απομόνωση προϊόντος: υπό συνεχιζόμενη θέρμανση στους 85^oC, εφαρμόζεται ροή αζώτου και έξοδος που οδηγεί σε λουτρό νερού για την εξουδετέρωση της περίσσειας βρωμίου που δεν αντέδρασε. Το μίγμα κατόπιν αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Προστέθηκαν 400mL απιονισμένου νερού προσεκτικά για να αραιωθεί το μίγμα και κατόπιν φιλτραρίστηκε μέσω G4 χοάνης και το στερεό που συλλέχθηκε (κόκκινο) πλύθηκε με 72% w/w θεικό οξύ και κατόπιν με μισό λίτρο απιονισμένο νερό για να απομακρυνθεί στο οξύ που έμεινε. Το στερεό συλλέχθηκε και ξηράνθηκε σε φούρνο στους 100^oC. Το προϊόν είναι ένα μίγμα βρωμιωμένων τετρακαρβοξυλικών ανυδριτών περυλενίου, με κύριο προϊόν το επιθυμητό 1,7-διβρωμο παράγωγο.

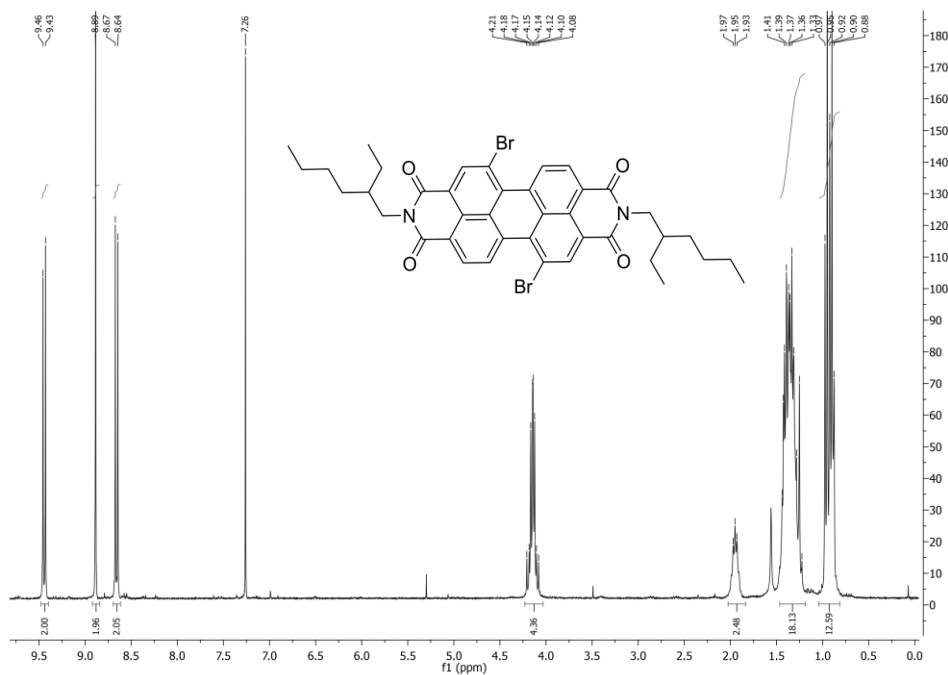


1g από το παραπάνω μίγμα διαλύθηκε σε 20mL NMP, 5mL υαλώδους οξικού οξέος και 982μL 2-αιθυλο-εξυλαμίνης και θερμάνθηκε στους 90-100^oC για 12 ώρες. Το μίγμα κατόπιν ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και φιλτραρίστηκε μέσω G4 χοάνης. Το στερεό υπόλειμμα ξεπλύθηκε με NMP. Το διήθημα συλλέχθηκε και εκχυλίστηκε με διχλωρομεθάνιο. Η οργανική φάση ξεπλύθηκε μέσω εκχυλίσεων με απιονισμένο νερό και το προϊόν απομονώθηκε κατόπιν συμπύκνωσης του

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμέρες περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

διγλωρομεθανίου, ως κόκκινο στερεό. Ο καθαρισμός και η παραλαβή του επιθυμητού διβρωμιωμένου διμιδίου περυλενίου πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης (silica, πετρελαϊκός αιθέρας : διγλωρομεθάνιο 1:1).

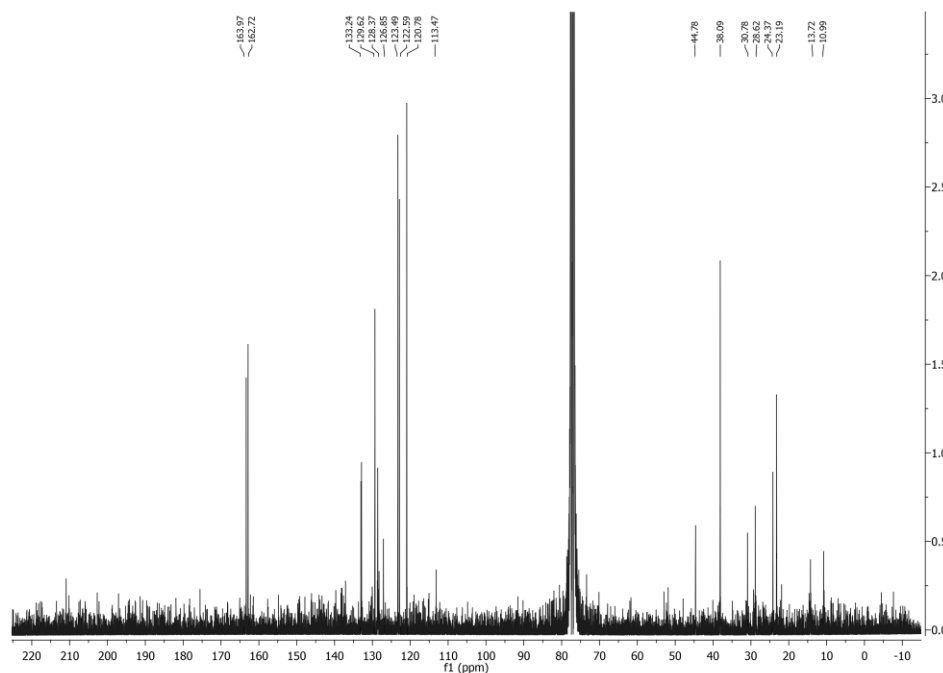
^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , 25°C) δ /ppm 0.92 (m, 12H), 1.37 (m, 18H), 1.95 (m, 2H), 4.14 (m, 4H), 8.44 (d, 2H, $J=9\text{Hz}$), 8.89 (s, 2H) και 8.65 (d, 2H, $J=9\text{Hz}$).



Το φάσμα ^1H NMR της ένωσης PBIBr₂.

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3 , 25°C) δ /ppm:10.99, 13.72, 23.19, 24.37, 28.62, 30.78, 38.09, 44.78, 113.47, 120.78, 122.59, 123.49, 126.85, 128.37, 129.62, 133.24 και 163.97.

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.



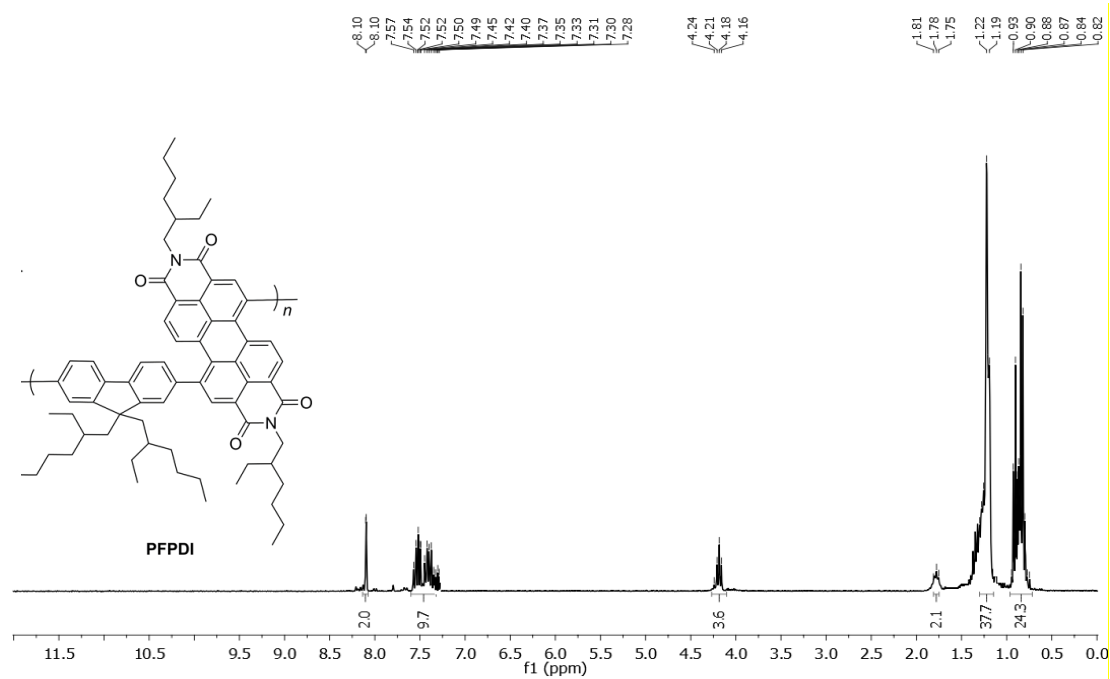
Το φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης PBIBr₂.

Σύνθεση του συμπολυμερούς **PFPDI**

Σε φιάλη μικροκυματικού αντιδραστήρα προστίθενται το παράγωγο του περυλενίου (20 mg, 0.0289 mmol), το παράγωγο του φλουορενίου (12 mg, 0.0289 mmol), CsF (13 mg, 0.085 mmol), CuI (1 mg, 0.005 mmol), DMF (4 mL) και ακολούθως το μίγμα απαερώνεται με ροή N₂. Κατόπιν προστίθεται ο καταλύτης Pd(PPh₃)₄ (1 mg, 0.0008 mmol) και το μίγμα θερμαίνεται σε μικροκυματικό αντιδραστήρα στους 80 °C με ένταση 50 W για μια ώρα. Κατόπιν, το μίγμα της αντίδρασης ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και φιλτράρεται για να απομονωθούν ακαθαρσίες και εκχυλίζεται με διχλωρομεθάνιο και νερό. Η οργανική φάση ξηραίνεται και συμπυκνώνεται. Το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε DMF, ψύχεται φιλτράρεται ξανά για να απομακρυνθούν στερεά υπολείματα από την αποικοδόμηση του καταλύτη. Τέλος φιλτράρεται και συμπυκνώνεται υπό κενό δίνοντας 10mg βαθύ μωβ στερεό.

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 8.1 (br, 2H), 8.2–7.3 (m, 10H), 4.14 (br, 4H), 1.78 (m, 2H), 1.2 (m, 38H), 0.87 (m, 24H).

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.



Το φάσμα ¹H NMR του **PFPDI**.

Παρασκευή αποφλοιωμένου γραφίτη

Μίγμα 100 mg γραφίτη (>75%, >150 mesh) και 50 mL χλωροσουλφονικού οξέος τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 8h. Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας η θερμοκρασία του λουτρού ανήλθε από τους 30 °C στους 52 °C. Το τελικό μαύρο ομογενές αιώρημα εξουδετερώθηκε ιδιαίτερος προσεκτικά και σταδιακά (σε πολύ καλά αεριζόμενο απαγωγό) με απιονισμένο νερό. Η εξουδετέρωση είναι ισχυρά εξώθερμη και παράγεται αέριο HCl. Το τελικό μίγμα φιλτράρεται υπό κενό διαμέσου μεμβράνης PTFE (μέγεθος πόρων 0.1 μm) και ξεπλένεται με άφθονο νερό και τελικά με μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο. Το παχύ στρώμα γραφενίου που προκύπτει επαναδιασπείρεται σε NMP σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια σε υπέρηχους ακίδας (tip-sonicator) και ένταση 10% για 30 λεπτά. Το μαύρο ομογενές αιώρημα αφήνεται σε ακινησία για μια εβδομάδα σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν τα 2/3 του υπερκείμενου αιωρήματος φιλτράρεται υπό κενό διαμέσου μεμβράνης PTFE (μέγεθος πόρων 0.1 μm), και ξεπλένεται με άφθονο νερό και τελικά με μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο.

Παρασκευή του ιωδο-αρυλο παραγώγου του γραφενίου

Σε φιάλη μικροκυματικού αντιδραστήρα 10 mg αποφλοιωμένου γραφίτη και 300 mg 2-αμινο-βενζοϊκού οξέος αναμιγνύονται με NMP (10 mL) και τοποθετούνται σε

λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά και απερώνονται με ροή N₂. Κατόπιν, προστίθεται αμυλικό νιτροζο-οξείδιο (100 μL) και θερμαίνεται σε μικροκυματικόπα αντιδραστήρα στους 110 °C (100 W) για 1 ώρα. Μετά το πέρας της αντίδρασης η αντίδραση ψύχεται, απαρώνεται ξανά με άζωτο, προστίθεται νέα ποσότητα αμυλικού νιτροζο-οξείδιο (100 μL) και θερμαίνεται σε μικροκυματικό αντιδραστήρα στους 80 °C για 1 ώρα. Το μίγμα της αντίδρασης ψύχεται και φιλτράρεται μέσω PTFE μεμβράνης υπό κενό και το στερεό παράγωγο του γραφενίου πλένεται σχολαστικά με NMP, DMF, απιονισμένο νερό, μεθανόλη και διγλωρομεθάνιο.

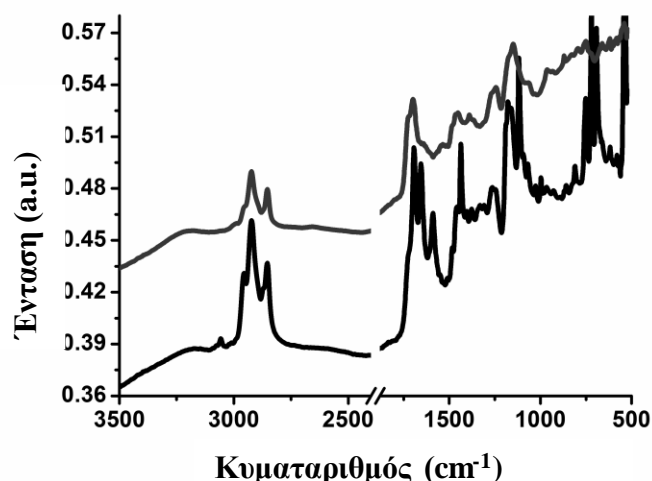
Παρασκευή του υβριδικού υλικού **PFPDI/γραφένιο**

10 mg **PFPDI** και 5 mg γραφενίου σε DMF (5 mL) τοποθετούνται για 15 σε λουτρό υπερήχων και αφήνεται κατόπιν υπό ανάδευση για 18 ώρες. Ύστερα το μίγμα φυγοεντρεύεται και συλλέγεται το στερεό το οποίο επαναδιασπείρεται σε DMF για την πραγματοποίηση των μελετών.

Παρασκευή του υβριδικού υλικού **PFPDI-γραφένιο**

Σε φιάλη μικροκυματικού αντιδραστήρα προστίθενται 5mg αρυλο-ιωδο γραφενίου, το παράγωγο του περυλενίου (20 mg, 0.0289 mmol), το παράγωγο του φλουορενίου (12 mg, 0.0289 mmol), CsF (13 mg, 0.085 mmol), CuI (1 mg, 0.005 mmol), DMF (4 mL) και ακολούθως το μίγμα απαρώνεται με ροή N₂. Κατόπιν προστίθεται ο καταλύτης Pd(PPh₃)₄ (1 mg, 0.0008 mmol) και το μίγμα θερμαίνεται σε μικροκυματικό αντιδραστήρα στους 80 °C με ένταση 50 W για μια ώρα. Κατόπιν, το μίγμα της αντίδρασης ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Φιλτράρεται σε μεμβράνη PTFE και πλένεται σχολαστικά με DMF. Κατόπιν κατεργάζεται για την απομάκρυνση προσμίξεων από νανοσωματίδια παλλαδίου

Μια πρώτη ένδειξη της επιτυχούς σύνθεσης του υβριδικού υλικού δίνεται από το φάσμα υπερύθρου (ATR-IR) όπου φαίνεται καθαρά ότι το γραφένιο φέρει τις μονάδες PFPDI.



Φάσμα υπερύθρου του συμπολυμερούς **PFPDI** (κάτω) και του υλικού **PFPDI-γραφένιο** (επάνω).

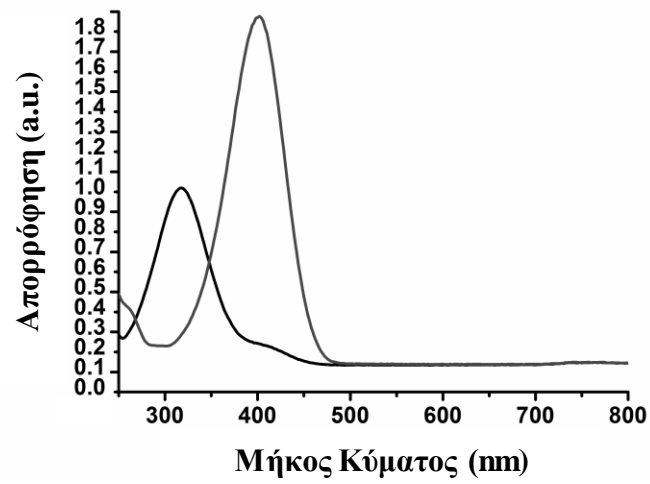
Καταλυτική αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης

Απουσία φωτός: το υλικό **PFPDI-γραφένιο** και 4-νιτροφαινόλη (1 eq, 0.14 M) σε αναλογία μάζας 1:8 σε νερό H₂O (3 mL) τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων για να διασπαρεί ο καταλύτης και εν συνεχεία προστίθεται στερεό NaBH₄ (4 eq) υπό ήπια ανάδευση. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται ανά 3 λεπτά με την καταγραφή του UV-Vis φάσματος απορρόφησης.

Παρουσία ακτινοβολίας ορατού φωτός: το υλικό **PFPDI-γραφένιο** και 4-νιτροφαινόλη (1 eq, 0.14 M) σε αναλογία μάζας 1:16 σε νερό H₂O (3 mL) τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων για να διασπαρεί ο καταλύτης και εν συνεχεία προστίθεται στερεό NaBH₄ (4 eq) υπό ήπια ανάδευση. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται ανά 3 λεπτά με την καταγραφή του UV-Vis φάσματος απορρόφησης.

* Η προσθήκη του NaBH₄ ιονίζει την 4-νιτροφαινόλη σε 4-νιτροφαινολικά ανιόντα που σταθεροποιούνται από κατιόντα Na⁺. Έτσι παρατηρείται χρωματική αλλαγή και το φάσμα απορρόφησης μετατοπίζεται από τα ~310nm (άχρωμο διάλυμα, μαύρο φάσμα) στα ~400nm (κιτρινωπό διάλυμα, γκρι φάσμα) με ταυτόχρονη αύξηση της έντασης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

Ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με συμπολυμερές περυλενίου-φλουορενίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.



Φάσμα απορρόφησης UV-Vis α) της νιτροφαινόλης (μαύρο) και β) των νιτροφαινολικών ανιόντων (γκρί) σε υδατικό διάλυμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Economopoulos, S.; Tagmatarchis, N. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12930.
- (2) Stergiou, A; Pagona, G; Tagmatarchis, N. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 1580.
- (3) Xie, G.; Zhang, K.; Guo, B.; Liu, Q.; Fang, L.; Ru Gong, J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3820.
- (4) Lu, S.; Lu, G. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 13938.
- (5) Zhu, M.; Dong, Y.; Xiao, B.; Du, Y.; Yang, P.; Wang, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23773.
- (6) Kim, H.; Moon, G.; Monllor-Satoca, D.; Park, Y.; Choi, W. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1535.
- (7) Skaltsas, T.; Karousis, N.; Pispas, S.; Tagmatarchis, N. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 445404.
- (8) Hua, J.; Meng, F.; Ding, F.; Li, F.; Tian, H. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1849.
- (9) Martín-Gomis, L.; Rotas, G.; Okhubo, K.; Fernández-Lázaro, F.; Fukuzumi, S.; Tagmatarchis, N.; Sastre-Santos, Á. *Nanoscale* **2015**, *7*, 7437.
- (10) Martín, R.; Céspedes-Guirao, J.; de Miguel, M.; Fernández-Lázaro, F.; García, H.; Sastre-Santos, Á. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 470.
- (11) Wang, L.; Feng, S.; Zhao, J.; Zheng, J.; Wang, Z.; Li, L.; Zhenping, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 6060.
- (12) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386.
- (13) Molinari, A.; Alves, H.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Morpurgo, J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2462.
- (14) Weitz, T.; Amsharov, K.; Zchieschang, U.; Villas, E.; Goswami, D.; Burghard, M.; Dosh, H.; Jansen, M.; Kern, K.; Klauk, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4637.
- (15) Schmidt, R.; Hak Oh, J.; Sun, Y.-S.; Deppish, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Köneman, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215.
- (16) Willa, K.; Häusermann, R.; Mathis, T.; Facchetti, A.; Chen, Z.; Batlogg, B. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 133707.
- (17) Zhang, Y.; Chen, L.; Zhang, K.; Wang, H.; Xiao, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10170.

- (18) Zhang, Y.; Xiao, Y.; Xie, Y.; Zhu, L.; Shi, D.; Cheng, C. *Org. Electron.* **2015**, *21*, 184.
- (19) Kozhemyakina, N.; Englert, J.; Yang, G.; Spiecker, E.; Schmidt, C.; Hauke, F. Hirsch, A. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5483.
- (20) Backes, C.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2588.
- (21) Su, Q.; Pang, S.; Alijani, V.; Li, C.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3191.
- (22) Berber, N.; Winters, S.; Backes, C.; Yim, C.; Dümbgen, K.; Kaminska, I.; Mackowski, S.; Cafolla, A.; Hirsch, A.; *Nanoscale* **2015**, *7*, 16337.
- (23) Gan, S.; Zhong, L.; Engelbrecht, C.; Zhang, J.; Han, D.; Ulstrup, J.; Chi, Q.; Niu, L. *Nanoscale* **2014**, *6*, 10516.
- (24) Pathipati, S.; Pavlica, E.; Schlierf, A.; El Gemayel, M.; Samori, P.; Palermo, V.; Bratina, G. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, *118*, 24819.
- (25) Zhou, E.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2362.
- (26) Heeger, A. *J. Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2354.
- (27) Zhao, X.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3728.
- (28) Donat-Bouillud, A.; Lévesque, I.; Tao, Y.; D'Iorio, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1931.
- (29) Pacios, R.; Bradley, D.; Nelson, J.; Brabec, C. *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1469.
- (30) Castelaín, M.; Martínez, G.; Merino, P.; Martín-Gago, J.; Segura, S.; Ellis, G.; Salavagione, J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4965.
- (31) Xu, X.; Chen, J.; Luo, X.; Lu, J.; Zhou, H.; Wu, W.; Zhan, H.; Dong, Y.; Yan, S.; Qin, J.; Li, Z. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14384.
- (32) Andersson, M.; Wang, X.; Persson, N.; Gadisa, A.; Zhang, F.; Svensson, M.; Inganäs, O. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 31.
- (33) Zhong, X.; Jin, J.; Li, S.; Niu, Z.; Hu, W.; Li, R.; Ma, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340.
- (34) Martinez, J.; Langa, F.; Bickelhaupt, M.; Osuna, S.; Solà, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *120*, 1716.
- (35) Chronopoulos, D.; Karousis, N.; Ichihashi, T.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Tagmatarchis, N. *Nanoscale* **2013**, *5*, 6388.
- (36) French, J.; Griffiths, J.; Diver, S. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 361.
- (37) Nielsen, K.; Benchgaard, K.; Krebs, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 658.
- (38) Rao, A.; Eklund, P.; Bandow, S.; Thess, A.; Smalley, R. *Nature* **1997**, *388*, 257.

- (39) Poenitzsch, V.; Winters, D.; Xie, H.; Dieckmann, G.; Dalton, A.; Musselman, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14724.
- (40) Skaltsas, T.; Mountrichas, G.; Zhao, Shinohara, H.; Tagmatarchis, N.; Pispas, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18841.
- (41) Shibano, Y.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Tkachenko, N.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4425.
- (42) Cardona, C.; Li, W.; Kaifer, A. ; Stockdale, D.; Bazan, G. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- (43) Corma, A.; Consepacion, P.; Serna, P. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7404.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Εισαγωγή

Τα φωτοενεργά οργανικά υλικά είναι εξαιρετικής σημασίας για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων. Ωστόσο, ενώ διαθέτουν τις επιθυμητές ιδιότητες (αγωγιμότητα, χημική σταθερότητα κλπ), αρκετές φορές παρατηρείται δυσκολία στην διατήρηση της ιδανικής μορφολογίας σε μεγάλη κλίμακα επιδρώντας στην απόδοση της διάταξης. Μια νέα προσέγγιση στο να πετύχουμε καλά καθορισμένη διάταξη και οργάνωση των υλικών στις διατάξεις αυτές είναι ο σχεδιασμός των υλικών ώστε να αυτοοργανώνονται στην επιθυμητή μορφολογία με υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις.¹ Ο σχεδιασμός των υλικών με τρόπο ώστε να αναπτύσσονται ανάμεσα στις δομικές μονάδες τους δεσμοί υδρογόνου είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές στρατηγικές.^{2,3}

Η δημιουργία επιφανειών με την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μπορεί να ρυθμιστεί από την σχεδίαση των δομικών υλικών με τρόπο που να επιτρέπει ένα συγκεκριμένο προσανατολισμό και όχι την τυχαία οργάνωσή τους. Μια τέτοια προσέγγιση είναι η μέθοδος «host-guest» όπου η μονάδα που δρα ως «guest» (φιλοξενούμενος) εισέρχεται σε κοιλότητα της μονάδας που δρα ως «host» (υποδοχέας) και συνδέεται μέσω πολλαπλών δεσμών υδρογόνου. Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά αποτελεσματική για την κατασκευή υπερμοριακών δομών με σημαντική απόδοση σε φαινόμενα φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων.⁴⁻⁹ Η σύνδεση των δομικών μονάδων του υλικού με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου παρέχει υψηλή δομική σταθερότητα και αυξημένη ηλεκτρονική αλληλεπίδραση.¹⁰⁻¹² Μια τέτοια δομική μονάδα που δρα ως υποδοχέας (host) είναι ο υποδοχέας Hamilton (Σχήμα 1). Είναι ένα οργανικό μόριο που διαθέτει μια ετεροκυκλική κοιλότητα στην οποία μπορεί να προσδεθεί ένα guest-μόριο και οδηγεί στην ανάπτυξη έως και 6 δεσμών υδρογόνου,¹³ ενώ είναι επίσης γνωστό πως ευνοεί τους μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρονίου σε συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.^{14,15} Ο υποδοχέας Hamilton στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται για να συζευξεί ένα δότη ηλεκτρονίων (ολιγο-*p*-φαινυλοβινυλένιο) με ένα δέκτη ηλεκτρονίων (το φουλερένιο C₆₀).

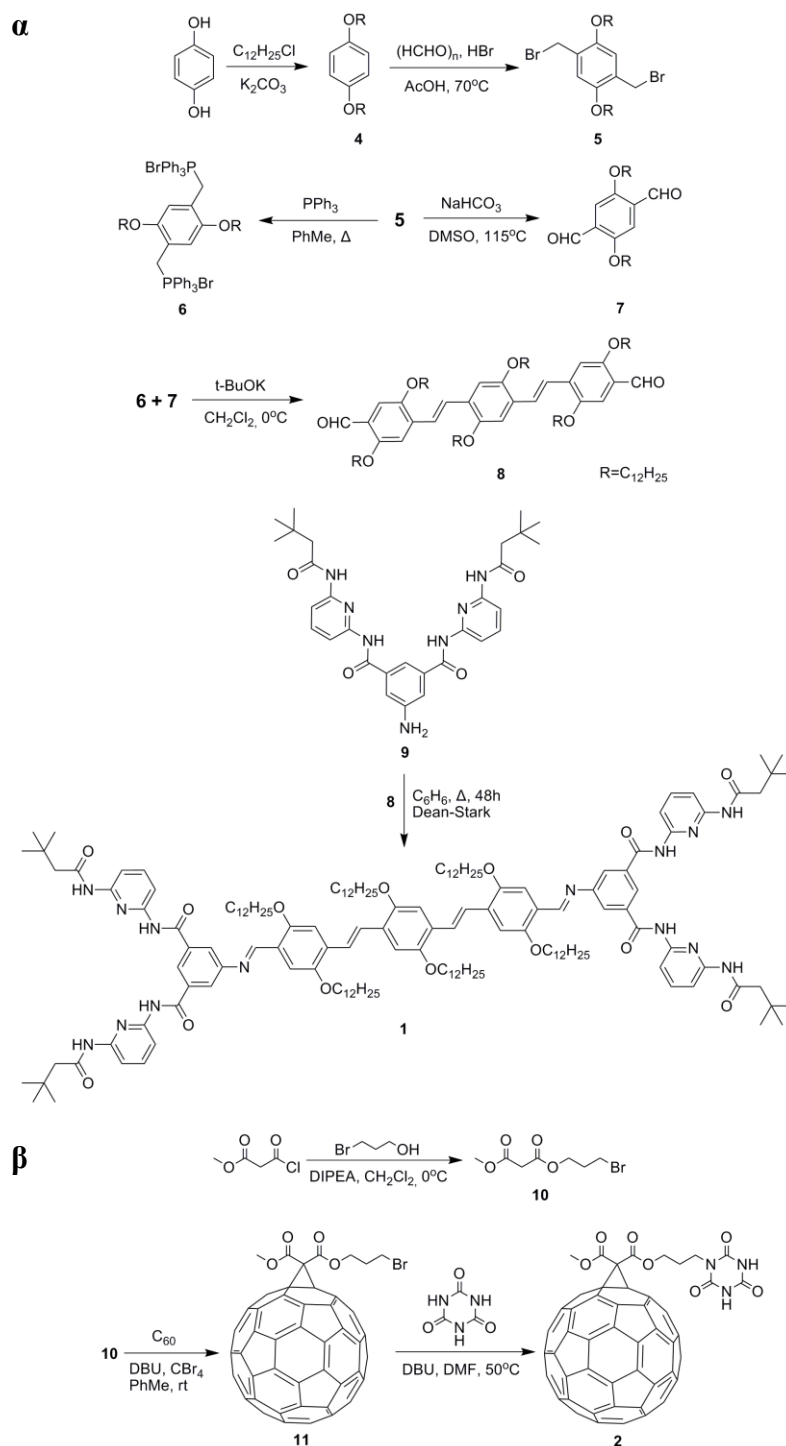
Τα φουλερένια, και κυρίως το C₆₀, αποτελούν πολύ καλά μόρια-δέκτες ηλεκτρονίων σε συστήματα φωτοεπαγόμενης μεταφοράς φορτίου και ενέργειας.¹⁶ Σε αυτό το πλαίσιο παράγωγα του C₆₀ που φέρουν μια κυανουρική μονάδα μπορούν να δράσουν ως guest-μόρια για τον δέκτη Hamilton. Ως σήμερα η στρατηγική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για την παρασκευή συστημάτων δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.¹⁷⁻²¹

Από την άλλη, ο δέκτης-Hamilton θα μπορούσε να συνδεθεί με μια φωτοενεργή οργανική ένωση με καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως τα ολιγομερή ολιγο-φαινυλοβινυλενίου (OPVs) (Σχήμα 1), τα οποία εμφανίζουν υψηλή ικανότητα μεταφοράς φορτίων και απορροφούν ισχυρά στο ορατό φάσμα.²²⁻²⁹ Ο p-χαρακτήρας (δότης ηλεκτρονίων) των OPVs σε συνδυασμό με την επίπεδη γεωμετρία του συζυγιακού σκελετού τους παρέχει την δυνατότητα κατασκευής υλικών με μοναδικές αρχιτεκτονικές. Στην εργασία αυτή είναι ζητούμενο η κατασκευή τέτοιων δομών, η χρήση και μελέτη τους σε συστήματα μετατροπής ενέργειας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω σημεία και την μέχρι σήμερα πρόοδο στο πεδίο αυτό, προσανατολιστήκαμε στην σύνθεση ενός υπερμοριακού υβριδικού υλικού που απαρτίζεται από μια κεντρική μονάδα OPV συνδεδεμένη με δυο μονάδες δέκτη-Hamilton στοχεύοντας στην μελέτη της φωτοεπαγόμενης μεταφοράς φορτίου προς ένα δέκτη C₆₀ τροποποιημένου με μια κυανουρική ομάδα και του ρόλου που παίζει η ανάπτυξη πολλαπλών δεσμών υδρογόνου κατά την αυτό-οργάνωση του υλικού.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου Hamilton με πυρήνα ολιγοφαινυλοβινυλενίου και δυο προσδεμένα κτανουρικά παράγωγα του φοιλερενίου C₆₀.

Συζήτηση-Αποτελέσματα



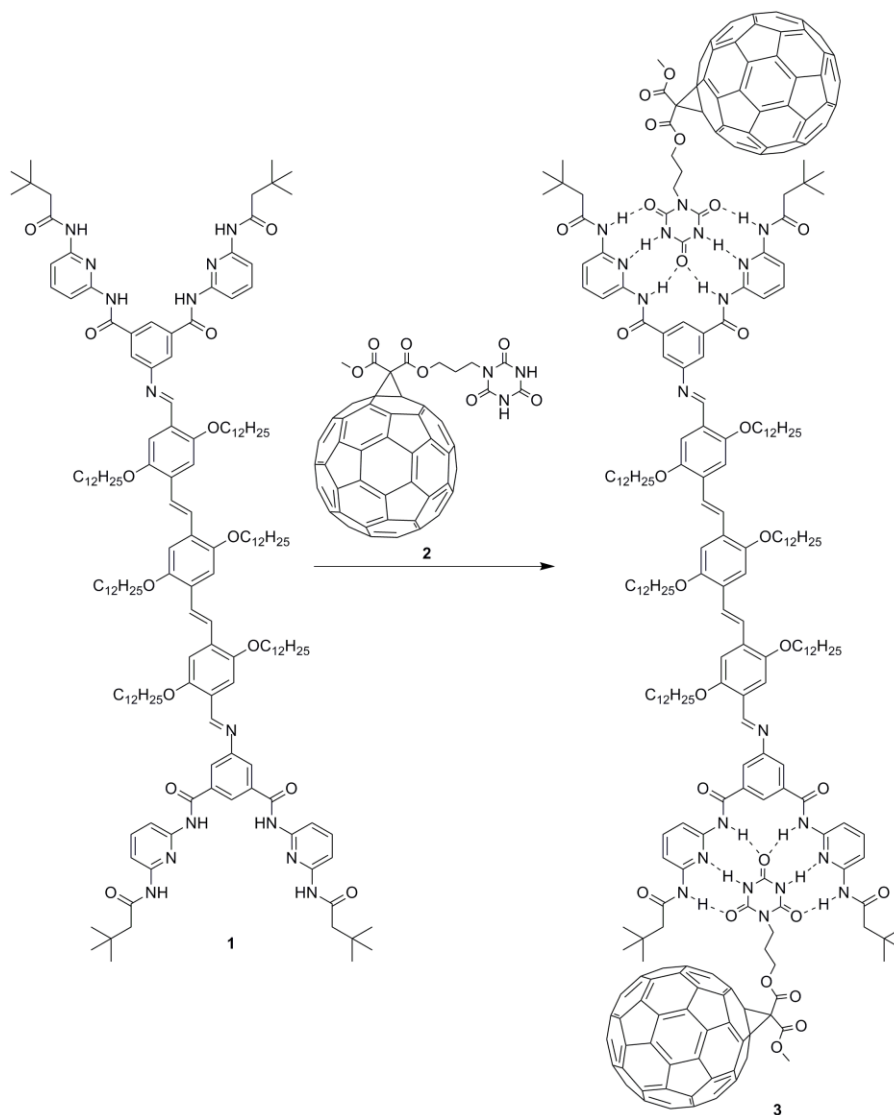
Σχήμα 1. Συνθετική πορεία α) του host-μορίου OPV-Hamilton **1** και β) του guest-φουλερενίου **2**.

Η σύνθεση του φωτοενεργού OPV **8** πραγματοποιήθηκε με βάση γνωστή διαδικασία^{29,30} και περιγράφεται στο (Σχήμα 1α). Συνοπτικά, από την

κατεργασία της υδροκινόνης **4** με HBr και παραφορμαλδεΐδη σε οξικό οξύ προκύπτει το διβρωμο-ενδιάμεσο **5**, από το οποίο προκύπτουν το δι-ιλίδιο **6** και η δι-αλδεΐδη **7**, τα οποία συζεύγγονται μέσω αντίδρασης Wittig και προκύπτει η δι-αλδεΐδη του OPV **8**. Το ενδιάμεσο **8** συμπυκνώνεται με τον δέκτη Hamilton **9**, ο οποίος συντέθηκε βάσει γνωστής μεθόδου³¹, και προκύπτει το φωτοενεργό host-μόριο **1** σε απόδοση 70% (Σχήμα 1α).

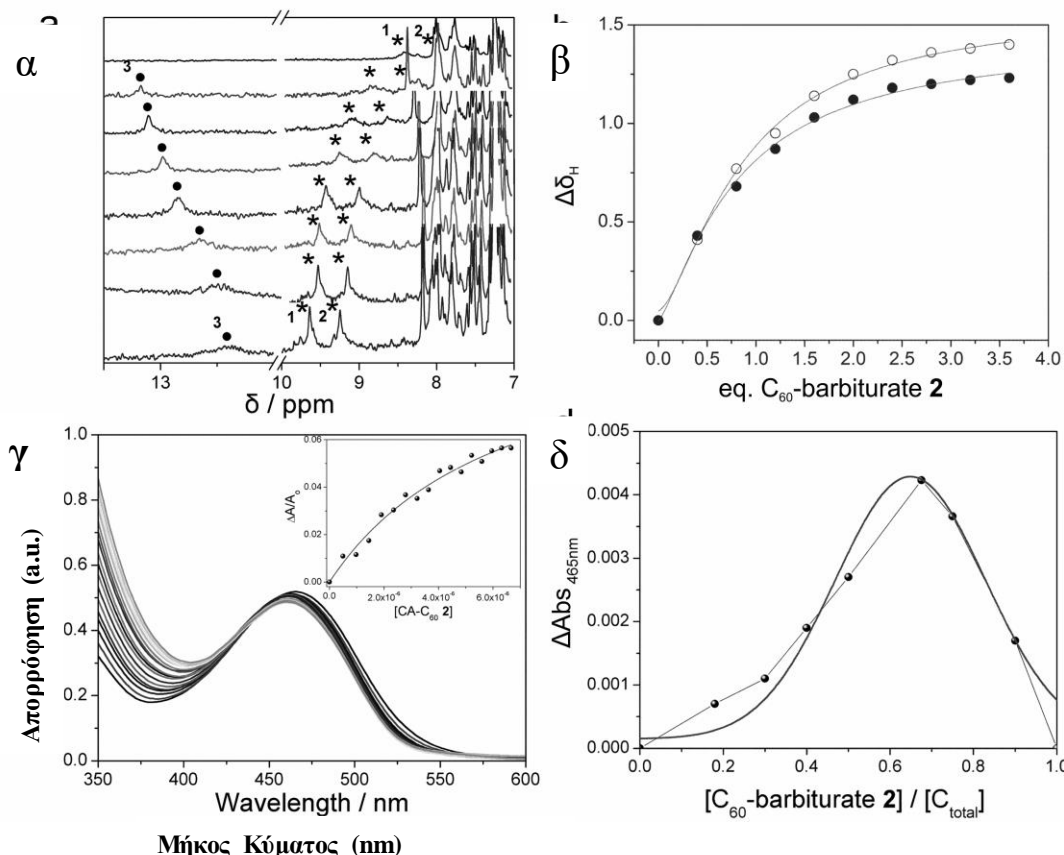
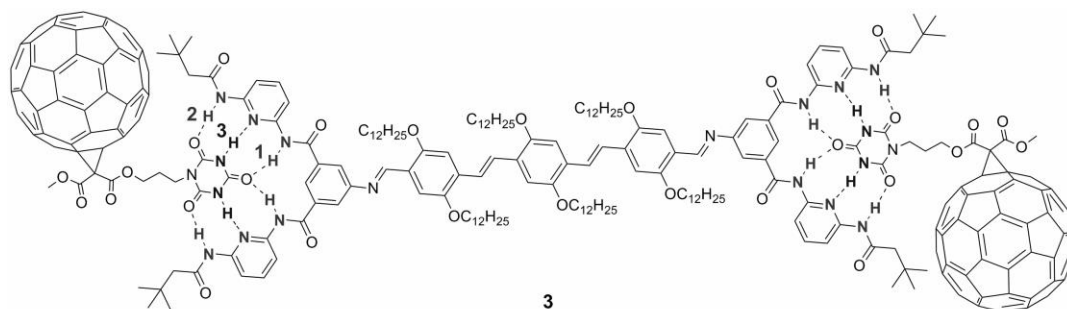
Το παράγωγο του C₆₀ που φέρει τη βαριβιτουρική μονάδα συντέθηκε με την κυκλοπροπανίωση του C₆₀, μέσω μιας αντίδρασης τύπου Bingel, με παράγωγο μαλονικού εστέρα που φέρει ένα αλκυλοβρωμίδιο δίνοντας το φουλερενικό παράγωγο **11** στο οποίο συζεύχθηκε η κυανουρική μονάδα δίνοντας το guest-φουλερένιο **2**. (Σχήμα 1β) Η δομή του φουλερενίου **2**, καθώς και όλων των ενδιάμεσων, διαπιστώθηκε με φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR) και φασματομετρία μάζας.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου Hamilton με πυρήνα ολιγοφαινολβινυλενίου και δυο προσδεμένα κวานουρικά παράγωγα του φουλερενίου C₆₀.



Σχήμα 2. Υπερμοριακή σύνδεση του host-μορίου OPV-Hamilton 1 με το guest-φουλερένιο 2 και δημιουργία του υβριδικού υλικού C₆₀/OPV/C₆₀ 3.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου Hamilton με πυρήνα ολιγοφαινολβινυλενίου και δυο προσδεμένα κυανουρικά παράγωγα του φουλερενίου C₆₀.

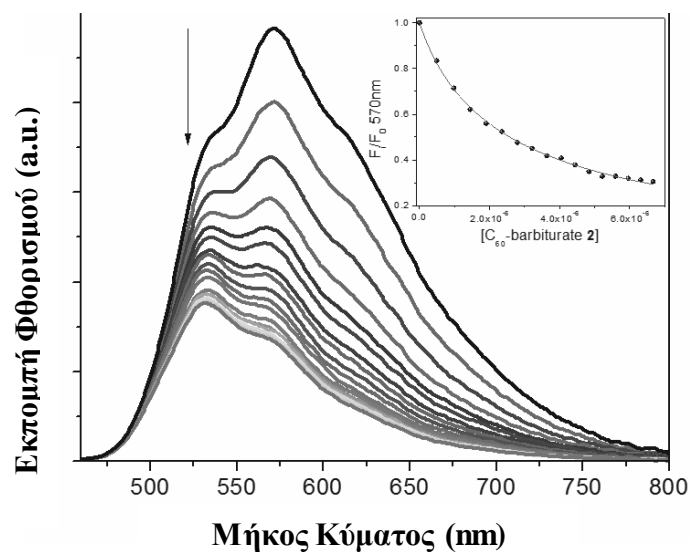


Εικόνα 1. α) Οι αλλαγές στο φάσμα ¹H NMR της ένωσης **1** (σε CDCl₃) κατά την τιτλοδότηση με το φουλερένιο **2** συνδέονται με το σχηματισμό του υβριδικού υλικού. C₆₀/OPV/C₆₀ **3**. β) Η καμπύλη Hill παρουσιάζει την μεταβολή στη θέση του σήματος των πρωτονίων των NH₁- και NH₂- της ένωσης **1** σε συνάρτηση των ισοδύναμων του φουλερενίου **2**. (γ) Φάσμα απορρόφησης σε κατά την τιτλοδότηση του της host-ένωσης **1** με την guest-ένωση **2**. Η ένθετη εικόνα είναι η καμπύλη Hill για τον υπολογισμό της *k_{ass}*. (δ) Η καμπύλη Job δείχνει ότι η στοιχειομετρία OPV/C₆₀ στο υλικό C₆₀/OPV/C₆₀ είναι 1:2.

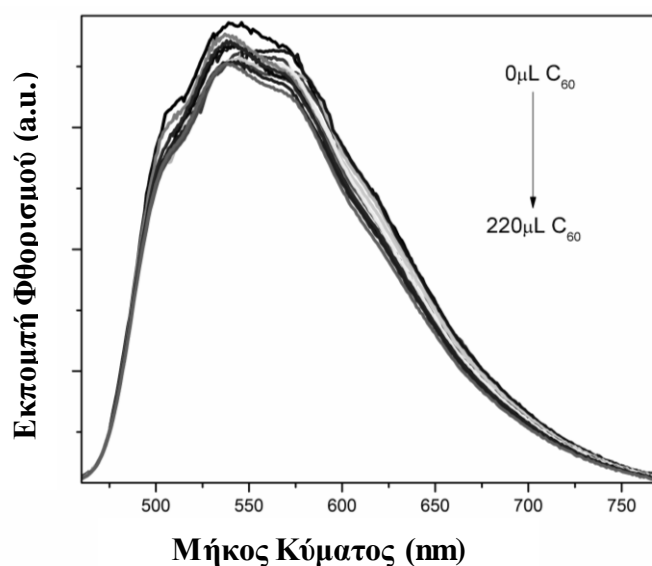
Ο σχηματισμός του υπερμοριακού συμπλόκου C₆₀/OPV/C₆₀ (**3**) περιλαμβάνει τον σχηματισμό συνολικά 12 δεσμών υδρογόνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. Η σύνθεση του συμπλόκου **3** μελετήθηκε με φασματοσκοπία NMR, όπου παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική θωράκιση των NH₁ και NH₂ πρωτονίων του μορίου **1**, καθώς αυξάνουμε την συγκέντρωση του φουλερενίου **2** και σχηματίζεται σταδιακά το υβριδικό υλικό **3** (Εικόνα 1α). Ταυτόχρονα παρατηρείται πως τα NH₃ πρωτόνια έχουν αντίθετη συμπεριφορά και παρατηρείται αποθωράκιση. Τα φάσματα NMR λαμβάνονται 30 λεπτά μετά από κάθε προσθήκη της ένωσης **2**. Η πρόσδεση των ενώσεων **1** και **2** είναι ιδιαίτερα ισχυρή και αυτό πιστοποιείται από το γεγονός πως τα φάσματα παραμένουν πανομοιότυπα σε συνάρτηση με το χρόνο, άρα η δομή δεν μεταβάλλεται. Η σταθερά σύζευξης (k_{ass}) υπολογίστηκε από την εξίσωση Hill ίση με $2.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ η οποία εκφράζει τη μετατόπιση των πρωτονίων NH₁ και NH₂ σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του φουλερενίου **2**. Η καμπύλη που λαμβάνουμε είναι παραβολή και εμφανίζει πλατό όταν η συγκέντρωση του **2** αγγίξει τα 2eq, τιμή που συμφωνεί με την στοιχειομετρία, υποδηλώνοντας την πλήρη σύμπλεξη και τον σχηματισμό του υβριδικού υλικού.

Αντίστοιχη μελέτη τιτλοδότησης πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία φθορισμού για να υπολογιστεί η σταθερά σύζευξης του υλικού **3**. Κατά την τιτλοδότηση παρατηρούμε την μέγιστη απορρόφηση στα 465nm να αποκτά ελαφρώς μεγαλύτερο εύρος και μετατόπιση προς τα αριστερά, ενώ εμφανίζεται ένα ισοσβεστικό σημείο στα 438nm (Εικόνα 1γ). Η k_{ass} από το φάσμα απορρόφησης υπολογίστηκε $3.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ τιμή που συμφωνεί με την αντίστοιχη που βρέθηκε από την τιτλοδότηση με την φασματοσκοπία NMR προηγουμένως. Η καμπύλη Job, που αποτελεί έκφραση της φασματικής απορρόφησης στα 465nm σε συνάρτηση με τα mol του C₆₀ προς τα ολικά mol του συμπλόκου υπολογίστηκε περίπου 0.66 πολύ κοντά στην αναλογία 1:2 για τα OPV/C₆₀ στο σύμπλοκο **3**.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου *Hamilton* με πυρήνα ολιγοφαινολβινυλενίου και δυο προσδεμένα κυανουρικά παράγωγα του φουλερενίου C_{60} .



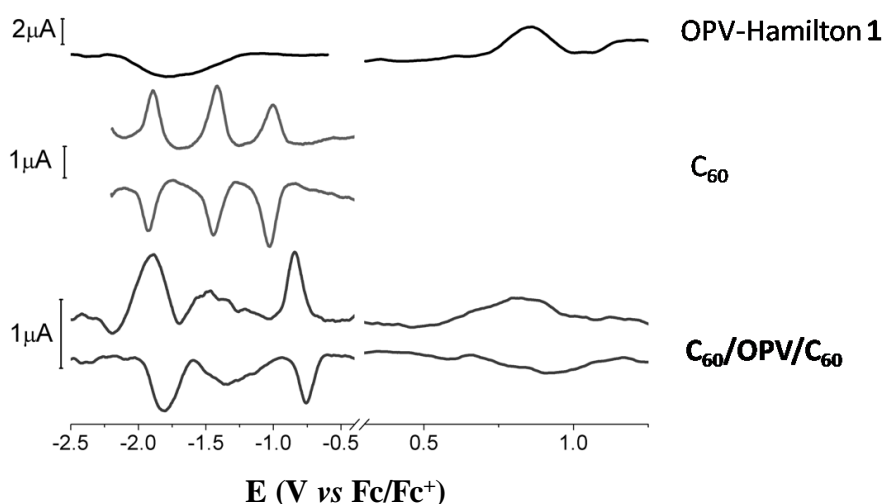
Εικόνα 2. Φάσματα εκπομπής φθορισμού κατά την τιτλοδότηση της host-ένωσης **1** με το φουλερένιο **2** σε THF και πηγή διέγερσης τα 440 nm. Η ένθετη εικόνα είναι η αντίστοιχη εξίσωση Hill του φθορισμού της ένωσης **1** σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της συγκέντρωσης του **2**.



Εικόνα 3. Φάσμα εκπομπής της ένωσης **1** κατά την τιτλοδότηση με το φουλερένιο C_{60} , σε THF και πηγή διέγερσης 440nm.

Οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις στο υβριδικό υλικό μελετήθηκαν με φασματοσκοπία φθορισμού, διαφορική παλμική βολταμετρία (Differential Pulse Voltammetry/DPV) και φασματοσκοπία ασταθών ενδιάμεσων. Το φάσμα εκπομπής φθορισμού της ένωσης **1** μελετήθηκε κατά την τιτλοδότηση με το φουλερένιο **2** κατόπιν διέγερσης στα 440nm. Στο φάσμα εκπομπής δεν

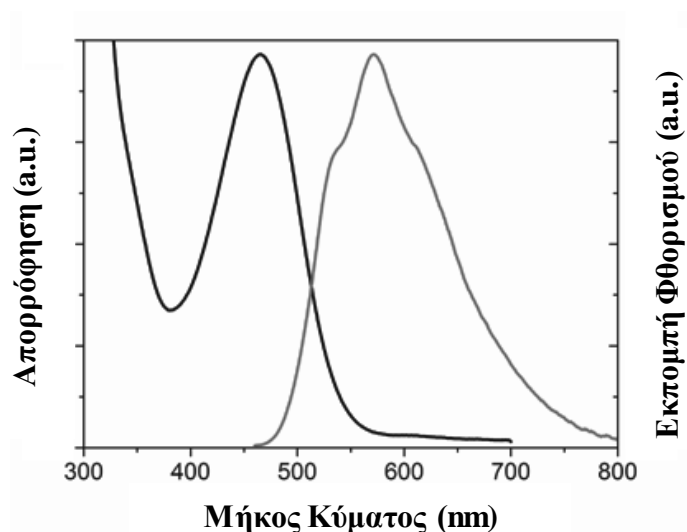
παρατηρούμε τον φθορισμό του φουλερενίου στα 720nm, συνεπώς η απόσβεση που παρατηρείται στον φθορισμό οφείλεται στον σχηματισμό του υβριδικού υλικού **3** και την μεταφορά φορτίου προς το φουλερένιο κατά την αποδιέγερση της απλής κατάστασης του **1** (Εικόνα 2). Η σταθερά σύζευξης k_{ass} υπολογίστηκε από την εξίσωση του Hill $3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ και συμφωνεί με την αντίστοιχη τιμή που βρέθηκε από την φασματοσκοπία απορρόφησης. Η σημασία της ανάπτυξης των δεσμών υδρογόνου στο υβριδικό υλικό αντικατοπτρίζεται από το πείραμα αναφοράς στο οποίο η φωτοενεργή ένωση **1** τιτλοδοτήθηκε με μη τροποποιημένο φουλερένιο C₆₀ και δεν παρατηρήθηκε μείωση στην εκπομπή του φθορισμού, συνεπώς απουσία ηλεκτρονικής επικοινωνίας του δότη ηλεκτρονίων **1** με το απλό C₆₀ (Εικόνα 3).



Εικόνα 4. DPV γραφήματα αναγωγής και οξείδωσης της host-ένωσης OPV-Hamilton **1**, του guest-φουλερενίου **2** και του υπερμοριακού υλικού C₆₀/OPV/C₆₀ **3**, σε 0.1M TBAPF₆ σε τολουόλιο/ακετονιτρίλιο 4/1, κορεσμένο σε N₂.

Η ύπαρξη μηχανισμού μεταφοράς φορτίου από την ένωση **1** προς το φουλερένιο **2** διαμέσου της αλληλεπίδρασής τους με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου γίνεται φανερή κατά την ηλεκτροχημική μελέτη του υβριδικού υλικού **3** με DPV βολταμετρία. Στην Εικόνα 4, εμφανίζονται τρεις αντιστρεπτές κορυφές αναγωγής για το C₆₀-παράγωγο **2** στα -1.92, -1.43 και -1.03 V (vs Fc/Fc⁺), ενώ για το OPV-Hamilton **1** εμφανίζεται μια ευρεία μη αντιστρεπτή κορυφή αναγωγής στα -1.78 V (vs Fc/Fc⁺) και στα 0.85 V (vs

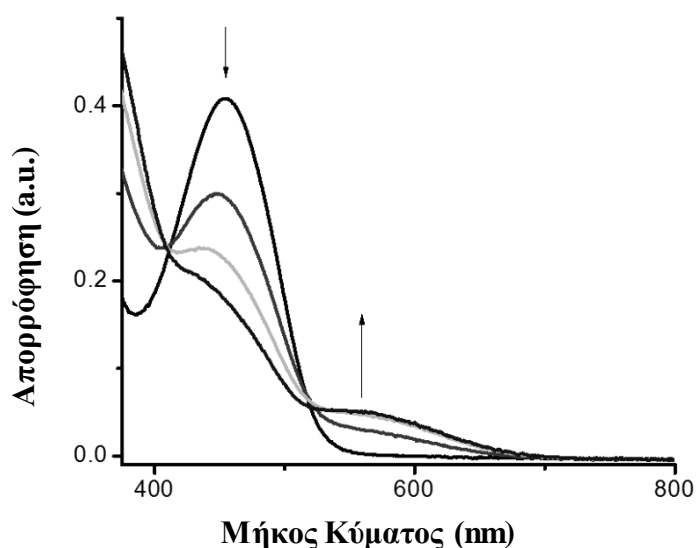
Fc/Fc⁺) μια κορυφή οξείδωσης. Στο υβριδικό υλικό C₆₀/OPV/C₆₀ οι τρεις αντιστρεπτές κορυφές αναγωγής στα -1.83, -1.39 και -0.74 V (vs Fc/Fc⁺) οφείλονται C₆₀ και έχουν μετατοπιστεί προς πιο θετικές τιμές, σε σχέση με το φουλερένιο **2**, ενώ η κορυφή οξείδωσης οφείλεται στο OPV-Hamilton και είναι μετατοπισμένη κατά 30mV προς τα αριστερά σε σχέση με το ελεύθερο OPV-Hamilton **1**. Οι αλλαγές αυτές σημαίνουν πως στο υβριδικό υλικό οι διεργασίες οξείδωσης και αναγωγής πραγματοποιούνται ευκολότερα, επομένως η παρουσία πολλαπλών δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν την host και guest μονάδες του υβριδικού υλικού **3** δημιουργεί ένα σταθερό υλικό στο οποίο αναπτύσσεται μεταφορά φορτίου από το host-μόριο **1** προς τα guest-μόρια **2**. Το ηλεκτροχημικό χάσμα για το υβριδικό υλικό υπολογίστηκε σε 1.58eV ενώ η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG_{CS}) για τον σχηματισμό της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-} υπολογίστηκε - 0.84 eV λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια της πρώτης διεγερμένης κατάστασης του OPV-Hamilton που προκύπτει από το σημείο τομής του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού (Εικόνα 5).



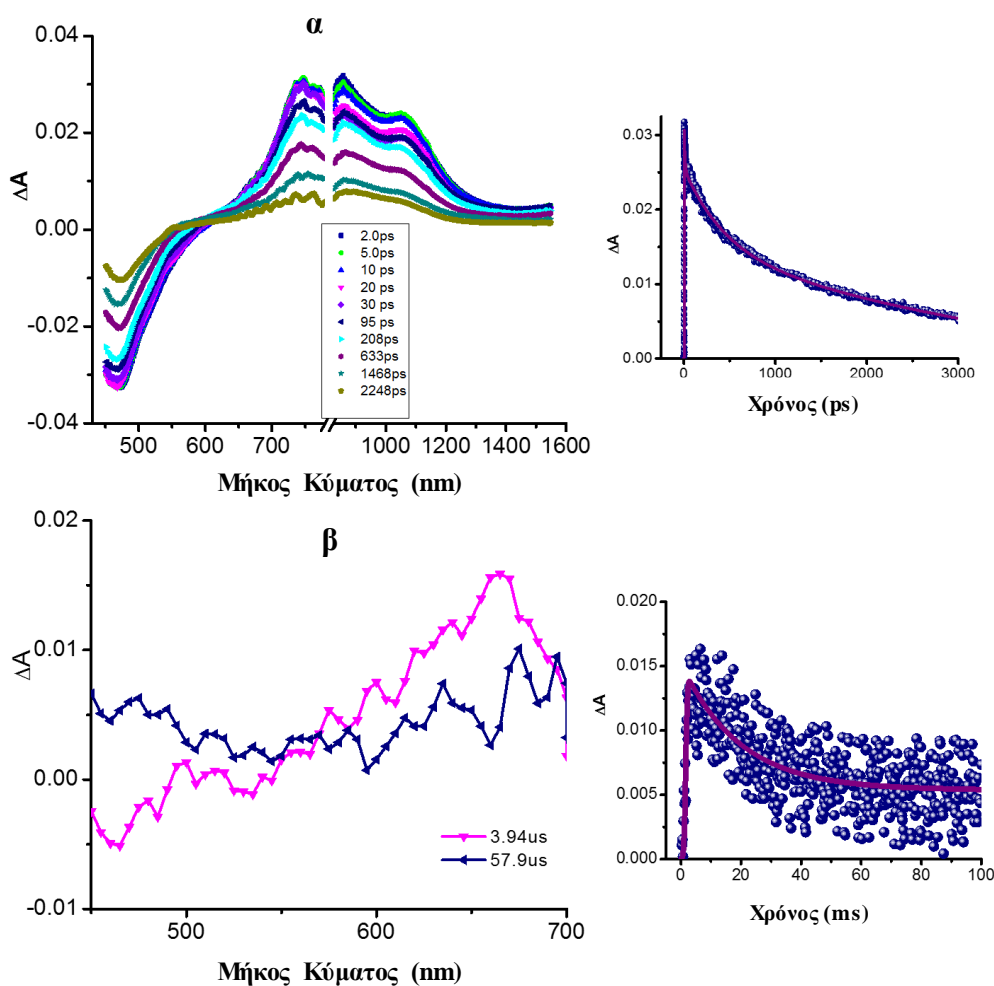
Εικόνα 5. Φάσμα απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού της host-ένωσης OPV-Hamilton **1** σε τολουόλιο. Το φάσμα εκπομπής ελήφθη με διέγερση στα 440 nm.

Όπως είδαμε στο DPV γράφημα της ένωσης **1**, εμφανίζεται ένα δυναμικό οξείδωσης, που αντιστοιχεί στη διεργασία οξείδωσης ενός ηλεκτρονίου. Η απορρόφηση αυτού το ενδιαμέσου μελετήθηκε με φασματοηλεκτροχημικές μελέτες. Συγκεκριμένα στην Εικόνα 6, βλέπουμε ότι οξειδώνοντας χημικά την

ένωση **1**, μπορούμε να παράγουμε αυτό το οξειδωμένο ενδιάμεσο (OPV^{•+}) που εμφανίζει απορρόφηση στα 554nm. Με την σταδιακή προσθήκη οξειδωτικού η κορυφή απορρόφησης του OPV στα 460nm αποσβάνει καθώς σχηματίζεται η οξειδωμένη μορφή. Αυτή η ταινία απορρόφησης του OPV^{•+} όπως και η απορρόφηση του ανηγμένου C₆₀ (C₆₀^{•-}) στα 1020nm (βλέπε παρακάτω) συνδράμουν ως διαγνωστικά χαρακτηριστικά της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων στο υβριδικό υλικό C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-}.



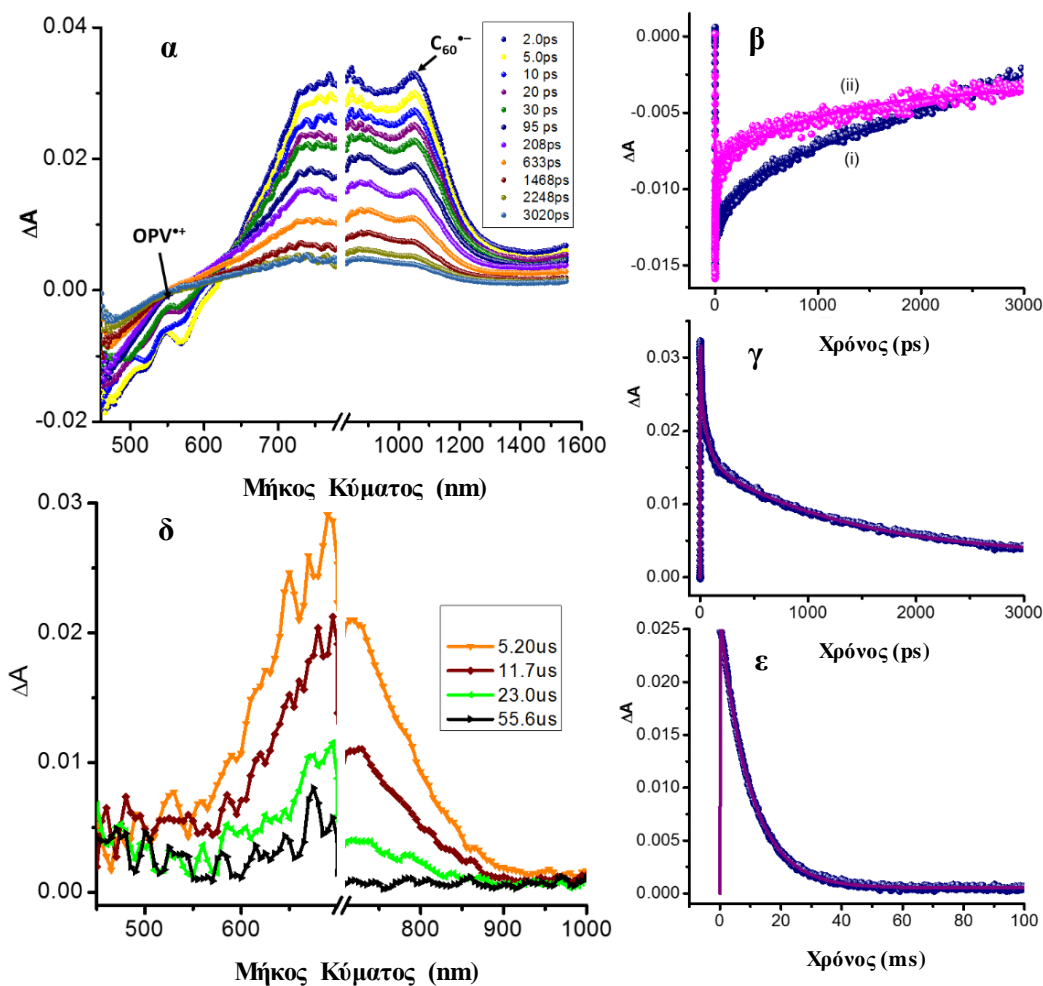
Εικόνα 6. Αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1**, κατά την προσθήκη οξειδωτικού (0.2 M nBu₄NCIO₄ σε BzCN).



Εικόνα 7. Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων με παλμό α) φεμπτο-δευτερολέπτων και β) νανο-δευτερολέπτων για το OPV-Hamilton 1 σε τολουόλιο με πηγή διέγερσης 400 nm.

Τελικώς η επιβεβαίωση του σχηματισμού της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων $C_{60}/OPV^+/C_{60}^{\bullet-}$ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία παροδικών ενδιαμέσων στην κλίμακα των φεμπτο- και νανο-δευτερολέπτων. Η host-ένωση **1** αμέσως μετά την φωτοδιέγερσή της (400 nm με παλμό 100 fs) εμφανίζει νέες θετικές απορροφήσεις στα 746, 857, και 1046 nm και μια αρνητική απορρόφηση στα 468nm. Τα χαρακτηριστικά αυτά απαρτίζουν το φάσμα απορρόφησης της πρώτης διεγερμένης κατάστασης του OPV-Hamilton. Η κορυφή στα 857nm αποσβάνει εκθετικά με ρυθμό $1.45 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (Εικόνα 7α). Το φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιαμέσων με παλμούς στην κλίμακα των νανο-δευτερολέπτων εμφανίζει μια ευρεία

απορρόφηση στα 650nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης και αποσβάνει με ρυθμό $5.14 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (Εικόνα 7β).



Εικόνα 8. α) Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιάμεσων με παλμό φεμπτο-δευτερολέπτων για το υβριδικό υλικό C₆₀/OPV/C₆₀ **3** σε τολουόλιο με πηγή διέγερσης 400 nm. β) Η απόσβεση της απορρόφησης στα 478 nm της ένωσης **1** (i) απουσία και (ii) παρουσία του φουλερενίου **2**. γ) Η απόσβεση της κορυφής στα 1020 nm που αποτελεί το ανιόν C₆₀⁻. δ) Φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιάμεσων με παλμό νανο-δευτερολέπτων για το υβριδικό υλικό C₆₀/OPV/C₆₀ **3** σε τολουόλιο με πηγή διέγερσης 400 nm. ε) Η απόσβεση της απορρόφησης στα 720 nm που αποτελεί την κατάσταση ³C₆₀^{*}.

Η Εικόνα 8 δείχνει το φάσμα απορρόφησης παροδικών ενδιάμεσων με παλμό φεμπτο-δευτερολέπτων για το υβριδικό υλικό C₆₀/OPV/C₆₀ **3**. Κατά την φωτοδιέγερση στα 400nm, όπου απορροφά κυρίως το OPV, το OPV μεταβαίνει στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ενώ το C₆₀ παραμένει στην θεμελιώδη

κατάσταση. Οι φασματοσκοπικές μεταβολές που οφείλονται στον σχηματισμό της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-} αντικατοπτρίζεται στην εμφάνιση της κορυφής απορρόφησης του OPV^{•+} στα 547 nm και του C₆₀^{•-} στα 1020 nm στο φάσμα του υβριδικού υλικού **3**. Ο ρυθμός σχηματισμού της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων k_{CS} υπολογίστηκε $1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ και ο ρυθμός αναδιοργάνωσης k_{CR} βρέθηκε εκθετικός με τιμές $1.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ και $7.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Η τιμή της k_{CS} δείχνει ότι πράγματι σχηματίζεται η κατάσταση C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-} στο υβριδικό υλικό και είναι βραχύβια με ζωή κοντά στα 9.4ps, όπως υπολογίστηκε από τον χρόνο ζωής του ανιόντος C₆₀^{•-}. (Εικόνα 8γ)

Προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός αποδιέγερσης της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-} μελετήθηκε το φάσμα παροδικών απορροφήσεων για το υλικό **3** με παλμούς διέγερσης της τάξης των νανο-δευτερολέπτων. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8δ εμφανίζεται μια ευρεία απορρόφηση στα 720nm που αποτελεί τον σχηματισμό της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του C₆₀ (³C₆₀*).³² Το τελευταίο εύρημα αποτυπώνει και τον μηχανισμό της αποδιέγερσης κατά τον οποίο η κατάσταση C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-} μεταβαίνει στην ³C₆₀* αλλά όχι στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του OPV-Hamilton (³OPV*). Αυτό σημαίνει ότι από την κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων το OPV-Hamilton μεταβαίνει απευθείας στην θεμελιώδη. Αυτό οφείλεται στην ενέργεια της C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-} η οποία είναι 1.65eV και μεγαλύτερη από την ενέργεια της ³C₆₀* (1.55 eV). Η ³C₆₀* αποσβαίνει με ρυθμό $1.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Εικόνα 8δ), η οποία τιμή είναι ελάχιστα γρηγορότερη από την αποδιέγερση της ³C₆₀* που έχει παρατηρηθεί σε άλλα συστήματα που εμπλέκονται δεσμοί υδρογόνου.³²

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, συντέθηκε το υβριδικό υλικό C₆₀/OPV/C₆₀ **3**, ακολουθώντας μια στρατηγική “host-guest”, όπου το guest-φουλερένιο που φέρει μια κυανουρική ομάδα συμπλέκεται με την host-ένωση OPV-Hamilton **1** μέσω πολλαπλών δεσμών υδρογόνου. Οι μελέτες τιτλοδότησης (φασματοσκοπία NMR, απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού) κατά την σύνθεση του υλικού **3** έδειξαν ισχυρή πρόσδεση των host-guest μονάδων της τάξης των 10⁵ M⁻¹. Επιβεβαιώθηκε ότι η αναλογία OPV-Hamilton/C₆₀ στο υβριδικό υλικό **3** πράγματι 1:2. Η φασματοσκοπία φθορισμού και παροδικών ενδιάμεσων αποκάλυψε την ταχύτατη μετάβαση στην κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων C₆₀/OPV^{•+}/C₆₀^{•-} με ρυθμό σχηματισμού k_{CS} 4.1 x 10¹¹ s⁻¹. Η σύνδεση των host-guest μονάδων στο υβριδικό υλικό **3** με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική ως προς την δημιουργία της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων και της μεταφοράς ηλεκτρονίου προς το φουλερένιο. Η παρούσα εργασία, μελετά για πρώτη φορά, την φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου σε αρχιτεκτονικές που βασίζονται στην αυτοοργάνωση ενός OPV-Hamilton παραγώγου και του C₆₀. Τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν την σημασία τέτοιου τύπου υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων στις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου και θέτουν προοπτικές για την εφαρμογή τέτοιων μεθόδων σε οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές και φωτοβολταϊκές διατάξεις.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Πειραματικό Μέρος

Σύνθεση ενδιάμεσου 4

NaH (1.8 g, 0.045 mol) προστέθηκε σε κρύο διάλυμα υδροκινόνης (2 g, 0.018 mol) σε ξηρό DMF (20 mL) υπό ατμόσφαιρα N₂. Μόλις η αντίδραση φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου προστίθεται 1-βρωμοδωδεκάνιο (11.2 g, 0.045 mol) διαλυμένο σε ξηρό DMF (20mL). Το μίγμα αναμίχθηκε για 18h στους 80 °C, αφέθηκε σε r.t. και τέλος προστέθηκε νερό. Το λευκό στερεό φιλτράρεται και ανακρυσταλλώνεται από κρύα μεθανόλη, δίνοντας την ένωση 4 ως ελαφρώς ροζ λευκό στερεό. (7.8 g, 97% yield).

¹H NMR (300 MHz, ppm) CDCl₃: 6.81, (s, 4H), 3.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.75 (qui, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.30-1.26 (m, 36H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, ppm) CDCl₃: 153.18, 115.38, 68.67, 31.92, 29.66-29.35, 26.06, 22.69, 14.12.

Σύνθεση ενδιάμεσου 5

Σε μίγμα την ένωσης 4 (2 g, 4.48 mmol) και παραφορμαλδεϋδης (0.296 g, 9.86 mmol) σε οξικό οξύ (15 mL), προστέθηκε HBr (2.2 mL, 33 wt % σε οξικό οξύ). Το μίγμα θερμάνθηκε στους 70 °C και αναδεύτηκε για 2 h. κατόπιν ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και αποχύθηκε σε απεσταγμένο νερό (150 mL). Τα στερεά φιλτραρίστηκαν και διαλύθηκαν σε θερμό χλωροφόρμιο. Το προϊόν 5 καταβυθίστηκε με προσθήκη κρύας μεθανόλης και συλλέχθηκε. (λευκό στερεό, 1.9 g, 67% yield)

¹H NMR (300 MHz, ppm) CDCl₃: 6.84, (s, 2H), 4.52 (s, 4H), 3.98 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H) 1.79 (m, 4H), 1.49-1.19 (m, 36H), 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, ppm) CDCl₃: 150.59, 127.42, 114.54, 68.93, 31.92, 29.67, 29.64, 29.60, 29.35, 29.30, 28.82, 26.06, 22.70, 14.15.

Σύνθεση ενδιάμεσου 6

Μίγμα της ένωσης 5 (0.632 g, 1.0 mmol) και τριφαινυλοφωσφίνη (0.550 g, 2.1 mmol) θερμάνθηκαν υπό συνθήκες reflux σε τολουόλιο για 3 ώρες. Κατόπιν το μίγμα

ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και κατακρηνίστηκε λευκό στερεό. Το προϊόν **6** συλλέχθηκε με φιλτράρισμα και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Σύνθεση ενδιάμεσου 7

Σε μίγμα της ένωσης **5** (1 g, 1.58 mmol) σε 40 mL DMSO, προστέθηκε NaHCO₃ (2 g, 23.71 mmol) και θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 115 °C. Όταν η αντίδραση (αρχικά άχρωμο διάλυμα) απέκτησε απαλό κίτρινο χρώμα και η χρωματογραφία TLC έδειξε την πλήρη κατανάλωση της ένωσης **5** (μετά από 1h), το μίγμα αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και αποχύθηκε σε 500 mL απεσταγμένο νερό. Η υδατική φάση εκχυλίστηκε με διχλωρομεθάνιο και ο διαλύτης συμπυκνώθηκε. Το προϊόν χρωματογραφήθηκε με χρωματογραφία στήλης (silica, διχλωρομεθάνιο/πετρελαϊκός αιθέρας 3/7) και συλλέχθηκε η ένωση **7** (0.351g, 30%) ως κίτρινο στερεό.

¹H NMR (300 MHz, ppm) CDCl₃: 10.51 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 2.06 (s, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.56–1.16 (m, 36H), 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, ppm) CDCl₃: 189.46, 155.18, 129.19, 111.53, 69.18, 31.90, 29.63, 29.61, 29.56, 29.53, 29.33, 29.30, 29.02, 25.99, 22.68, 14.12.

Σύνθεση ενδιάμεσου 8

Η ένωση **6** (0.231 g, 0.2 mmol) και η **7** (0.2 g, 0.4 mmol) διαλύθηκαν σε ξηρό διχλωρομεθάνιο (20 mL) υπό ατμόσφαιρα N₂ και το *tert*-βουτοξείδιο (0.056 g, 0.5mmol) προστέθηκε σε δόσεις υπό έντονη ανάδευση στους 0 °C. Η βάση πρέπει να προστίθεται με ρυθμό τέτοιο ώστε το κόκκινο χρώμα που προκύπτει μετά από κάθε προσθήκη να χάνεται γρήγορα. Το τελικό μίγμα αφέθηκε για μια ακόμα ώρα στους 0 °C και τελικά αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Εκχυλίστηκε με νερό για να απομακρυνθεί η βάση και ο διαλύτης συμπυκνώθηκε. Το προϊόν αποτελείται από μίγμα των E και Z ισομερών. Διάλυμα του μίγματος των ισομερών σε τολουόλιο, παρουσία καταλυτικής ποσότητας I₂, αναδεύτηκε για 18h. Κατόπιν το μίγμα αραιώθηκε με διχλωρομεθάνιο, εκχυλίστηκε με υδατικό Na₂S₂O₃ (0.3 M για να απομακρυνθεί το ιώδιο και τέλος με νερό. Η οργανική φάση συλλέχθηκε και το προϊόν χρωματογραφήθηκε (διχλωρομεθάνιο/πετρελαϊκός αιθέρας 1/1), δίνοντας 1.07 g της ένωσης **8** ως κίτρινο στερεό. (0.123 g, 43% yield).

¹H NMR (300 MHz, ppm) CDCl₃: 10.45 (s, 2H), 7.60 (d, *J* = 16.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 16.6 Hz, 2H), 7.33 (s, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.15 (s, 2H), 4.13 – 4.02 (m, 12H), 1.85 (m, 12H) 1.59 – 0.95 (m, 108H), 0.90 – 0.85 (m, 18H); ¹³C NMR (75 MHz, ppm) CDCl₃: 189.07, 156.05, 151.31, 150.68, 134.48, 127.59, 127.06, 123.80, 123.58, 123.27, 110.78, 110.24, 109.71, 84.74, 84.44, 77.41, 76.98, 76.56, 69.29, 31.90, 29.71, 29.66, 29.51, 29.41, 29.35, 26.29, 26.16, 22.67, 14.09.

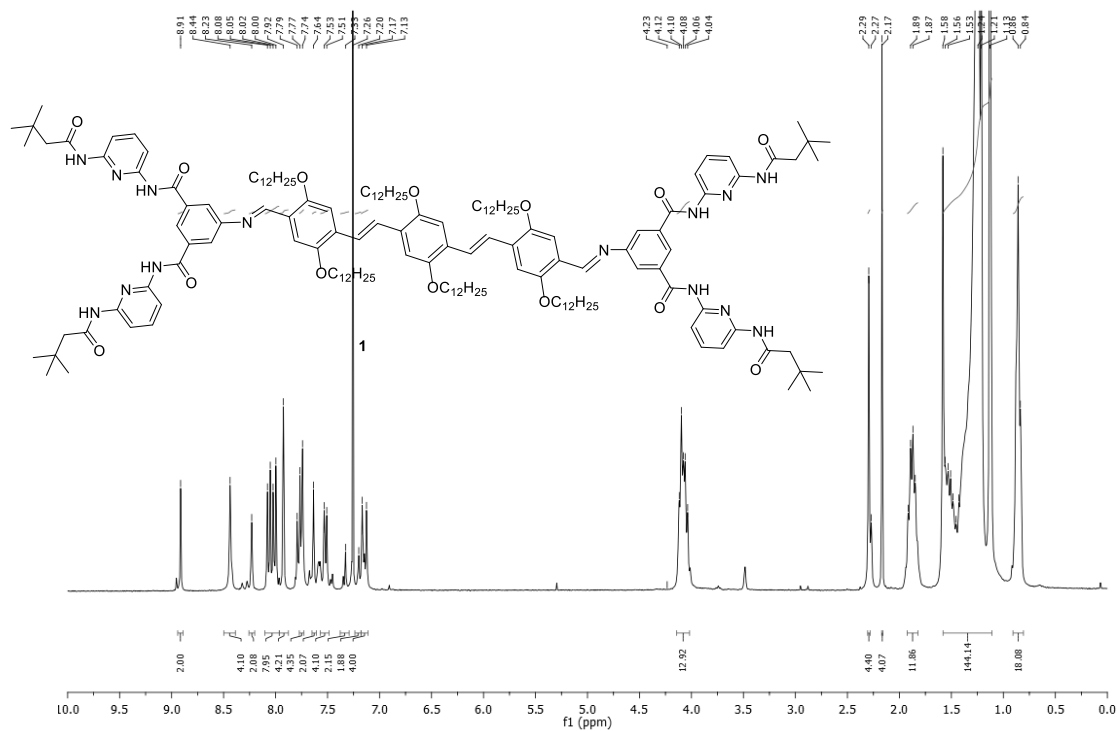
OPV-Hamilton host 1.

Η διαλδεϋδη **8** (158 mg, 0.11 mmol) και η αμίνη **9** (123 mg, 0.22 mmol) διαλύονται σε άνυδρο βενζόλιο (7 mL) υπό ατμόσφαιρα N₂. Το μίγμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση σε συνθήκες επαναροής για 48h σε διάταξη Dean-Stark. Κατόπιν ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και ο διαλύτης εξατμίστηκε. Το στερεό προϊόν ανακρυσταλλώθηκε από μεθανόλη και καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης για να δώσει την ένωση **1** (alumina, THF/πετρελαϊκός αιθέρας 1/4), απόδοση 190 mg (70%) πορτοκαλί στερεό.

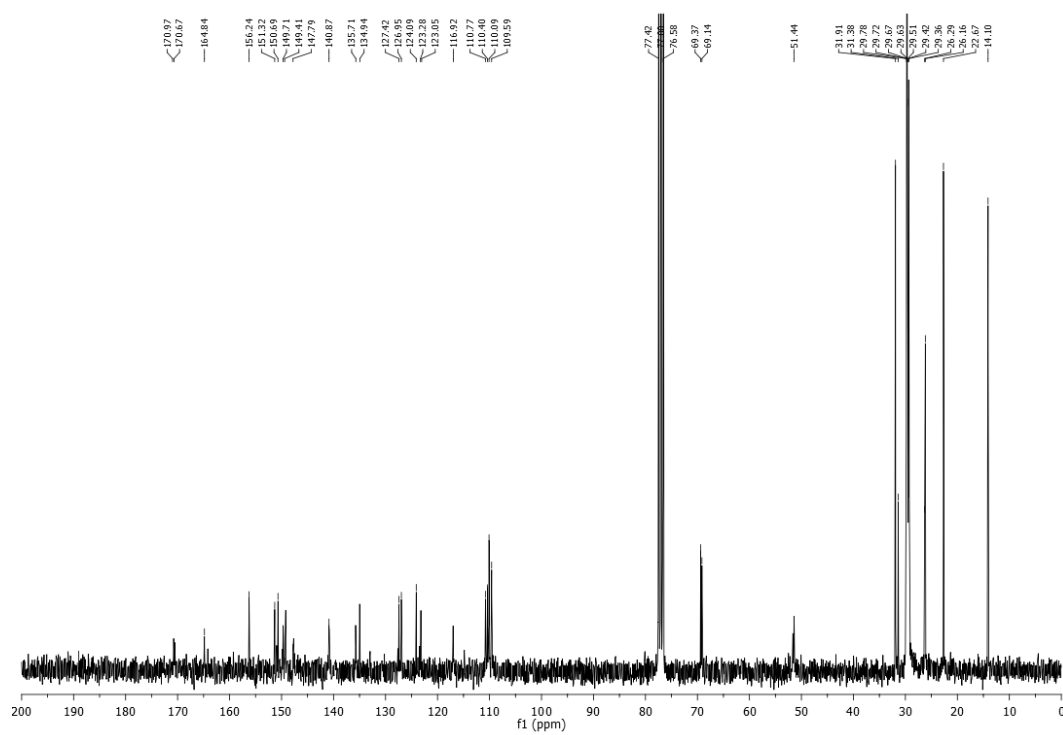
¹H NMR (300 MHz, ppm), CDCl₃: 8.91 (s, 2H), 8.44 (s, 4H), 8.23 (s, 2H), 8.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 8.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.92 (s, 4H), 7.79 – 7.74 (m, 4H), 7.64 (s, 2H), 7.57 – 7.47 (m, 4H), 7.33 (s, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.17 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 4.14 – 4.02 (m, 12H), 2.29 (s, 4H), 2.17 (s, 4H), 1.94 – 1.81 (m, 12H), 1.58 – 1.11 (m, 144H), 0.88 – 0.84 (m, 18H).

¹³C NMR (75 MHz, ppm) CDCl₃: 170.97, 170.67, 164.84, 156.24, 151.32, 150.69, 149.71, 149.41, 147.79, 140.87, 135.71, 134.94, 127.42, 126.95, 124.09, 123.28, 123.05, 116.92, 110.77, 110.40, 110.09, 109.59, 77.42, 77.00, 76.58, 69.37, 69.14, 51.44, 31.91, 31.38, 29.78, 29.72, 29.67, 29.63, 29.51, 29.42, 29.36, 26.29, 26.16, 22.67, 14.10. MS [MALDI-TOF, positive mode, dithranol matrix]: *m/z* = 2527.67.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου Hamilton με πυρήνα ολιγοφαινολβινυλενίου και δυο προσδεμένα κτανουρικά παράγωγα του φοιλερενίου C₆₀.

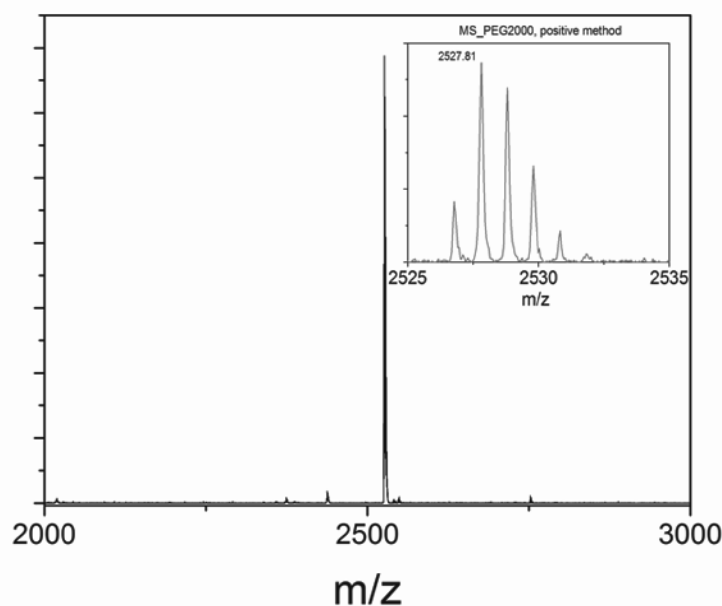


Φάσμα ¹H NMR της host ένωσης OPV-Hamilton **1**.



Φάσμα ¹³C NMR της host ένωσης OPV-Hamilton **1**.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου Hamilton με πυρήνα ολιγοφαινολοβινυλενίου και δυο προσδεσμένα κυανουρικά παράγωγα του φοινικερίου C₆₀.



Φάσμα μάζας (MALDI-TOF) της host ένωσης OPV-Hamilton **1** χρησιμοποιώντας διθρανόλη ως υπόστρωμα (positive method). Η ένθετη εικόνα είναι μεγέθυνση της κύριας κορυφής η οποία υπολογίστηκε με βάση την ισοτοπική αφθονία και σταθμίστηκε σε σχέση με πρότυπο PEG 2000.

Σύνθεση του ενδιάμεσου **10**

Δισοπροπυλαμίνη (920 mg, 7.123 mmol) προστέθηκε σε διάλυμα 3-βρωμοπροπανόλης (900 mg, 6.475 mmol) σε ξηρό CH₂Cl₂ (30 mL) και το μίγμα ψύχθηκε στους 0 °C. Κατόπιν 30 min, προστίθεται στάγδην μεθυλμαλονουλο-χλωρίδιο διαλυμένο σε ξηρό CH₂Cl₂ (10 mL). Η αντίδραση αναδεύτηκε για 1.5 ώρες στους 0 °C υπό ατμόσφαιρα N₂. Η πρόοδος της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (silica, οξικός αιθυλεστέρας/πετρελαϊκός αιθέρας 1/4). Τελικά, προστίθεται νεό στο μίγμα και εκχυλίζεται με CH₂Cl₂. Η οργανική φάση ξηράνθηκε με Na₂SO₄, φιλτραρίστηκε, και ο διαλύτης συμπυκνώθηκε υπό κενό. Το προϊόν χρωματογραφήθηκε (silica gel, οξικός αιθυλεστέρας/πετρελαϊκός αιθέρας 1/5) και προέκυψε η ένωση **10** ως κιτρινωπό έλαιο (1g, 65%).

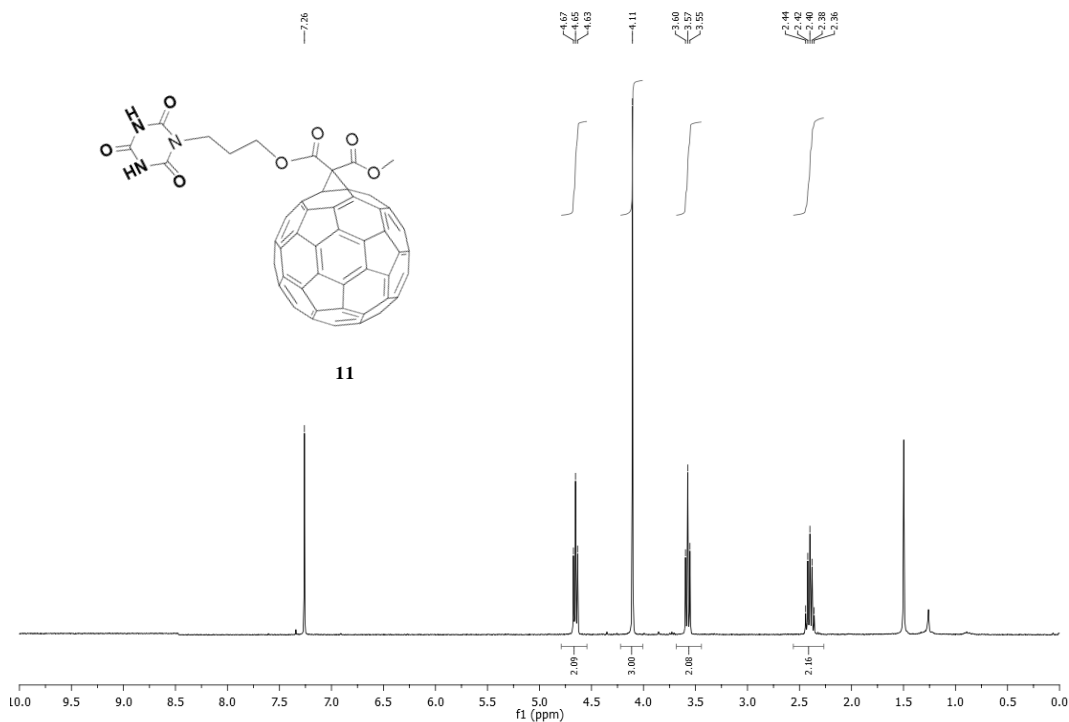
¹H NMR (300 MHz, ppm) CDCl₃: 4.30 (t, *J*= 6.4 Hz, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.46(t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.40 (s, 2H), 2.20 (m, 2H); ¹³C NMR (75MHz, ppm) CDCl₃: 166.86, 166.29, 63.16, 52.58, 41.42, 31.42, 29.03.

Σύνθεση του φουλερενίου **11**

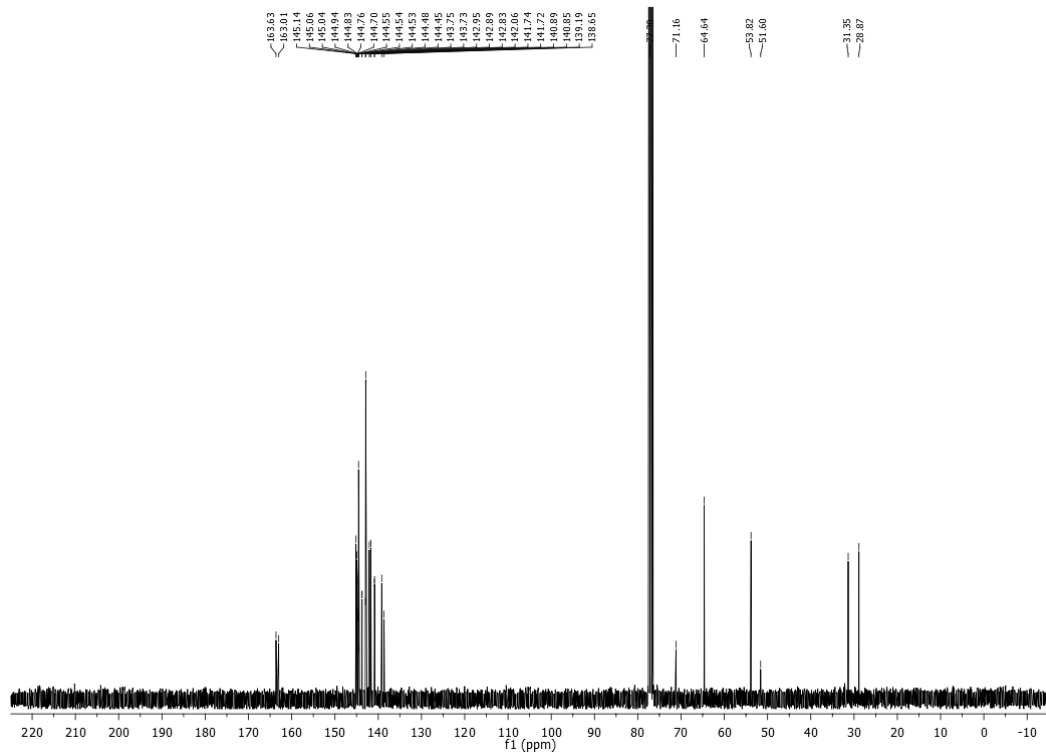
DBU (144 mg, 0.940 mmol) προστέθηκε στάγδην σε μίγμα C₆₀ (680 mg 0.940 mmol), CBr₄ (314 mg 0.940 mmol), και του ενδιάμεσου **10** (150 mg, 0.628 mmol) σε ξηρό τολουόλιο (400 mL) υπό ατμόσφαιρα N₂. Το σύστημα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η πρόοδος παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (silica, τολουόλιο). Το προϊόν απομονώθηκε μετά από χρωματογραφία στήλης (silica gel, τολουόλιο) και συμπυκνώθηκε υπό κενό για να δώσει την καθαρή ένωση **11** (303 mg, 50 %).

¹H NMR (300 MHz, ppm) CDCl₃: 4.65 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.10 (s, 3H), 3.57 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.40 (m, 2H); ¹³C NMR (75MHz, ppm) CDCl₃: 163.63, 163.00, 145.14, 145.06, 145.04, 144.94, 144.83, 144.76, 144.70, 144.55, 144.54, 144.54, 144.53, 144.48, 144.45, 143.75, 143.73, 142.95, 142.89, 142.83, 142.06, 141.74, 141.71, 140.89, 140.85, 139.19, 138.65, 71.16, 64.64, 53.82, 31.35, 28.87. MS (ESI): [M]⁺=957.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου *Hamilton* με πυρήνα ολιγοφαινολβινυλενίου και δυο προσδεμένα κυανουρικά παράγωγα του φουλερενίου C₆₀.

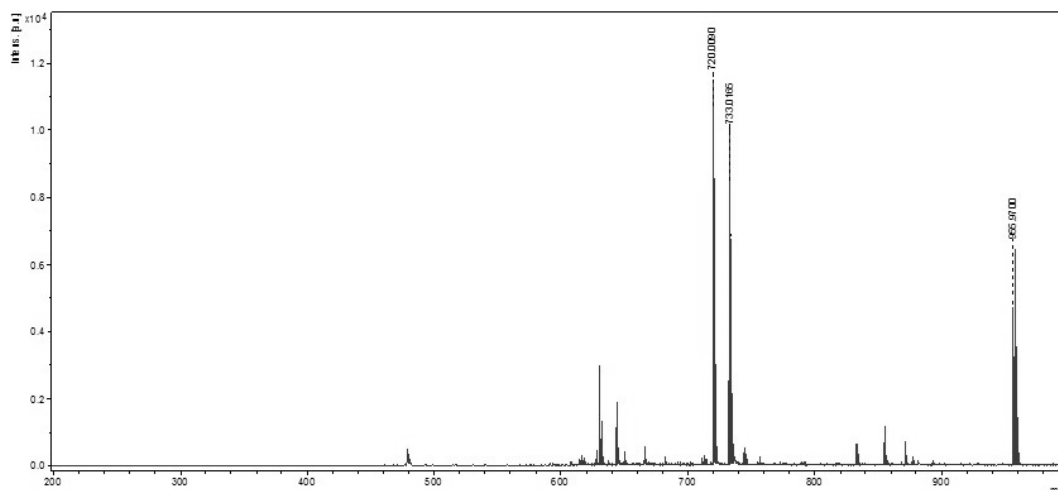


Φάσμα ¹H NMR του φουλερενίου **11**.



Φάσμα ¹³C NMR του φουλερενίου **11**.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου *Hamilton* με πυρήνα ολιγοφαινολβινυλενίου και δυο προσδεμένα κυανουρικά παράγωγα του φουλερενίου C₆₀.



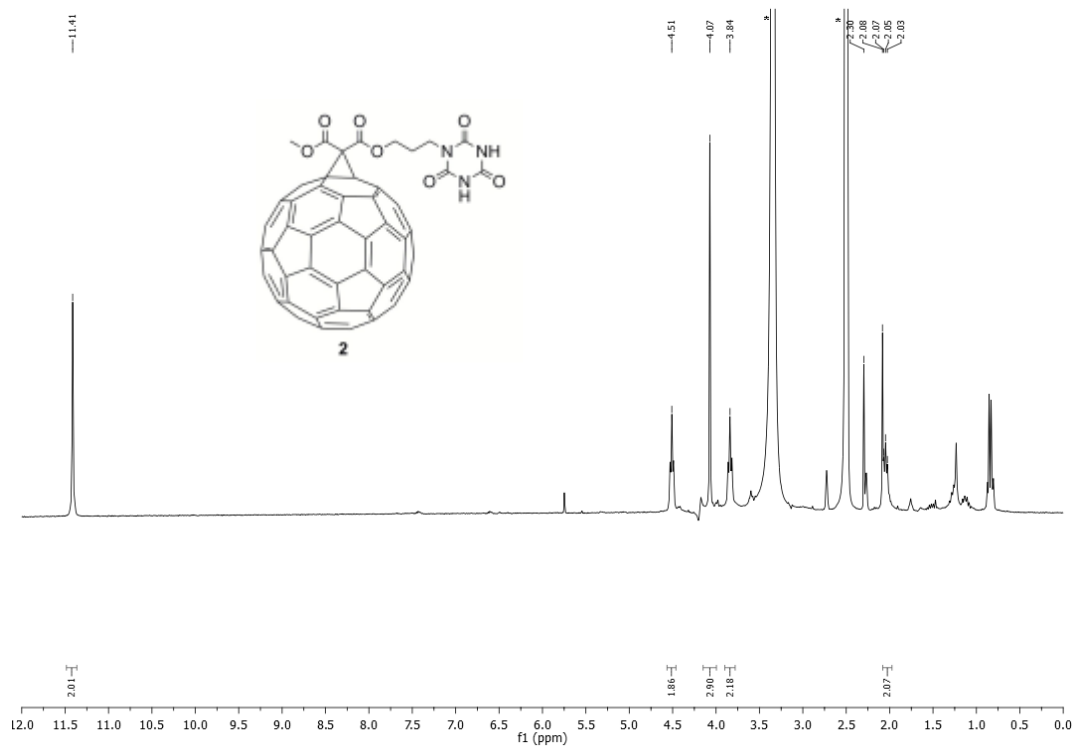
Φάσμα μάζας (MALDI-TOF) του φουλερενίου **11** με διθρανόλη ως υπόστρωμα.

C60-κυανουρικό guest 2.

DBU (7.1 mg, 0.0469 mmol) προστέθηκε σε μίγμα κυανουρικού οξέος (121 mg, 0.939 mmol) σε ξηρό DMF (15 mL) και το μίγμα αναδεύτηκε στους 50 °C για 15 min. Κατόπιν το φουλερένιο **11** (45 mg, 0.0469 mmol) διαλύθηκε σε ξηρό DMF (15 mL) και προστέθηκε στάγδην, κατόπιν η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση στους 50 °C για 6h, υπό ατμόσφαιρα N₂. Η αντίδραση παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (οξικός αιθυλεστέρας/τολουόλιο 4/6). Τελικά, προστίθεται νερό και το μίγμα εκχυλίζεται με CH₂Cl₂. Η οργανική φάση ξηραίνεται με Na₂SO₄, φιλτράρεται, και συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού. Το στερεό που προκύπτει χρωματογραφείται (silica gel, οξικός αιθυλεστέρας/τολουόλιο 4/6) και προκύπτει το φουλερένιο guest-**2**. (8 mg, 28%).

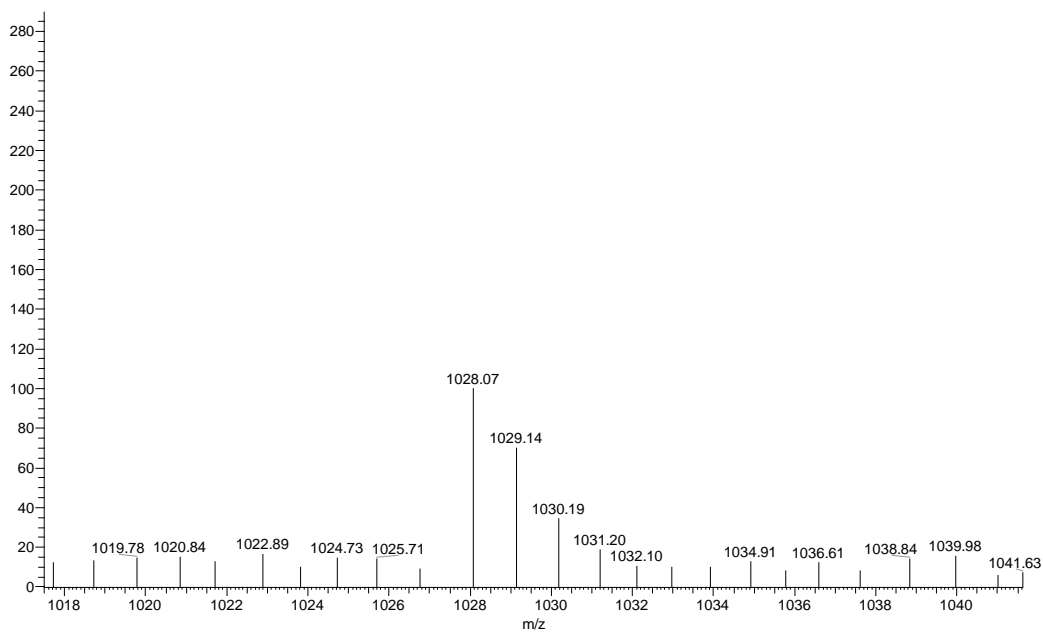
¹H NMR (300 MHz, ppm) d₆-DMSO: 11.41 (2H), 4.51 (t, *J*= 6.4 Hz, 2H), 4.07 (s, 3H), 3.84 (t, *J*= 6.4 Hz, 2H), 2.04 (m, 2H); ATR-IR (cm⁻¹): 3648, 2956-2848, 1750, 1702, 1458, 1425, 1226. MS (ESI): [M+Na]⁺=1028.

Φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίου σε μοριακή αρχιτεκτονική που περιλαμβάνει συμμετρικό υποδοχέα τύπου *Hamilton* με πυρήνα ολιγοφαινολοβινυλενίου και δυο προσδεμένα κυανουρικά παράγωγα του φουλερενίου C₆₀.



Φάσμα ¹H NMR του guest φουλερενίου **2** (DMSO-d₆).

gp292 #1 RT: 0.00 AV: 1 NL: 3.15E1
T: PTMS + c ESI sid=50.00 Full ms [300.00-1200.00]



Φάσμα μάζας ESI του guest φουλερενίου **2** (DMSO-d₆).

Προσδιορισμός της σταθεράς σύζευξης του υβριδικού υλικού **3** με φασματοσκοπία ¹H NMR

Διάλυμα της ένωσης **2** σε CDCl₃ (4.56 μM) προστέθηκε σε δόσεις των 50 μL σε διάλυμα CDCl₃ της ένωσης **1** (0.5 mL, 1.14 μM). Η σταθερά σύζευξης υπολογίζεται από την μετατόπιση των πρωτονίων NH₁, NH₂ της ένωσης **1** κατά την προσθήκη του φουλερενίου **2** εφαρμόζοντας την εξίσωση Hill.

Προσδιορισμός της σταθεράς σύζευξης του υβριδικού υλικού **3** από το φάσμα απορρόφησης

Διάλυμα THF του φουλερενίου **2** (40 μM) προστέθηκε σε δόσεις των 25 μL σε διάλυμα THF της ένωσης **1** (2 mL, 2 μM) και παρατηρήθηκαν οι αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης (λ_{\max} = 465 nm). Η σταθερά σύζευξης υπολογίστηκε από την μείωση της απορρόφησης στα 465 nm εφαρμόζοντας την εξίσωση του Hill.

Προσδιορισμός της σταθεράς σύζευξης του υβριδικού υλικού **3** από το φάσμα εκπομπής φθορισμού

Διάλυμα THF του φουλερενίου **2** (40 μM) προστέθηκε σε δόσεις των 25 μL σε διάλυμα THF της ένωσης **1** (2 mL, 2 μM) και παρατηρήθηκαν οι αλλαγές στο φάσμα εκπομπής φθορισμού (λ_{\max} = 540 nm) κατόπιν διέγερσης με πηγή 440 nm μετά από την προσθήκη κάθε δόσης. Η σταθερά σύζευξης υπολογίστηκε από την απόσβεση του φθορισμού στα 570 nm εφαρμόζοντας την εξίσωση του Hill.

Τιτλοδότηση της host-ένωσης **1** με C₆₀.

Διάλυμα τολουλίου που περιέχει (40 μM) προστέθηκε σε δόσεις των 20 μL σε διάλυμα τολουολίου της ένωσης **1** (2 mL, 2 μM)

Βιβλιογραφία

- (1) Lehn, J. M. in *Supramolecular Chemistry*; VCH Press: New York, **1995**.
- (2) Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser M.; Amstutz, A. *Science* **1997**, 276, 384.
- (3) Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii N.; Aida, T. *Science* **2004**, 304, 1481.
- (4) Guldiand, D. M.; Sgobba, V. *Chem. Comm.* **2011**, 47, 606.
- (5) Hasobe, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 15975.
- (6) Umeyama, Y.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3195.
- (7) D' Souza, F.; Ito, O. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 86.
- (8) Perez, E. M.; Martin, N. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1512.
- (9) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; D'Souza F.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9801.
- (10) Sanchez, L.; Sierra, M.; Martin, N.; Myles, A. J.; Dale, T. J.; Rebek, J.; Seitz W.; Guldi, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4637.
- (11) Sessler, J. L.; Wang B.; Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10418.
- (12) de Rege, P.; Williams, S.; Therien, M. *Science* **1995**, 269, 1409.
- (13) Chang, S. K.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1318.
- (14) Gnichwitz, J.-F.; Wielopolski, M.; Hartnagel, K.; Hartnagel, U.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8491.
- (15) Tecilla, P.; Dixon, R. P.; Slobodkin, G.; Alavi, D. S.; Waldeck, D. H.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9408.
- (16) Kiner, S.; Sekita, M.; Guldi, D. M. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1482.
- (17) McClenaghan, N. D.; Grote, Z.; Darriet, K.; Zimine, M.; Williams, R. N.; De Cola, L.; Bassani, D. *Org. Lett.* **2005**, 7, 807.
- (18) Wessendorf, F.; Gnichwitz, J.-F.; Sarova, G.; Hager, K.; Hartnagel, U.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16057.
- (19) Maurer, K.; Grimm, B.; Wessendorf, F.; Hartnagel, U.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *Eur. J. Org.* **2010**, 5010.
- (20) Wessendorf, F.; Grimm, B.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10786.

- (21) Grimm, B.; Schornbaum, J.; Jasch, H.; Trukhina, O.; Wessendorf, F.; Hirsch, A.; Torres T.; Guldi, D. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 15565.
- (22) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Krasnikov, V.; Tsamouras, D.; Hadziioannou, G.; Gomez-Escalonilla, M. J.; Langa, F.; Eckert, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2077.
- (23) A.Beckers, E. H.; van Hal, P. A.; Schenning, P. H. J.; El-ghayoury, A.; Peeters, E.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C.; Meijer, E. W.; Janssen, R. A. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2054.
- (24) Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5340.
- (25) Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martin, N.; Ramey, J.; Guldi, D. M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4819.
- (26) Figueira-Duarte, T. M.; Gegout, A.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, *109*.
- (27) Figueira-Duarte, T. M.; Rio, Y.; Listorti, A.; Delavaux-Nicot, B.; Holler, M.; Marchioni, F.; Ceroni, P.; Armaroli, N.; Nierengarten, J.-F. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 54.
- (28) Gegout, A.; Nierengarten, J.-F.; Delavaux-Nicot, B.; Guhayon, C.; Saquet, A.; Listorti, A.; Belbakra, A.; Chiorboli, C.; Armaroli, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8825.
- (29) Stangel, C.; Schubert, C.; Kuhri, S.; Rotas, G.; Margraf, J. T.; Regulska, E.; Clark, T.; Torres, T.; Tagmatarchis, N.; Coutsolelos, A. G.; Guldi, D. M. *Nanoscale* **2015**, *7*, 2597.
- (30) Chen, Z.-K.; Meng, H.; Lai, Y. -H.; Huang, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4351.
- (31) Dirksen, A.; Hahn, U.; Schwanke, F.; Nieger, M.; Reek, J. N. H.; Vögtle, F.; De Cola, L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2036.
- (32) Guldi, D. M.; Kamat, P. V. in *Fullerenes*; Eds. Kadish, K. M.; Ruoff, R. S. Wiley, New York, **2000**, Chapter 5, p. 225.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Εισαγωγή

Οι νανοδομές του άνθρακα, όπως τα νανοκέρατα άνθρακα (Carbon Nanohorns/CNHs), οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes/CNTs) και το γραφένιο, έχουν την τάση να συγκροτούν συσσωματώματα τα οποία δεν επιτρέπουν την πλήρη αξιοποίηση των ιδιοτήτων που εμφανίζουν τα μεμονωμένα συστατικά τους. Για παράδειγμα οι μεμονωμένοι (individualized) νανοσωλήνες μονού γραφίτικού τοιχώματος (Single Walled Carbon Nanotubes/SWNTs) εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα που εμφανίζεται από την χαρακτηριστική εκπομπή φθορισμού κατόπιν της φωτοδιέγερσής τους,¹ ενώ το συσσωματωμένο υλικό δεν εμφανίζει τέτοια ιδιότητα. Όμοια συμπεριφορά μπορεί να παρατηρηθεί στο γραφένιο (1-10 φύλλων) όπου η διέγερσή του με παλμική (στην τάξη του φεμπτο-δευτερολέπτου) ακτινοβολία επίσης εμφανίζει χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής, σε αντίθεση με το συσσωματωμένο γραφίτη.² Παρατηρούμε δηλαδή ότι τα υλικά αυτά εμφανίζουν ηλεκτρονικές ιδιότητες ανάλογα με το αν είναι συσσωματωμένα ή μεμονωμένα. Σημαντικό ρόλο στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοδομών που βρίσκονται σε μορφή μεμονωμένων σωματιδίων παίζουν και οι πιθανές χημικές ή δομικές διαταραχές του sp^2 πλέγματός τους, καθώς η καταστροφή του πλέγματος μειώνει την αγωγιμότητά τους και την μηχανική αντοχή τους.³ Οι διαταραχές αυτές, που συνήθως είναι η μετατροπή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα από sp^2 σε sp^3 λόγω οξειδωσης⁴ ή μηχανικής κατάρρευσης του πλέγματος³, οφείλονται στην μέθοδο που ακολουθείται για την αποσυσσωμάτωση (CNTs, CNHs) ή αποφλοιώσή τους (γραφένιο). Επιπλέον ρόλο παίζει και η εισαγωγή ετεροατόμων στο πλέγμα (όπως N, S κλπ) λόγω της χρήσης διάφορων διαλυτών και αντιδραστηρίων κατά τις διεργασίες αυτές, οπότε η παραγωγή μεμονωμένων (individualized) νανοδομών με υψηλή χημική καθαρότητα και αδιατάραχτο sp^2 πλέγμα παραμένει μια πρόκληση για την εφαρμογή των υλικών αυτών στη νανοηλεκτρονική και την βιολογία.

Ιδανικά, τα CNHs αποτελούνται από ένα φύλλο γραφενίου που τυλίγεται για να σχηματίσει έναν μακρύ κώνο. Ο κώνος των CNHs αποτελείται από άνθρακα (5μελείς και 6μελείς δακτυλίους), όπου τα άτομα έχουν sp^2 υβριδισμό, και σχηματίζει σωματίδια με μήκος 20-50nm και 2-5nm πλάτος. Κατά την παραγωγή τους, τα CNHs σχηματίζουν τρισδιάστατες υπερδομές-συσσωματώματα με σφαιρικό σχήμα, γνωστές ως «το λουλούδι της ντάλιας» (Dhalia flower).⁵ Η ύπαρξη 5μελών δακτυλίων στην

άκρη του κώνου προσφέρει τη δυνατότητα για σειρά αντιδράσεων λόγω της τοπικής τάσης που αναπτύσσουν οι δεσμοί C-C.⁵ Πλέον της δραστηριότητας στις περιοχές αυτές, τα CNHs εμφανίζουν γενικώς αυξημένη δραστηριότητα (σε σχέση με το γραφένιο) λόγω τάσης των δεσμών C=C κατά μήκος όλης της δομής τους.⁶ Τα CNHs εμφανίζουν ένα βασικό πλεονέκτημα έναντι των νανοσωλήνων (CNTs) και αυτό είναι η απουσία μεταλλικών προσμίξεων καθώς κατά την σύνθεσή τους χρησιμοποιούνται μονάχα στόχοι γραφίτη και ακτινοβολία, σε αντίθεση με τα CNTs που συντίθεται παρουσία μεταλλικών καταλυτών και απαιτείται κατόπιν κατεργασία με ισχυρά οξέα για να διαλυτοποιηθούν τα μεταλλικά νανοσωματίδια και να καθαριστεί πλήρως το υλικό, που συνήθως διαταράσσουν το sp^2 πλέγμα. Μέχρι σήμερα δεν έχουν παραχθεί αποσυσσωματωμένα CNHs σε μεγάλη κλίμακα και είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν μέθοδοι παραγωγής μεμονωμένων CNHs προκειμένου να επιτραπεί η ευρεία πρόσβαση σε βιολογικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές.

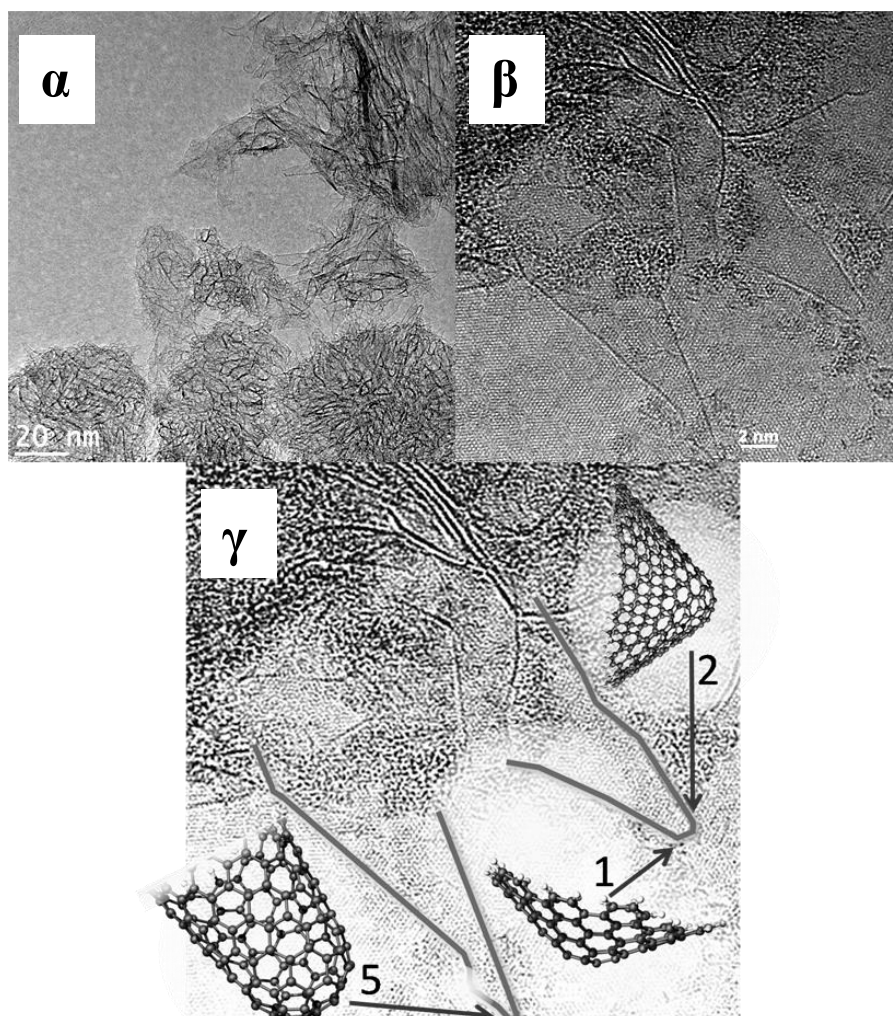
Οι πρώτες προσπάθειες αποσυσσωμάτωσης των CNHs πραγματοποιήθηκαν με διασπορά τους σε δευτεριωμένο δωδεκυλο-σουλφονικό νάτριο και υπερφυγοκέντρωση και προέκυψαν μικρότερα συσσωματώματα.⁷ Αργότερα επιχειρήθηκε η υπερφυγοκέντρωση διασποράς οξειδωμένων CNHs σε χολικό νάτριο διαμέσου πήγματος σουκρόζης με τη μέθοδο του διαχωρισμού με βάση την πυκνότητα (density gradient centrifugation).⁸ Απομονώθηκαν τελικώς μεμονωμένα οξειδωμένα CNHs αλλά η απόδοση ήταν πάρα πολύ χαμηλή και αδύνατη η εφαρμογή της για την παραγωγή ικανών ποσοτήτων για την σύνθεση λειτουργικών υλικών.⁸ Πρόσφατα αναπτύχθηκε μια μέθοδος που αποδίδει μεμονωμένα CNHs κατόπιν αναγωγικής κατεργασίας διασποράς συσσωματωμένων CNHs με ναφθαλενίδιο του καλίου υπό αδρανή ατμόσφαιρα.⁹ Η μέθοδος αυτή απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και ειδικές συνθήκες για να προστατευθεί από την ατμοσφαιρική υγρασία, και αυτά τα μειονεκτήματα οδήγησαν στην μελέτη νέων ηπιότερων και ευκολότερων μεθόδων για την αποσυσσωμάτωση των CNHs. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο πως σε όλες τις περιπτώσεις προκύπτουν CNHs με τροποποιημένο το γραφιτικό πλέγμα και με προσμίξεις άμορφου άνθρακα.

Είναι γνωστό πως οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο και το φουλερένιο C_{60} συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις Brønsted κατά την κατεργασία τους με ισχυρά Brønsted οξέα (πρωτονιώνεται το sp^2 πλέγμα τους), όπως υπεροξέα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα υπεροξέα (superacids) είναι ισχυρότερα από το 100%θειικό οξύ και δρουν ως ισχυροί δότες H^+ θα μπορούσαν να πρωτονιώσουν το

γραφιτικό πλέγμα (βάση Brönsted) των νανοδομών αυτών.¹⁰ Πράγματι, έχει απομονωθεί το καρβοκατιόν HC_{60}^+ κατόπιν κατεργασίας με συνθετικό υπεροξείδιο.¹⁰ Η υψηλή συμμετρία του φουλερενίου ευνοεί τον απεντοπισμό του θετικού φορτίου, σταθεροποιεί το καρβοκατιόν και κατέστησε δυνατή την απομόνωσή του σε στερεά φάση. Σε αντίστοιχη περίπτωση νανοσωλήνες άνθρακα αναμιγμένοι με εμπορικά υπεροξέα (oleum, ClSO_3H κλπ) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και βρέθηκε πως αναπτύσσεται θετικό φορτίο στον σκελετό των CNTs, που αποδίδεται στην δράση των ιδιαίτερος ηλεκτρόφιλων H^+ των υπεροξέων.¹¹

Οι παραπάνω μελέτες μας ώθησαν στην ανάπτυξη μιας αντίστοιχης μεθόδου για τα CNHs. Η μέθοδος προσθήκης φορτίου στις νανοδομές που συζητήθηκαν, βρέθηκε πως είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία, καθώς αν προστεθεί νερό στο σύστημα επιστρέφουμε στο αρχικό υλικό χωρίς να έχει πραγματοποιηθεί οξείδωση ή οποιαδήποτε άλλη διαταραχή στο sp^2 πλέγμα. Επίσης μια τέτοια μέθοδος, θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, χωρίς ιδιαίτερο εξοπλισμό. Όπως θα παρουσιαστεί στην συνέχεια η κατεργασία των CNHs με χλωροσουλφονικό οξύ ωθεί την αποσυσσωμάτωση των CNHs χωρίς την καταστροφή του γραφιτικού πλέγματος. Η διεργασία αποσυσσωμάτωσης εκκινεί με την αλληλεπίδραση του sp^2 πλέγματος των CNHs με τα ισχυρά ηλεκτρόφιλα H^+ του υπεροξέος δημιουργώντας φορτίο στην επιφάνειά τους με τρόπο όμοιο με αυτόν που έχει περιγραφεί για το C_{60} και τα SWNTs. Τα φορτισμένα CNHs εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα σε αιωρήματα με το υπεροξύ και παρέμειναν σταθερά, χωρίς κατακρήμνιση των μεμονωμένων CNHs, ακόμα και για ένα χρόνο με συγκέντρωση 2mg/mL που αποτελεί πολύ μεγάλη συγκέντρωση για αιώρημα νανοδομής άνθρακα. Το νέο υλικό μελετήθηκε με φασματοσκοπία Raman, μικροσκοπία HR-TEM, υπεριώδη φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy/ UPS), δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου, θεωρητικούς υπολογισμούς (θεωρία DFT) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Προέκυψαν σημαντικές πληροφορίες για τη φύση, τη χημεία και τις ιδιότητες των μεμονωμένων νανοκεράτων (*in*-CNHs), όπως και η δυνατότητα παραγωγής τους σε μεγάλη κλίμακα ($>1\text{g}$).

Συζήτηση-Αποτελέσματα

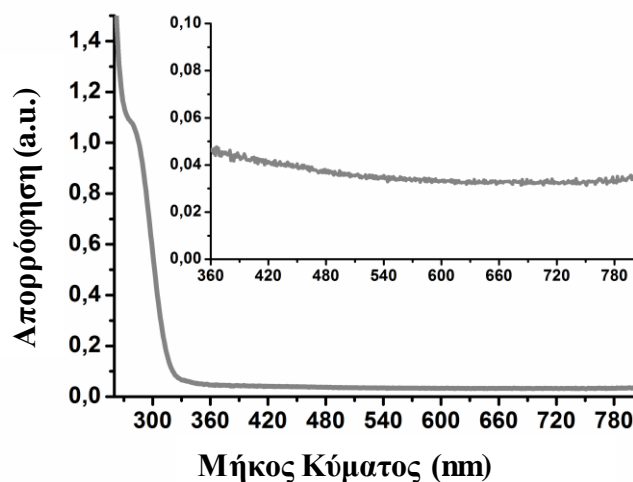


Εικόνα 1. Αντιπροσωπευτικές εικόνες HR-TEM των α) αρχικών νανοκεράτων (*pr*-CNHs) και των β) μεμονωμένων νανοκεράτων (*in*-CNHs). γ) Αναπαράσταση των μεμονωμένων νανοκεράτων της εικόνας β) που δείχνει τον αριθμό των 5μελών δακτυλίων στα υποδεικνυόμενα σημεία.

Η διεργασία της αποσυσσωμάτωσης πραγματοποιήθηκε με ανάμιξη των νανοκεράτων με χλωροσουλφονικό οξύ και επίδραση ήπιων υπερήχων για να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Όμοια με το C₆₀ και τους SWNTs παράγονται φορτία στην επιφάνεια των CNHs και αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις μεταξύ των νανοκεράτων της συσσωματωμένης δομής προκαλώντας αποδιάταξη της σφαιρικής υπερδομής προς μεμονωμένα φορτισμένα νανοκέρατα άνθρακα (*chr*-CNHs) χωρίς να προκαλείται οξείδωση ή κατάρρευση του γραφιτικού τους πλέγματος. Το τελικό

υλικό απομονώνεται κατόπιν υδρόλυσης του υπεροξείδου και προκύπτουν τα μεμονωμένα CNHs (*in*-CNHs) σε μορφή σκόνης.

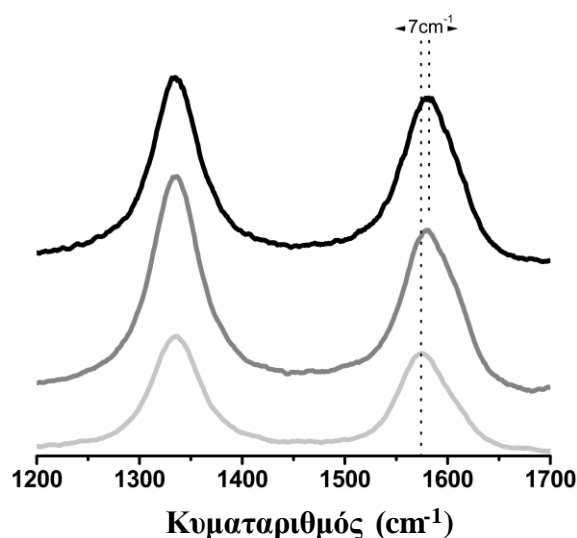
Στην Εικόνα 1 βλέπουμε τις εικόνες μικροσκοπίας HR-TEM των αρχικών νανοκεράτων άνθρακα (*pr*-CNHs) που εμφανίζουν την δομή της ντάλιας και η οποία δεν υφίσταται στα μεμονωμένα νανοκέρτατα (*in*-CNHs). Οι εικόνες ελήφθησαν κατόπιν διασποράς των νανοκεράτων σε μεθανόλη και τοποθέτηση σταγόνας αυτών σε μονοστιβαδικό υπόστρωμα νιτριδίου του βορίου (BN). Το συγκεκριμένο υπόστρωμα προσφέρει πιο ευκρινή αποτύπωση των συγκεκριμένων νανοδομών άνθρακα και βοηθά στη μελέτη χαρακτηριστικών όπως ο αριθμός των 5μελών δακτυλίων στην μύτη των κώνων των *in*-CNHs. Είναι, επίσης, σαφές πως η αποσυσσωμάτωση των νανοκεράτων άνθρακα παράγει *in*-CNHs με διάμετρο 2-5nm και μήκος 20-40nm, δηλαδή δεν έχουμε κατάρρευση του γραφιτικού πλέγματος κατά την διεργασία και το μήκος μειώνεται περίπου στο μισό της συσσωματωμένης σφαιρικής δομής του αρχικού υλικού, εύρημα απολύτως λογικό. Το μέγεθος των *in*-CNHs, που μέσω της μικροσκοπίας αφορά την στερεά φάση, βρέθηκε ίδιο και στην υγρή φάση, σε αιωρήματα του υλικού μέσω μελέτης δυναμικής σκέδασης φωτός (Dynamic Light Scattering/DLS), στοιχείο που δείχνει ότι τα *in*-CNHs δεν εμφανίζουν τάση επανασυσσωμάτωσης.



Εικόνα 2. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis των αιωρημάτων υπεροξείδου των φορτισμένων μεμονωμένων CNHs (*chr*-CNHs).

Η φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis των αιωρημάτων υπεροξείδου των φορτισμένων μεμονωμένων CNHs (*chr*-CNHs) δεν εμφανίζει κάποια χαρακτηριστική απορρόφηση που να οφείλεται στην δημιουργία φορτισμένων

σωματιδίων σε αντίθεση με ότι έχει παρατηρηθεί στο C₆₀ και τα SWNTs στην περιοχή του εγγύς υπερόθρου μεταξύ των 800-1000nm.^{1,10} Αυτό συμβαίνει διότι τα CNHs δεν εμφανίζουν υψηλή συμμετρία και η ανάπτυξη φορτίων στο πλέγμα τους δεν είναι τόσο απεντοπισμένη ώστε να δημιουργούνται σταθερά ενδιάμεσα που να παράγουν νέες ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Παρατηρούμε μόνο την απορρόφηση στα 280nm που οφείλεται στην απορρόφηση του sp² πλέγματος.

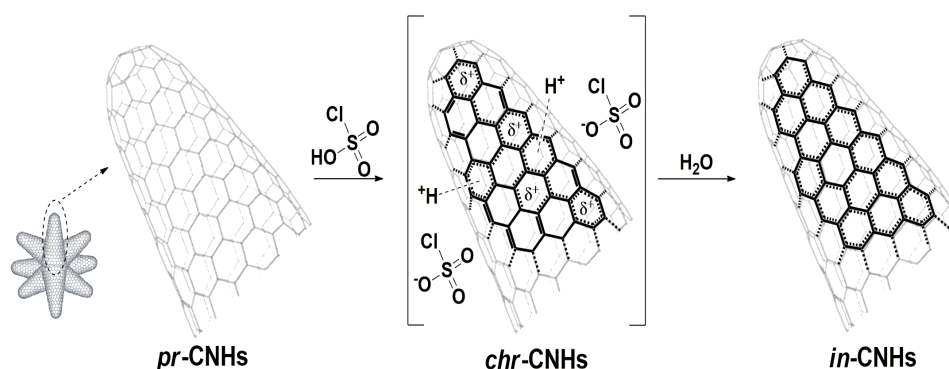


Εικόνα 3. Φάσμα Raman των *pr*-CNHs (γκρι), του αιωρήματος των *chr*-CNHs στο υπεροξύ (σκούρο γκρι) και των *in*-CNHs (μαύρο χρώμα). Τα φάσματα ελήφθησαν με laser 514 nm.

Σημαντικές αλλαγές ωστόσο παρατηρούνται στα φάσματα Raman των *pr*-CNHs, του αιωρήματος των *chr*-CNHs στο υπεροξύ και των τελικών απομονωμένων νανοκεράτων (*in*-CNHs). (Εικόνα 3) Το φάσμα Raman των *pr*-CNHs εμφανίζει χαρακτηριστικές δονήσεις που αντιστοιχούν στην G ταινία στους 1574 cm⁻¹, που αντιστοιχεί στη δόνηση του sp² πλέγματος και στην D ταινία στους 1335 cm⁻¹, που αντιστοιχεί στις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος (sp³ άνθρακες). Ο λόγος της έντασης των ταινιών D/G στα γραφιτικά υλικά είναι ένα διαγνωστικό εργαλείο για την παρακολούθηση των αλλαγών της δομής του γραφιτικού πλέγματος κατά την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης ή διεργασίας. Στην περίπτωση των *in*-CNHs ο λόγος της έντασης των ταινιών D/G βρέθηκε ίδιος με τον αντίστοιχο των *pr*-CNHs υποδηλώνοντας ότι η διαδικασία αποσυσσωμάτωσης είναι μη καταστρεπτική για το γραφιτικό πλέγμα.¹² Το εύρημα αυτό είναι σε ευθεία συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις μελέτες στο C₆₀ και τους SWNTs, όπου η παραγωγή φορτίων στην επιφάνεια του sp² πλέγματος κατά την κατεργασία με τα υπεροξεία δεν επιφέρει

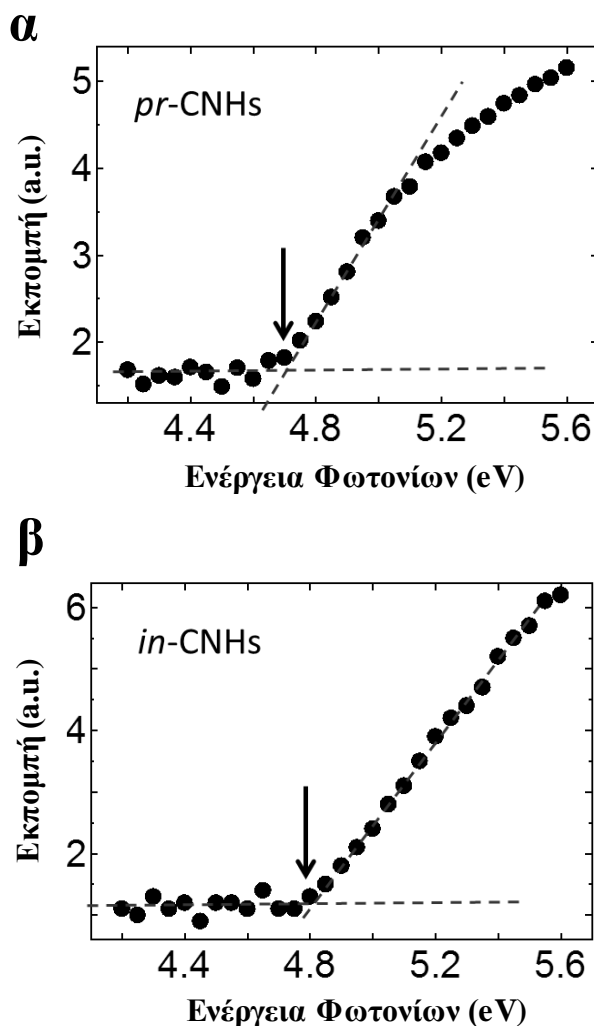
οξειδωση των πλεγμάτων αλλά αποτελεί αντιστρεπτή -μη καταστρεπτική- διαδικασία φόρτισης-αποφόρτισης των νανοδομών.^{10,12}

Η θέση της G ταινίας και η πιθανή μετατόπισή της αποτελεί ισχυρό διαγνωστικό εργαλείο για την μελέτη φαινομένων μεταφοράς φορτίου από και προς το γραφιτικό πλέγμα. Αναμένουμε πως τα αιωρήματα των *chr*-CNHs θα προκαλούν έλλειψη ηλεκτρονίων στο γραφιτικό πλέγμα ή αλλιώς μια μεταφορά ηλεκτρονίων προς τα H⁺ του υπεροξέος. Πράγματι η G ταινία των *chr*-CNHs εμφανίζει μετατόπιση προς τα δεξιά κατά 7cm⁻¹, συμπεριφορά που έχει βρεθεί πως συνδέεται με μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων από το sp² πλέγμα (p-doping) προς ένα δέκτη ηλεκτρονίων.¹³ Παρατηρούμε, ακόμα, πως μεταβάλλεται ο λόγος D/G (αυξάνεται κατά ~30%) στα *chr*-CNHs, και συμβαίνει διότι η παρουσία του υπεροξέος ωθεί μια εκτεταμένη μεταφορά ηλεκτρονίων προς τα ηλεκτρόφιλα H⁺ οδηγώντας σε αλλοίωση του sp² πλέγματος, ώστε να λαμβάνει μερικώς χαρακτήρα sp³ ενισχύοντας την ένταση της D ταινίας. Στο φάσμα των *in*-CNHs ο λόγος D/G όπως είδαμε είναι ίδιος και πιστοποιεί την αντιστρεψιμότητα της διεργασίας φόρτισης-αποφόρτισης του πλέγματος. Ωστόσο η μετατόπιση της G ταινίας είναι όμοια, κατά 7cm⁻¹ προς υψηλότερους κυματαριθμούς, δείχνοντας πως στο τελικό προϊόν διατηρείται κάποιος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου ή αλλιώς έλλειμμα ηλεκτρονίων σε σχέση με τα αρχικά συσσωματωμένα νανοκέρατα άνθρακα. Όπως θα εξηγηθεί και παρακάτω, η παρατηρούμενη μετατόπιση πιθανότατα συνδέεται με την προσρόφηση σουλφονικών ανιόντων στο φορτισμένο πλέγμα. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές μπορούμε να αναπαραστήσουμε τον μηχανισμό της αποσυσσωμάτωσης όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Η ανάπτυξη θετικών φορτίων στον sp² σκελετό των *pr*-CNHs κατά την κατεργασία με το χλωροσουλφονικό οξύ προκαλεί ηλεκτροστατική απόθεση των νανοκεράτων άνθρακα της υπερδομής και αποσυσσωμάτωση (*chr*-CNHs) παράγοντας τα *in*-CNHs.

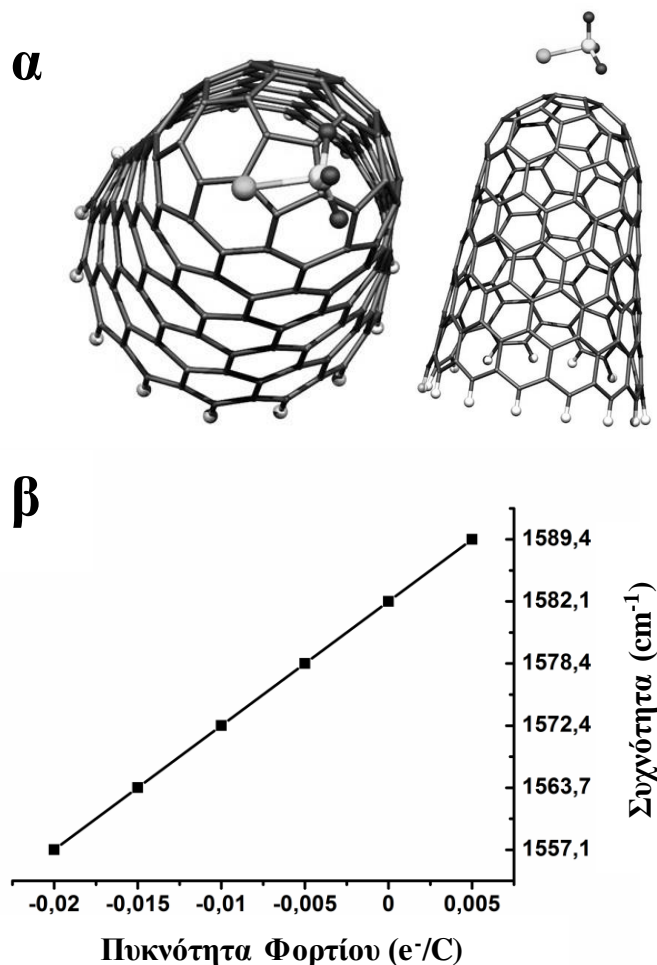
Το έλλειμμα των *in*-CNHs σε ηλεκτρόνια επιβεβαιώθηκε από την φασματοσκοπία UPS, συγκρίνοντας τα δυναμικά ιονισμού, την ενέργεια δηλαδή μεταξύ της υψηλότερης ηλεκτρονικά κατειλημμένης στιβάδας και του άπειρου (κενού). Στην Εικόνα 4, βλέπουμε πως τα *pr*-CNHs εμφανίζουν ενέργεια ιονισμού στα 4.7eV και τα *in*-CNHs ελάχιστα υψηλότερη ενέργεια (4.8eV), εύρημα που συνδέεται ευθέως με φαινόμενο μεταφοράς φορτίου από το γραφιτικό πλέγμα προς ένα δέκτη (σουλφονικά ανιόντα).



Εικόνα 4. Φάσμα εκπομπής φωτονίων υπεριώδους για τα α) *pr*-CNHs και β) *in*-CNHs. Τα βέλη υποδεικνύουν την ενέργεια της ενεργειακά υψηλότερης κατειλημμένης στιβάδας, που αντιστοιχεί στο δυναμικό ιονισμού.

Πραγματοποιήσαμε ακόμα θεωρητικές μελέτες όπου προσεγγίστηκαν οι αλληλεπιδράσεις του θετικά φορτισμένου πλέγματος των *in*-CNHs και των προσροφημένων χλωροσουλφονικών ανιόντων. Βρέθηκε πως τα ανιόντα προτιμούν τη διευθέτησή στην κορυφή των κώνων, στην περιοχή δηλαδή που εμφανίζονται

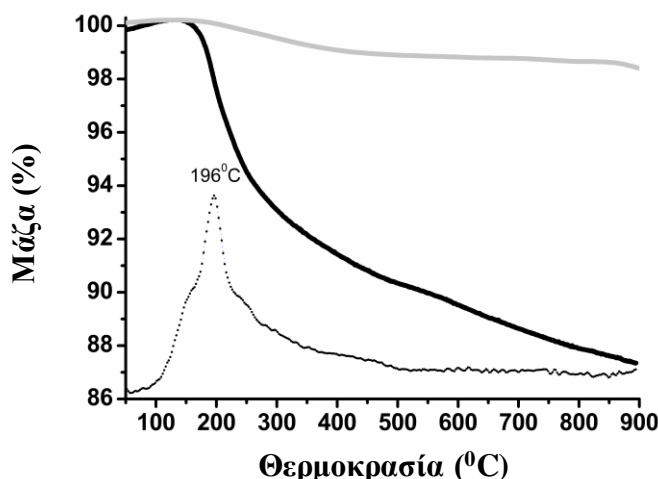
5μελείς δακτύλιοι, και προσανατολίζονται με τα άτομα οξυγόνου προς την επιφάνεια του πλέγματος και το άτομο χλωρίου στην αντίθετη κατεύθυνση (Εικόνα 5α). Υπολογίστηκε ότι το φορτίο που μεταφέρεται από τα *in*-CNHs προς τα χλωροσουλφονικά ανιόντα είναι $0.77e^-$. Με τη βοήθεια των πειραματικών δεδομένων από τη φασματοσκοπία Raman και την μετατόπιση της G ταινίας μπορούμε να υπολογίσουμε πόσα ανιόντα βρίσκονται στην επιφάνεια των *in*-CNHs. Στην Εικόνα 5β αναπαριστάται η μεταβολή της συχνότητας της G ταινίας σε συνάρτηση με το φορτίο. Τα *pr*-CNHs που εμφανίζουν ιδιότητες δέκτη ηλεκτρονίων (n-doping) με την G ταινία στα 1574cm^{-1} , χάνοντας φορτίο μεταβαίνουν στα *in*-CNHs, όπου η G ταινία κείται στους 1581cm^{-1} και εμφανίζεται έλλειμμα ηλεκτρονίων (p-doping). Η μετατόπιση των 7cm^{-1} αντιστοιχεί σε μεταφορά φορτίου $0.0055e^-/\text{άτομο C}$, οπότε λαμβάνοντας υπόψη ότι κάθε ανιόν αντιστοιχεί σε $0.77e^-$ προκύπτει πως για κάθε 140 άτομα C αντιστοιχεί ένα ανιόν.



Εικόνα 5. α) Θεωρητικά μοντέλα για τον προσανατολισμό των ClSO_3^- στην κορυφή των *in*-CNHs ($\text{C}_{153}\text{H}_{15}$) όπου βρίσκονται οι 5μελείς δακτύλιοι; Εικόνα από πάνω (αριστερά) και από το πλάι (δεξιά). Η απόσταση από κοντινότερο άτομο άνθρακα του πλέγματος είναι 2.44 \AA και 2.66 \AA (δυο άτομα-O), 2.96 \AA (Cl) και 3.27 \AA (S). β) Η μεταβολή της συχνότητας της G ταινίας σε συνάρτηση με την πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου. Η ιδανική συνάρτηση βρέθηκε $y = (1272.6x + 1583.4) \text{ cm}^{-1}$.

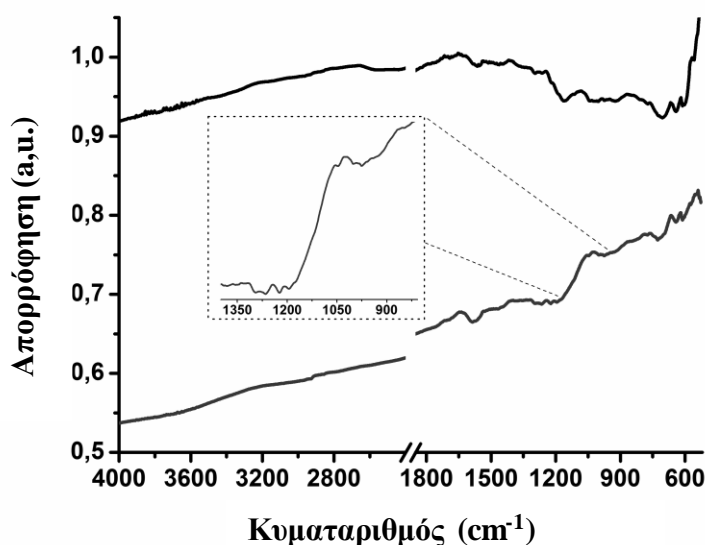
Η θερμική σταθερότητα των *in*-CNHs μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) σε ατμόσφαιρα αζώτου (Εικόνα 6). Αρχικά παρατηρούμε την εξαιρετική θερμική σταθερότητα των *pr*-CNHs έως τους 900°C , ενώ αντίθετα στα *in*-CNHs παρατηρούμε μια απώλεια βάρους 13% που οφείλεται στα ανιόντα που είναι προσροφημένα στην επιφάνειά τους. Τα υλικά που αποτελούνται από γραφένιο, νανοσωλήνες ή νανοκέρατα και έχουν υποστεί χημική τροποποίηση (ή αλλοίωση) εμφανίζουν απώλεια βάρους στην περιοχή $250\text{-}500^\circ\text{C}$ που οφείλεται στην θερμική αποδόμηση των προσμίξεων.¹⁵ Στην δική μας περίπτωση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6, η απώλεια βάρους εντοπίζεται στην περιοχή των 196°C , η οποία είναι κατά πολύ

χαμηλότερη. Αποδίδουμε την χαμηλή αυτή θερμοκρασία στην διεργασία αποικοδόμησης των προσροφημένων ανιόντων, λαμβάνοντας υπόψη πως πολυμερή που φέρουν ομοιοπολικά προσδεμένες σουλφονικές ομάδες αποικοδομούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 220°C. Οι σουλφονικές ομάδες είναι πιο σταθερές από τα χλωροσουλφονικά ανιόντα, οπότε είναι εύλογο η αποδόμηση των δευτέρων να συμβαίνει ευκολότερα, δηλαδή σε χαμηλότερη θερμοκρασία.



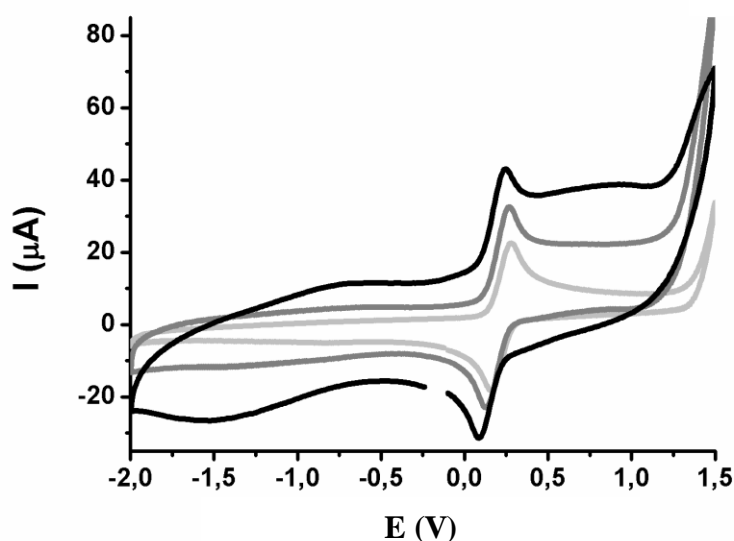
Εικόνα 6. TGA γραφήματα για τα *pr*-CNHs (γκρι) και *in*-CNHs (μαύρο) σε ατμόσφαιρα αζώτου. Η παράγωγος του βάρους ως προς την θερμοκρασία για το υλικό *in*-CNHs παρουσιάζεται με διακεκομμένη γραμμή.

Οι πληροφορίες από τα γραφήματα TGA που υποδεικνύουν προσροφημένα χλωροσουλφονικά ανιόντα στην επιφάνεια των *in*-CNHs επιβεβαιώνονται από την δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR-IR) (Εικόνα 7). Το φάσμα των νανοκεράτων άνθρακα χαρακτηρίζεται από συνεχή απορρόφηση και απουσία χαρακτηριστικών οξυγονούχων ομάδων (i.e. -C-O-C-, -COOH), υποδεικνύοντας ότι η μέθοδος που αναπτύξαμε δεν οξειδώνει το γραφίτικό πλέγμα. Με μια προσεκτική ματιά στο φάσμα των *in*-CNHs, διακρίνουμε την εμφάνιση δυο ασθενών ευρέων απορροφήσεων στους 1050 cm⁻¹ και 1250 cm⁻¹ που οφείλονται σε συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις των χλωροσουλφονικών ανιόντων¹⁷ που δείχνουν ότι πράγματι υπάρχει προσρόφησή τους στον ανθρακικό σκελετό των *in*-CNHs και ευθύνονται για το παρατηρούμενο φαινόμενο απώλειας ηλεκτρονίων από το sp² πλέγμα, όπως περιγράφηκε νωρίτερα.



Εικόνα 7. Δονητική φασματοσκοπία υπερόθρου για τα *pr*-CNHs (επάνω) και *in*-CNHs (κάτω).

Τέλος μελετήσαμε την αγωγιμότητα των νανοκεράτων που παρήγαμε με την βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας. Για την μελέτη αυτή χρησιμοποιήσαμε το ηλεκτροχημικό ζεύγος φεροκενίου/φεροκυανιδίου (Fc/Fc⁺). Η θέση οξείδωσης του φεροκενίου είναι αλλάζει ανάλογα την αγωγιμότητα του υλικού που εναποτίθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιούμε υαλώδη άνθρακα (Glassy Carbon Electrode) και καταγράφουμε την οξειδοαναγωγή του φεροκενίου. Κατόπιν επικαλύπτουμε την επιφάνεια με τα αρχικά ναοκέρτα και με το υλικό που απαρτίζεται από μεμονωμένα νανοκέρτα. Παρατηρούμε ότι στο υλικό *in*-CNHs η οξείδωση του φεροκενίου πραγματοποιείται σε χαμηλότερη τιμή δυναμικού, αυτό σημαίνει ότι το υλικό αυτό έχει καλύτερη αγωγιμότητα από τον υαλώδη άνθρακα και από τα αρχικά συσσωματωμένα νανοκέρτα (*pr*-CNHs). (Εικόνα 8) Η ενίσχυση της αγωγιμότητας των μεμονωμένων νανοκεράτων είναι ιδιαίτερως σημαντική και δεν έχει αναφερθεί κάτι αντίστοιχο στη βιβλιογραφία, δημιουργώντας έτσι ενδιαφέρον για μελλοντική διερεύνηση της συμπεριφοράς του σε διατάξεις μεταφοράς φορτίου.



Εικόνα 8. Καμπύλες CV για τον υαλώδη άνθρακα (γκρι), τα *pr*-CNHs (σκούρο γκρι) και *in*-CNHs (μαύρο). Οι καμπύλες καταγράφηκαν σε ηλεκτρολύτη 0.1M Bu₄PF₆ σε BzCN κορεσμένο με N₂, παρουσία φεροκενίου και ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s.

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, αναπτύξαμε μια εύκολη και απλή μέθοδο για την απομόνωση μεμονωμένων νανοκεράτων σε μεγάλη κλίμακα (>1g). Δείξαμε πως η κατεργασία σφαιρικών συσσωματωμάτων νανοκεράτων (τύπου «λουλούδι της ντάλιας») με χλωροσουλφονικό οξύ αποσυσσωματώνει την υπερδομή και παράγει μεμονωμένα νανοκέρατα με αδιατάραχτο το sp² πλέγμα τους, χωρίς δηλαδή να οξειδώνονται ή να λαμβάνουν χώρα άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις ή κατάρρευση του ανθρακικού πλέγματος. Περιγράψαμε τον αντιστρεπτό μηχανισμό φόρτισης-αποφόρτισης των τοιχωμάτων των νανοκεράτων υπό την επίδραση του υπεροξείδου και παρατηρήσαμε πως το τελικό υλικό εμφανίζει στα τοιχώματά του προσροφημένα χλωροσουλφονικά ανιόντα που προκαλούν έλλειμμα φορτίου (ηλεκτρονίων) στον ανθρακικό σκελετό και υπολογίσαμε πως ένα ανιόν εμφανίζεται κάθε 140 άτομα άνθρακα. Με θεωρητικούς υπολογισμούς, βρήκαμε ακόμα πως ευνοείται η αλληλεπίδραση των ανιόντων με την μύτη των νανοκεράτων όπου βρίσκονται οι 5μελείς δακτύλιοι. Τέλος με ηλεκτροχημικές μελέτες εντοπίσαμε αύξηση της αγωγιμότητας των μεμονωμένων νανοκεράτων σε σχέση με το αρχικό συσσωματωμένο υλικό. Πιστεύουμε ότι η παρούσα μελέτη ανοίγει το δρόμο για την

περαιτέρω διερεύνηση του ιδιαίτερου αυτού υλικού και η δυνατότητα παραγωγής του σε μεγάλη κλίμακα επιτρέπει την σύνθεση υλικών με βιολογικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Πειραματικό Μέρος

Παρασκευή των μεμονωμένων νανοκεράτων άνθρακα *in-CNHS*

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 100mL χλωροσουλφονικού οξέος και 200 mg συσσωματωμένα CNHs τύπου «λουλούδι της ντάλιας» (*pr-CNHS*) και το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Κατόπιν εξουδετερώνεται το υπεροξύ με άφθονο απεσταγμένο νερό. [Πρέπει να ληφθεί μεγάλη προσοχή κατά την πραγματοποίηση της υδρόλυσης του υπεροξείδου. Η αντίδραση είναι εξαιρετικά εξώθερμη και παράγεται αέριο HCl. Πρέπει να πραγματοποιείται σε καλά αεριζόμενο απαγωγό και το μίγμα να παραμένει κρύο.] Αφού υδρολυθεί το υπεροξύ, το προϊόν, δηλαδή τα μεμονωμένα νανοκέρατα άνθρακα (*in-CNHS*) φιλτράρονται υπό κενό με μεμβράνη PTFE (μέγεθος πόρων 0.1μm) και ξεπλένονται με άφθονο απεσταγμένο νερό, κατόπιν με μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο. Η πούδρα που λαμβάνεται ξηραίνεται υπό κενό (100 °C, 0.3 bar, 12 ώρες). Με τον ίδιο τρόπο μπορούν να παραχθούν *in-CNHS* σε κλίμακα >1g.

Βιβλιογραφία

- (1) O'Connell, M.; Bachilo, S.; Huffman, C.; Moore, V.; Strano, M.; Haroz, E.; Rialon, K.; Boul, P.; Noon, W.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R.; Weisman, R.; Smalley, R. *Science* **2002**, *593*, 593.
- (2) Newson, R.; Dean, J.; Schmidt, B.; van Driel, H. M. *Opt. Express* **2009**, *17*, 2326.
- (3) Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. *ACS Nano* **2011**, *1*, 24.
- (4) Skaltsas, T.; Ke, X.; Bittencourt, C.; Tagmatarchis, N. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23272.
- (5) Karousis, N.; Suarez-Martinez, I.; Ewels, C.; Tagmatarchis, N. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4850.
- (6) Park, S.; Srivastava, D.; Cho, K. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1273.
- (7) Zhang, M.; Yudasaka, M.; Miyawaki, J.; Fan, J.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22201.
- (8) Zhang, M.; Yamaguchi, T.; Iijima, S.; Yudasaka, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11184.
- (9) Voiry, D.; Pagona, G.; Canto, E.; Ortolani, L.; Morandi, V.; Noe, L.; Monthieux, M.; Tagmatarchis, N.; Penicaud, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5017.
- (10) a) Ramesh, S.; Ericson, L.; Davis, V.; Saini, R.; Kittrell, C.; Pasquali, M.; Billups, W.; Adams, W.; Hauge, R.; Smalley, R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8794; b) Reed, C.; Kim, K.; Bolskar, R.; Mueller, L. *Science* **2000**, *289*, 101.
- (11) Engtrakul, C.; Davis, M.; Gennett, T.; Dillon, A.; Jones, K.; Heben, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17548.
- (12) Bandow, S.; Rao, A.; Sumanasekera, G.; Eklund, P.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **2000**, *71*, 561.
- (13) Jaggi, N.; Dhall, S. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostr.* **2015**, *23*, 942.
- (14) a) Briddon, P. R.; Rayson, M. J.; *Phys. Stat. Solidi B: Basic Solid State Res.* **2011**, *248*, 1309; b) Rayson, M. J.; Briddon, P. R.; *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 205104.
- (15) a) Pagona, G.; Karousis, N.; Tagmatarchis, N. *Carbon* **2008**, *46*, 604–610; b) Rotas, G.; Sandanayaka, A. S. D.; Tagmatarchis, N.; Ichihashi, T.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4725.
- (16) Smith, D.; *J. Polymer Sci. Part C: Polymer Lett.* **1966**, *4*, 215.

(17) Ciruna, J.; Robinson, E. *Canad. J. Chem.* **1968**, *46*, 1715

Σύνοψη Συμπερασμάτων της Διδακτορικής Διατριβής

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή συντέθηκαν και μελετήθηκαν υβριδικά νανοϋλικά βασισμένα σε νανοδομές του άνθρακα όπως, το γραφένιο, το S-doped γραφένιο, το φουλερένιο C₆₀ και τα νανοκέρατα άνθρακα.

Στο **Κεφάλαιο 1**, τα υβριδικά υλικά **3T/eG** και **9T/eG** επέδειξαν καλή σταθερότητα σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες και εντοπίστηκε ο φωτοεπαγόμενος σχηματισμός της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων με χρόνο ζωής 71ps για το υβριδικό υλικό **3T/eG** και 7.5 ps για το υβριδικό υλικό **9T/eG** με σταθερές σχηματισμού (k_{CS}) $9.52 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ και $2.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα. Η ταχύτητα της μεταφοράς ηλεκτρονίου από τα ολιγοθειοφαινία **3T** και **9T** προς τα φύλλα του γραφενίου εξαρτάται από το μήκος της ετεροκυκλικής αρωματικής αλυσίδας και συγκεκριμένα στο υλικό **9T/eG** η κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων σχηματίζεται 30 φορές ταχύτερα υποδηλώνοντας ικανότερη σταθεροποίηση των παραγόμενων φορτίων κατά μήκος της αλυσίδας του **9T**, σε σχέση με το **3T** στο υβριδικό υλικό **3T/eG**. Η παρούσα μελέτη είναι η πρώτη ολοκληρωμένη καταγραφή των ιδιοτήτων ολιγοθειοφαινίων μικρής αλυσίδας σε αλληλεπίδραση με φύλλα γραφενίου.

Στο **Κεφάλαιο 2**, το υβριδικό υλικό **1/SGO** χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την ηλεκτροχημική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου (ORR). Παρατηρήθηκε πως η υπερμοριακή τροποποίηση του SGO (S-doped graphene) με το ολιγοθειοφαινίο-**1** προκαλεί θετική μετατόπιση του δυναμικού αναγωγής του οξυγόνου, η οποία οφείλεται στην ενεργοποίηση των καταλυτικών θέσεων του SGO λόγω της ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης του πλούσιου σε θειοφαινία οργανικού μορίου με τα φύλλα του SGO. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ενισχύουν την υπόθεση πως η ύπαρξη δακτυλίων θειοφαινίου σε υλικά βασισμένα στον άνθρακα που προορίζονται για την αντίδραση ORR βελτιώνουν την καταλυτική απόδοση και μπορούν να ανταγωνιστούν τους εμπορικούς καταλύτες που βασίζονται σε ακριβά ευγενή μέταλλα.

Στο **Κεφάλαιο 3**, αναπτύχθηκε μια εύκολη και εύχρηστη μέθοδος υβριδοποίησης φύλλων γραφενίου με ένα συμπολυμερές φλουορενίου-περυλενίου μέσω ομοιοπολικής πρόσδεσης. Το υβριδικό υλικό **PFPDI-γραφένιο** εξετάστηκε ως προς την καταλυτική μετατροπή της 4-νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη παρουσία και απουσία φωτός. Το υβριδικό υλικό καταλύει την αντίδραση παρουσία και απουσία φωτός και τα αποτελέσματα της μελέτης

δείχνουν πως η ομοιοπολική τροποποίηση φύλλων γραφενίου με φωτοενεργές οργανικές μονάδες που έχουν υψηλές τιμές μεταφοράς φορτίου μπορούν να μετέχουν αποτελεσματικά σε διεργασίες μεταφοράς φορτίου, διευρύνοντας το μέχρι σήμερα γνωστό πεδίο εφαρμογών τους.

Στο **Κεφάλαιο 4**, το υβριδικό υλικό $C_{60}/OPV/C_{60}$ συντέθηκε μέσω υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων τύπου host-guest, όπου το guest-μόριο είναι ένα παράγωγο του C_{60} που συμπλέκεται στο host-μόριο OPV-Hamilton με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου. Παρατηρήθηκε ταχύτατη μετάβαση στην κατάσταση των διαχωρισμένων φορτίων ($C_{60}/OPV^{+}/C_{60}^{-}$) με ρυθμό σχηματισμού $k_{CS} 4.1 \times 10^{11} s^{-1}$. Η σύνδεση των host-guest μονάδων στο υβριδικό υλικό με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική ως προς την δημιουργία της κατάστασης των διαχωρισμένων φορτίων και της μεταφοράς ηλεκτρονίου προς το φουλερένιο. Η παρούσα εργασία, μελετά για πρώτη φορά, την φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου σε αρχιτεκτονικές που βασίζονται στην αυτοοργάνωση ενός OPV-Hamilton παραγώγου και του C_{60} και τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν την σημασία τέτοιου τύπου υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων στις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου.

Τέλος, στο **Κεφάλαιο 5**, αναπτύχθηκε μια εύκολη και απλή μέθοδος αποσυσσωμάτωσης των CNHs και απομόνωσης μεμονωμένων νανοκεράτων άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα (>1g). Τα *in*-CNHs δεν φέρουν οξυγονούχες ή άλλες ομάδες στον σκελετό τους υποδεικνύοντας ότι η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι μη καταστρεπτική για το γραφικό πλέγμα των νανοκεράτων άνθρακα. Τα *in*-CNHs εμφανίζουν υψηλότερη αγωγιμότητα από τα αρχικά νανοκέρτα άνθρακα, ενώ ακόμα εντοπίστηκε ένα έλλειμμα ηλεκτρονίων το οποίο αντιστοιχεί σε απώλεια ενός ηλεκτρονίου/181 άτομα C σε σχέση με τα *pr*-CNHs.