



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ**

**ΨΑΡΟΥΔΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ**

**ΑΕΜ 1891**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:**

**ΚΡΕΣΤΟΥ ΑΘΗΝΑ**

**ΚΟΖΑΝΗ**

**2024**



**UNIVERSITY OF WESTERN MACEDONIA**  
**DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING**

THESIS

**SYNTHESIS OF ADVANCED MATERIALS FROM  
BIOMASS**

PSAROUDIS STEFANOS

AEM 1891

SUPERVISING PROFESSOR:

KRESTOU ATHINA

KOZANI

2024



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ**

**ΨΑΡΟΥΔΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ**

**ΑΕΜ 1891**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:**

**ΚΡΕΣΤΟΥ ΑΘΗΝΑ**

**ΚΟΖΑΝΗ**

**2024**

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά την σύνθεση προηγμένων υλικών από βιομάζα. Η βιομάζα κατατάσσεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και χωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες: τη φυτική και τη ζωική.

Τα προηγμένα υλικά έχουν ξεχωριστές και βελτιωμένες τεχνικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα κοινά υλικά. Για την σύνθεση των υλικών αυτών από βιομάζα, έχουν μελετηθεί διάφορες μέθοδοι, όπως η πυρόλυση, η υδροθερμική ανθρακοποίηση, η φυσική και χημική ενεργοποίηση, η ανθρακοποίηση με χρήση προτύπων, μικροκυμάτων, η ιοντοθερμική ενανθράκωση, η ενανθράκωση με τη βοήθεια laser κ.α., οι οποίες παρουσιάζονται στη παρούσα εργασία. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος σύνθεσης αλλά και το είδος της βιομάζας καθορίζουν τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Τα προηγμένα υλικά από βιομάζα που μελετώνται στην παρούσα εργασία βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές στην μηχανική, στην ιατρική και στο περιβάλλον.

Βέβαια, για κάθε τεχνολογικό και επιστημονικό επίτευγμα, θα πρέπει να λαμβάνουμε υπ' όψη τις επιπτώσεις που προκαλούνται στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Το ίδιο συμβαίνει και με τα προηγμένα υλικά.

Λέξεις κλειδιά: Βιομάζα, Υλικά, Νανοϋλικά, Σύνθεση, Προηγμένα, Πυρόλυση

## **Abstract**

This thesis is a literature review concerning the synthesis of advanced materials from biomass. Biomass is classified as a renewable energy source and is divided into two main categories: plant and animal.

Advanced materials have distinct and improved technical properties compared to common materials. For the synthesis of these materials from biomass, various methods such as pyrolysis, hydrothermal carbonization, physical and chemical activation, carbonization using templates, microwave, ionothermal carbonization, laser-assisted carbonization, etc. have been studied and are presented in this paper. It should be noted that the synthesis method and also the type of biomass determine the properties of the final products. The advanced biomass materials studied in this paper find important applications in engineering, medicine and environment.

Of course, for every technological and scientific achievement, we have to take into account the impact on humans and the environment. The same applies to advanced materials.

Keywords: Biomass, Materials, Nanomaterials, Synthesis, Advanced, Pyrolysis.

ΔΗΛΩΣΗ ΠΕΡΙ ΜΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ ΔΙΚΑΙΩΜΑΤΩΝ  
ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ

Δηλώνω ρητά ότι η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο:

“ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ”

καθώς και τα ηλεκτρονικά αρχεία και πηγαίοι κώδικες που αναπτύχθηκαν ή τροποποιήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας και αναφέρονται ρητώς μέσα στο κείμενο που συνοδεύουν και η οποία έχει εκπονηθεί στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, υπό την επίβλεψη της κα Κρέστου Αθηνάς, αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο, αρχεία ή / και πηγές άλλων συγγραφέων, αναφέρονται ευδιάκριτα στο κείμενο με την κατάλληλη παραπομπή και η σχετική αναφορά περιλαμβάνεται στο τμήμα των βιβλιογραφικών αναφορών με πλήρη περιγραφή. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και μόνο.

Copyright (C) Φοιτητής: Ψαρούδης Στέφανος, Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κρέστου Αθηνά, 2024, Κοζάνη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε τη χρονική περίοδο Νοέμβριο 2023 έως Οκτώβριο 2024. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην καθηγήτριά μου, αξιότιμη κ. Κρέστου Αθηνά για τη συμβολή και καθοδήγησή της στο τελευταίο στάδιο για την ολοκλήρωση των σπουδών μου. Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της επιτροπής για το χρόνο που μου αφιέρωσαν κατά την παρουσίαση της εργασίας μου. Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου που στάθηκε δίπλα μου αυτήν τη σημαντική περίοδο.

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	14
Κεφάλαιο 1. Βιομάζα.....	16
1.1 Φυτική βιομάζα.....	16
1.1.1 Κυτταρίνη.....	16
1.1.2 Ημικυτταρίνη.....	17
1.1.3 Λιγνίνη.....	17
1.2 Ζωική Βιομάζα.....	18
1.2.1 Χιτίνη.....	18
1.2.2 Χιτοζάνη.....	19
Κεφάλαιο 2. Προηγμένα υλικά.....	20
2.1 Υλικά μνήμης σχήματος.....	20
2.2 Πιεζοηλεκτρικά Υλικά.....	20
2.3 Έξυπνα ρευστά.....	20
2.4 Αυτοθεραπευόμενα υλικά.....	20
2.5 Νανοσωματίδια.....	21
2.5.1 Διαστάσεις νανοϋλικών.....	21
2.5.1.1 0-D Νανοϋλικά.....	21
2.5.1.2 1-D Νανοϋλικά.....	21
2.5.1.3 2-D Νανοϋλικά.....	21
2.5.1.4 3-D Νανοϋλικά.....	21
2.5.2 Μέθοδοι Top-Down.....	22
2.5.2.1 Μέθοδος θερμικής αποσύνθεσης.....	22
2.5.2.2 Μηχανική άλεση.....	22
2.5.2.3 Λιθογραφικές μέθοδοι.....	22
2.5.2.4 Αφαίρεση με λέιζερ.....	22
2.5.2.5 Βομβαρδισμός με ιόντα.....	23
2.5.3 Μέθοδοι Bottom-Up.....	23
2.5.3.1 Μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).....	23
2.5.3.2 Μέθοδος κολλώδους γέλης (sol-gel).....	23
2.5.3.3 Περιτροφική (spinning SDR).....	23



2.5.3.4 Πυρόλυση.....	24
2.5.3.5 Βιοσύνθεση .....	24
2.5.4 Κατηγορίες νανοσωματιδίων .....	24
2.5.4.1 Νανοσωματίδια από άνθρακα .....	24
2.5.4.2 Οργανικά νανοσωματίδια.....	25
2.5.4.3 Ανόργανα νανοσωματίδια .....	25
2.5.4.4 Βιολογικά νανοσωματίδια.....	25
Κεφάλαιο 3. Μέθοδοι σύνθεσης υλικών από φυτική βιομάζα.....	26
3.1 Πυρόλυση (Pyrolysis) .....	26
3.1.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα .....	26
3.1.2 Ηλεκτρόδια από γραφένιο .....	29
3.1.3 Πορώδη νανόφυλλα από άνθρακα.....	30
3.2 Υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal carbonization - HTC).....	31
3.2.1 Μικροσφαίρες άνθρακα για προσρόφηση.....	32
3.2.2 Ενεργός άνθρακας για προσρόφηση .....	33
3.2.3 Μεσοπορώδες διοξείδιο του πυριτίου για προσρόφηση .....	34
3.2.4 Κουκκίδες άνθρακα.....	35
3.3 Φυσική ενεργοποίηση (Physical activation) .....	35
3.3.1 Ηλεκτρόδια από ενεργό άνθρακα.....	36
3.4 Χημική ενεργοποίηση (Chemical activation).....	37
3.4.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα .....	38
3.4.2 Ενεργός άνθρακας για προσρόφηση .....	39
3.5 Ανθρακοποίηση με χρήση πρότυπων (Template carbonization) .....	40
3.5.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα .....	40
3.6 Microwaved-assisted carbonization (MAC).....	40
3.6.1 Ενεργός άνθρακας για προσρόφηση .....	41
3.7 Ιοντοθερμική ενανθράκωση (Ionothermal carbonization) .....	43
3.7.1 Αερογέλη με νανοϊνες άνθρακα .....	43
3.8 Laser-Inducted Carbonization (LIC).....	44
3.8.1 Γραφένιο από νανοϊνες.....	44
3.9 Μηχανοχημική .....	46

3.10 Νανοσωματίδια χρυσού (Au) .....	47
3.11 Νανοσωματίδια αργύρου (Ag) .....	50
Κεφάλαιο 4. Μέθοδοι σύνθεσης προηγμένων υλικών από ζωική βιομάζα.....	53
4.1.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα .....	53
4.1.2 Νανοστοιχείο Οξειδίου σιδήρου χαλκού (CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	55
4.1.3 Κουκκίδες άνθρακα για αισθητήρα .....	56
Κεφάλαιο 5. Εφαρμογές.....	58
5.1 Προσρόφιση .....	58
5.1.1 Δέσμευση CO <sub>2</sub> .....	58
5.2 Ηλεκτρόδια.....	58
5.2.1.1 Πυκνωτές.....	58
5.2.1.2 Υπερπυκνωτές .....	59
5.2.1.3 Μπαταρίες λιθίου .....	59
5.2.1.4 Μπαταρίες Νατρίου.....	59
5.2.1.5 Μπαταρίες καλίου .....	59
Κεφάλαιο 6. Επιπτώσεις των νανοϋλικών στον άνθρωπο και στο περιβάλλον .....	61
Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα.....	62
Κεφάλαιο 8. Βιβλιογραφία.....	65

## **Κατάλογος πινάκων**

Πίνακας 1 Διάφοροι τύποι πυρόλυσης της βιομάζας και παράμετροι (Chakraborty et al., 2022).....	26
Πίνακας 2 Συγκεντρωτικός Πίνακας Προηγμένων Υλικών.....	62

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Δομή Γλυκόζης και Κυτταρίνης (Πηγή: The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2024).	16
Εικόνα 2. Δομή Ημικυτταρίνης (Πηγή: The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2024) .....	17
Εικόνα 3. Δομή Λιγνίνης (Πηγή: Vanholme et al., 2010).....	18
Εικόνα 4. Δομή Χιτίνης (Πηγή: Yang et al., 2020).....	19
Εικόνα 5. Δομή Χιτοζάνης (Πηγή: Kou, Peters and Mucalo, 2020).....	19
Εικόνα 6. Διάγραμμα ροής (Πηγή: W. Li et al., 2022) .....	28
Εικόνα 7. Εικόνες από το μικροσκόπιο σάρωσης πεδίου FE-SEM (Πηγή: W. Li et al., 2022).....	28
Εικόνα 8. Εικόνες SEM δειγμάτων (A, B) BPC; (C, D) PAC2; (E, F) PAC4(Πηγή: Rajesh et al., 2020).....	29
Εικόνα 9.Διάγραμμα ροής (Πηγή: Prikhodko et al., 2023) .....	30
Εικόνα 10. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Liu et al., 2020) .....	31
Εικόνα 11. Ποσοστά αποτελεσματικότητας στις πέντε χρήσεις (Πηγή: Al-Awadi et al., 2022).....	33
Εικόνα 12. Ανάπτυξη των πόρων(Πηγή: Yao et al., 2023).....	34
Εικόνα 13. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Krishnaiah et al., 2022) .....	35
Εικόνα 14.Εικόνες SEM με άμεση ενεργοποίηση (Πηγή: Jiang et al., 2020).....	37
Εικόνα 15.Εικόνες SEM με έμμεση ενεργοποίηση (Πηγή: Jiang et al., 2020) .....	37
Εικόνα 16.Διάγραμμα ροής (Πηγή: Lin et al., 2020) .....	38
Εικόνα 17. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Mohan et al., 2024) .....	39
Εικόνα 18. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Gong et al., 2021).....	40
Εικόνα 19. Μικρογραφίες SEM των ενεργών ανθράκων που προέρχονται από απόβλητα βιομάζας και διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων a) AC C, b) AC O, c) AC C S and d) AC O S (Πηγή: Cruz et al., 2024).....	42
Εικόνα 20. Σχηματικό διάγραμμα ροής για την ανάπτυξη ιεραρχικού πορώδη άνθρακα (Πηγή: Durán-Jiménez et al., 2024).....	43
Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Hao et al., 2024) .....	44
Εικόνα 22. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Mahmood, Sun and Wan, 2021) .....	45
Εικόνα 23. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Verma et al., 2021).....	46
Εικόνα 24. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Vinosha et al., 2019) .....	48
Εικόνα 25. Διάγραμμα ροής (Πηγή: El-Borady et al., 2020) .....	49
Εικόνα 26. Επίδραση της συγκέντρωσης ιόντων χρυσού Au(III) για αποτελεσματική ανάκτηση νανοσωματιδίων χρυσού (Πηγή: Alina et al) .....	50

Εικόνα 27. Εικόνα TEM νανοσωματιδίων αργύρου που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας (α) φλούδα λεμονιού, (β) φλούδα πορτοκαλιού και (γ) εκχύλισμα πράσινης φλούδας πορτοκαλιού (Πηγή: Niluxsshun, Masilamani and Mathiventhan, 2021 .....	52
Εικόνα 28. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Rangaraj et al., 2020) .....	53
Εικόνα 29. Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας πυκνωτών από σαΐτες μπάντιμιντον (Πηγή: Bian et al., 2022) .....	54
Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής ροής (Πηγή: Zhang et al. 2020) .....	56

## Εισαγωγή

Η σημερινή εποχή χαρακτηρίζεται από ραγδαίες εξελίξεις σε τεχνολογικό και επιστημονικό επίπεδο. Έτσι ο άνθρωπος διαθέτει πλέον τα μέσα και τις γνώσεις να τροποποιεί τη δομή και κατ' επέκταση τις ιδιότητες των υλικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σύνθεση καινοτόμων υλικών με ειδικές προδιαγραφές. Τα υλικά αυτά εμπίπτουν στην κατηγορία των προηγμένων υλικών. Επιπλέον, η κλιματική αλλαγή έχει ωθήσει τον άνθρωπο να στραφεί σε πιο οικολογικές και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις και να εξερευνήσει νέους τρόπους σύνθεσης των υλικών αυτών χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές, όπως για παράδειγμα τη χρήση βιομάζας.

Η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς προέρχεται κυρίως από δέντρα, φυτά και ζώα. Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τη βιομάζα για παραγωγή ενέργειας και ουσιών εδώ και χιλιάδες χρόνια, με το πιο απλό παράδειγμα την καύση ξερών κλαδιών και χόρτων για την παραγωγή θερμικής ενέργειας. Σήμερα, αποτελεί εναλλακτική λύση για την παραγωγή προϊόντων παράγωγων του πετρελαίου, όπως είναι το πλαστικό, τα υγρά καύσιμα, τα αρώματα και οι μπογιές. Επίσης, με τη χρήση διαφόρων μεθόδων και τεχνικών, η βιομάζα επεξεργάζεται, με σκοπό τη σύνθεση προηγμένων υλικών.

Η επεξεργασία της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας και υλικών χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη θερμοχημική και τη βιοχημική επεξεργασία. Οι διεργασίες που ακολουθούμε σε κάθε περίπτωση διαφέρουν.

Στη βιοχημική διεργασία χρησιμοποιούνται βακτήρια, μικροοργανισμοί και ένζυμα για να μετατρέψουν τη βιομάζα σε αέρια ή υγρά καύσιμα. Οι δύο μέθοδοι που αφορούν τη βιοχημική διεργασία είναι η χώνευση και η ζύμωση. Κατά την αναερόβια χώνευση τα βακτήρια απορροφούν οξυγόνο από τη βιομάζα και παράγουν μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και στερεά προϊόντα. Στην αεροβική χώνευση οι μικροοργανισμοί απορροφούν οξυγόνο από τον αέρα με αποτέλεσμα να παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, θερμότητα και στερεά προϊόντα. Πριν από τη ζύμωση, χρησιμοποιείται συνήθως προ επεξεργασία για τη μείωση της παραμένουσας βιομάζας, ακολουθούμενη από ένζυμα υδρόλυσης που απελευθερώνουν σάκχαρα από τους πολυσακχαρίτες και τα σάκχαρα μετατρέπονται στη συνέχεια σε αιθανόλη ή άλλες χημικές ουσίες με τη βοήθεια ζυμομυκήτων ή άλλων μικροβιακών παραγόντων.

Η θερμοχημική διεργασία της βιομάζας είναι πιο γρήγορη από τη βιοχημική και οδηγεί στην παραγωγή καυσίμων, χημικών προϊόντων και προηγμένων υλικών. Οι δύο κύριες μέθοδοι θερμοχημικής επεξεργασίας είναι η καύση και η πυρόλυση. Η διαδικασία της καύσης είναι το αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης μεταξύ οξυγόνου και βιομάζας, όπου τα κύρια προϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Αντίθετα η διαδικασία της πυρόλυσης είναι το αποτέλεσμα της θερμικής αποσύνθεσης χωρίς την χρήση οξυγόνου για την παραγωγή υγρών, στερεών και αερίων προϊόντων.

Τα προηγμένα υλικά που συνθέτονται παρουσιάζουν αυξημένη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων, καλή αγωγιμότητα και ιδιότητες προσρόφησης, που τους επιτρέπουν την ευρεία εφαρμογή σε όλους σχεδόν τους τομείς της τεχνολογίας. Η χρήση τους σαν ηλεκτρόδια σε πυκνωτές και μπαταρίες επιτρέπουν τη διατήρηση της ηλεκτρικής ισχύος και διάρκειας ζωής αυτών των συσκευών. Επίσης, η

πορώδης σύστασή τους, τους επιτρέπει την εφαρμογή σε συστήματα προσρόφησης αέριων και υγρών ουσιών, όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα και οι χρωστικές ουσίες.

Τα υλικά, και κατ' επέκταση τα προηγμένα υλικά, κατατάσσονται σε κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους. Μία από αυτές είναι τα νανοϋλικά, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 1nm έως 100nm. Τα νανοσωματίδια, κατηγοριοποιημένα με βάση το υλικό, τη διάσταση και την προέλευση, αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της νανοτεχνολογίας, ενός πολυεπιστημονικού τομέα που συνδυάζει τη βιολογία, τη χημεία, την ιατρική, τη φυσική και τη μηχανική υλικών. Μεταξύ αυτών, τα νανοσωματίδια προσφέρουν ποικίλες ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων ηλεκτρονικών, μαγνητικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων, λόγω παραγόντων όπως η μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, η κρυσταλλικότητα και η γεωμετρία.

(Bayda et al., 2019), (Winter, Meys and Bardow, 2021), (Revathy et al., 2023), (Mori, 2023)

Στη παρούσα εργασία συγκεντρώθηκαν και αναλύονται στοιχεία από έρευνες που αφορούν τη βιομάζα και την επεξεργασία αυτής με σκοπό τη σύνθεση υλικών με προηγμένες ιδιότητες.

Στο **πρώτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται πληροφορίες για τους δυο τύπους της βιομάζας με βάση της προέλευσής τους καθώς και τις σημαντικότερες ουσίες που τις αποτελούν.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** γίνεται ανάλυση του όρου «προηγμένα υλικά» με διάφορα παραδείγματα αυτών των υλικών συμπεριλαμβανομένων και των νανοϋλικών.

Στο **τρίτο και τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται η έρευνα σχετικά με τη σύνθεση των προηγμένων υλικών από τη φυτική και τη ζωική βιομάζα αντίστοιχα.

Συνεχίζοντας, **στο πέμπτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται οι διάφορες εφαρμογές των προηγμένων υλικών που έχουν προκύψει από βιομάζα.

Τέλος, ακολουθούν οι επιπτώσεις που μπορεί να προκληθούν στον άνθρωπο και στο περιβάλλον, καθώς και συμπεράσματα που προέκυψαν από τη παρούσα βιβλιογραφική έρευνα.

# Κεφάλαιο 1. Βιομάζα

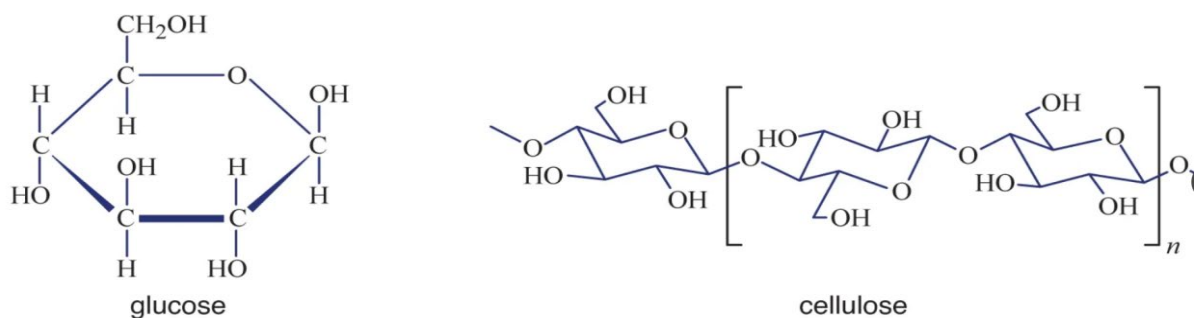
## 1.1 Φυτική βιομάζα

Οι φυτικές ίνες στη φυτική βιομάζα αποτελούνται κυρίως από την κυτταρίνη την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη οι οποίες συνεισφέρουν στο σχηματισμό των κυτταρικών τοιχωμάτων. Αυτά τα 3 συστατικά συνήθως αποτελούν το 80-95% της συνολικής μάζας του φυτού. Ανάλογα με το φυτό και τον τύπο των ινών η ποσότητα μεταξύ αυτών των 3 συστατικών διαφέρει.

### 1.1.1 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη (Εικόνα 1) υπάρχει παντού στη φύση, από φυτά, δέντρα, ζώα, ψάρια μέχρι και σε μεταλλεύματα. Ο άνθρακας που περιέχεται στα φυτά προέρχεται κυρίως από το μακρομόριο της κυτταρίνης, ενός πολυσακχαρίτη που αποτελείται από 3000 και περισσότερα μόρια γλυκόζης. Σε πολλές περιπτώσεις η περιεκτικότητα της κυτταρίνης φτάνει και ξεπερνά το 50% ανά βάρος του άνθρακα στο φυτό. Για παράδειγμα στο ξύλο έχουμε μέχρι 50%, στο μπαμπού 55% ενώ στη κάνναβη φτάνει μέχρι και το 80%. Η κυτταρίνη, με δεσμούς από ίνες αποτελεί τον «σκελετό» του κυτταρικού τοιχώματος. Λόγω του δεσμού υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων Van der Waals, οι μακρές αλυσίδες κυτταρίνης συσσωρεύονται με αποτέλεσμα να δημιουργήσουν μικροϊνίδια. Αυτό σημαίνει πως οι μοριακές αλυσίδες είναι κρυσταλλικές και παράλληλες προσδίδοντας στην κυτταρίνη ισχυρά μηχανικά χαρακτηριστικά και υψηλή μηχανική αντοχή. Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης είναι μια πολύ σημαντική μικροδομική παράμετρος που βοηθά στην πρόβλεψη της μηχανικής απόδοσης των ινών της.

Η κυτταρίνη είναι μια από τις κύριες ουσίες για την παραγωγή υλικών άνθρακα από τη βιομάζα. Λόγω της ευέλικτης δομής της με τη χρήση διαφόρων μεθόδων τροποποίησης, φυσικών και χημικών, έχει διάφορες εφαρμογές όπως είναι η σύνθεση προηγμένων υλικών, οπτικών φιλμ, υφασμάτων, μέσων απορρόφησης, δομικών υλικών. Όσο περισσότερη είναι η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη τόσο καλύτερα είναι για την παραγωγή προϊόντων άνθρακα. (Heinze, 2015), (He et al., 2023), (Luan et al., 2022), (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2024)



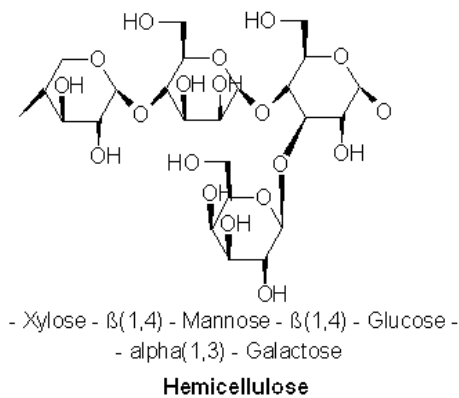
© Encyclopædia Britannica,

Εικόνα 1. Δομή Γλυκόζης και Κυτταρίνης (Πηγή: The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2024)



### 1.1.2 Ημικυτταρίνη

Οι μικροΐνες κυτταρίνης εμπεριέχονται σε άμορφες ουσίες οι οποίες περιλαμβάνουν την ημικυτταρίνη (Εικόνα 2), την λιγνίνη και την πηκτίνη. Η ημικυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης ο οποίος βρίσκεται σε αφθονία στη φύση αφού αντιπροσωπεύει μέχρι και το 25-35% της βιομάζας της λιγνοκυτταρίνης. Σαν δότης δεσμών υδρογόνου, η ημικυτταρίνη που έχει άμεση σχέση με τις μικροΐνες κυτταρίνης λόγω των πολλών δεσμών υδρογόνου, βοηθά σημαντικά στην μηχανική αντοχή των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Η ημικυτταρίνη είναι άμορφος πολυσακχαρίτης εξαιτίας των διαφορετικών δομικών μονάδων που την χαρακτηρίζουν. Μερικά από τα δομικά στοιχεία είναι οι εξόζες όπως η γλυκόζη, η γαλακτόζη και μαγνόζη, οι πεντόζες όπως η ξυλόζη και η αραβινόζη καθώς και τα εξουρονικά οξέα όπως είναι το γλυκορινικό οξύ. Η εξαγωγή της από τη βιομάζα γίνεται συνήθως με αλκαλικές επεξεργασίες λόγω της καλής διαλυτότητάς της σε αλκαλικά διαλύματα. Έχοντας μικρότερο βαθμό πολυμερισμού σε σχέση με αυτού της κυτταρίνης, η ημικυτταρίνη είναι ένας «μαλακός ιστός». Με τη χρήση χημικών μπορούμε να τροποποιήσουμε τη δομή της κάνοντας την πιο συμβατή σε μακρομοριακό επίπεδο, προσδίδοντάς της τις επιθυμητές ιδιότητες οι οποίες συμβάλλουν στα χαρακτηριστικά των προϊόντων από άνθρακα που θα συντεθούν. (He et al., 2023), (Luan et al., 2022), (Rao et al., 2023)

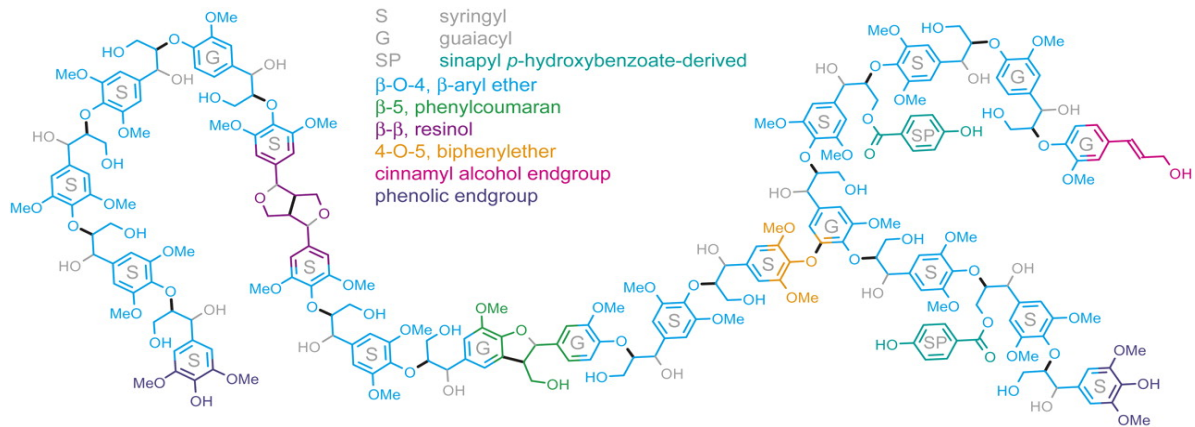


Εικόνα 2. Δομή Ημικυτταρίνης (Πηγή: The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2024)

### 1.1.3 Λιγνίνη

Η λιγνίνη (Εικόνα 3) είναι το δεύτερο σε ποσότητα βιοπολυμερές μετά την κυτταρίνη, αποτελεί περίπου το 20-30% του οργανικού άνθρακα στη φυτική βιομάζα. Πρόκειται για ένα πολύπλοκο αρωματικό πολυμερές που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα των χερσαίων φυτών, συμβάλλοντας στη διατήρηση της δομικής ακεραιότητας, της ακαμψίας, της υδροφοβικότητας και των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων. Η τρισδιάστατη δομή της λιγνίνης αποτρέπει τη συσσώρευση νανοσωματιδίων και διευκολύνει την ενσωμάτωσή της με άλλα πολυμερή. Αφού ανακτηθεί, η λιγνίνη, παραπροϊόν διάφορων διεργασιών, μπορεί να μετατραπεί σε διάφορες οργανικές ενώσεις μέσω τεχνικών όπως η πυρόλυση και η διαλυτόλυση. Η σύνθεσή της περιλαμβάνει μονάδες φαινυλοπροπανίου π-υδροξυφαινύλιο (H), γουαϊακύλιο (G) και συριγγύλιο (S) που συνδέονται με δεσμούς άνθρακα-άνθρακα και αιθέρα. Η σύνθεσή της διαφέρει ανάμεσα σε φυτικά είδη, ηλικίες και τομείς. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε άνθρακα, η λιγνίνη αναγνωρίζεται ως υλικό με υψηλό δυναμικό για την παραγωγή άνθρακα. Επιπλέον, η λιγνίνη είναι η κύρια πηγή χρώματος στη

φυτική βιομάζα. Ως εκ τούτου, συνήθως απομακρύνεται μερικώς ή πλήρως για να μειωθεί ο βαθμός χρώματος των υλικών με βάση την κυτταρίνη. Ως συνδετικό στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτικών κυττάρων, η λιγνίνη βελτιώνει τη μηχανική αντοχή και την υδροφοβικότητα. Οι μέθοδοι εξαγωγής περιλαμβάνουν τη χρήση διαλυτών, οξέων και αλκαλικών διεργασιών. Η χρήση της λιγνίνης ως πρώτης ύλης για τα υλικά με βάση τον άνθρακα θεωρείται ως μια εφαρμογή υψηλής προστιθέμενης αξίας, λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες πηγές και τις πιθανές χημικές δομές της. (He et al., 2023), (Luan et al., 2022), (Das et al., 2024)



Εικόνα 3. Δομή Λιγνίνης (Πηγή: Vanholme et al., 2010)

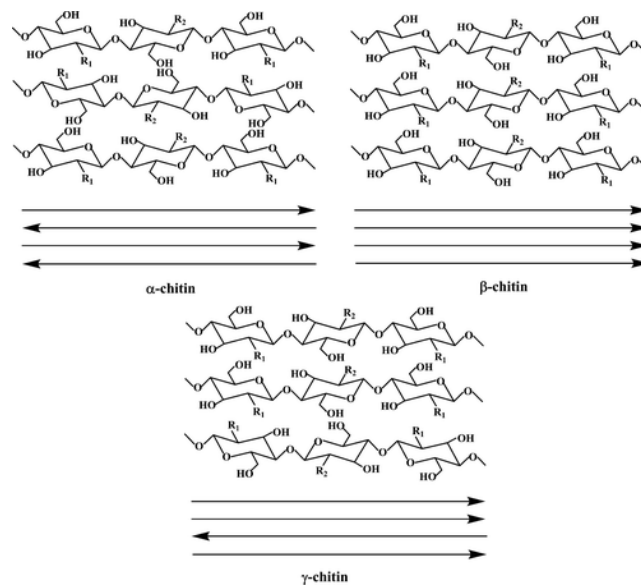
## 1.2 Ζωική Βιομάζα

Σε αντίθεση με τη φυτική βιομάζα, η ζωική βιομάζα είναι πολύ πιο λίγη αφού σε ετήσια παραγωγή αποτελεί λιγότερο από το 1% της φυτικής βιομάζας. Οι πρωτεΐνες στους οργανισμούς είναι πολύ σημαντικές αλλά η δομή τους τις καθιστά δύσκολες για την διαδικασία απαμίνωσης. Αυτό αυτόματα μας περιορίζει στην επεξεργασία και παραγωγή προϊόντων. Ωστόσο, είναι πλούσιες σε άζωτο και έτσι οι πρωτεΐνες είναι πολλά υποσχόμενες για την παραγωγή σύνθετων υλικών με άνθρακα με ισχυρές ηλεκτροχημικές ιδιότητες σε αντίθεση με άλλα κοινά προϊόντα άνθρακα. Κατά τη διαδικασία ανθρακοποίησης τα ετεροάτομα μπορούν να προστεθούν ομοιόμορφα στο δακτύλιο άνθρακα ο οποίος έχει μεγάλες δυνατότητες σε πυκνωτές. Για παράδειγμα διαπιστώθηκε πως οστά από γουρούνι έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια, όγκο πόρων και ηλεκτρική αγωγιμότητα που τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε ηλεκτρονικές εφαρμογές. (Bar-On, Phillips and Milo, 2018), (T. Li et al., 2022), (Wang et al., 2024)

### 1.2.1 Χιτίνη

Η χιτίνη (Εικόνα 4) είναι ένα βιοπολυμερές με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, με αποτέλεσμα να είναι αδιάλυτη στο νερό και σε αλκαλικά διαλύματα. Έχει κρυσταλλική δομή η οποία περιλαμβάνει τρεις κρυσταλλικές μορφές: την α-χιτίνη, την β-χιτίνη και την γ-χιτίνη. Η χιτίνη εξάγεται κυρίως από καβούρια, σκαθάρια, γαρίδες, διάφορα έντομα και χρησιμοποιείται σε βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω της βιοσυμβατότητας και με τοξικής ιδιότητας της. Παρόλα αυτά η λήψη σταθερών διαλυμάτων χιτίνης ή η μεταβλητότητα του προϊόντος που συνδέεται με την εγγενή ποικιλομορφία των πηγών και

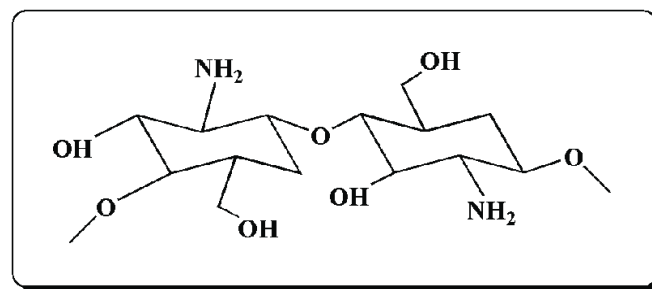
των διαδικασιών εξαγωγής της, περιορίζουν την χρήση της. Προϊόντα άνθρακα που προέρχονται από χιτίνη χρησιμοποιούνται επίσης σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Για παράδειγμα, τα νανόφυλλα χιτίνης σε συνδυασμό με πολυβινυλική αλκοόλη και μονοξείδιο του πυριτίου  $\text{SiO}_x$  σχηματίζουν αποτελεσματικές ανόδους μπαταρίας μετά από ενανθράκωση. (He et al., 2023)



Εικόνα 4. Δομή Χιτίνης (Πηγή: Yang et al., 2020)

## 1.2.2 Χιτοζάνη

Η χιτοζάνη (Εικόνα 5) εξάγεται από την χιτίνη, έχει ελεύθερες αμινομάδες και είναι ο μοναδικός φυσικός αλκαλικός πολυσακχαρίτης. Σαν υποπροϊόν της χιτίνης η χιτοζάνη προέρχεται κυρίως από οστρακοειδή, δηλαδή οργανισμούς που έχουν κέλυφος όπως είναι οι γαρίδες και τα καβούρια. Η κατανάλωση των οστρακοειδή από τον άνθρωπο έχει ως αποτέλεσμα το 40-50% της συνολικής μάζας του να καταλήγει σαν απόβλητο σε χωματερές η ακόμη και στη θάλασσα όπου μολύνει το περιβάλλον. Πολλές έρευνες έδειξαν πως μπορούν να αξιοποιηθούν τα απόβλητα και πως η χιτοζάνη μπορεί να μετατραπεί σε 3D-τζελ, 2D-φίλμ και ίνες. Επίσης είναι διαλυτή σε αραιά διαλύματα οξέος, συμπεριλαμβανομένου του οξικού οξέος, για να σχηματίσει ομοιογενείς πρόδρομες ουσίες υδρογέλης. Επιπλέον, η χιτοζάνη έχει ισχυρή ικανότητα να απορροφά ιόντα βαρέων μετάλλων. Η λυοφιλίωση ή η χύτευση διαλύματος χιτοζάνης είναι μια κοινή μέθοδος για την παρασκευή πορώδους άνθρακα με βάση τη χιτοζάνη. (He et al., 2023)



Εικόνα 5. Δομή Χιτοζάνης (Πηγή: Kou, Peters and Mucalo, 2020)

## **Κεφάλαιο 2. Προηγμένα υλικά**

Τα προηγμένα υλικά, είναι ειδικά σχεδιασμένα υλικά τα οποία έχουν βελτιωμένες τεχνικές ή περιβαλλοντικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα παραδοσιακά χρησιμοποιούμενα υλικά. Αυτά τα υλικά επιδεικνύουν ανώτερες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες, ξεπερνώντας τις δυνατότητες των κοινώς χρησιμοποιούμενων υλικών όπως ο χάλυβας, το αλουμίνιο και το μαγνήσιο. Για παράδειγμα, τα σύνθετα υλικά και τα μονολιθικά μέταλλα όπως το τιτάνιο έχουν βελτιώσει σημαντικά την απόδοση των συστημάτων μεταφορών στην αεροδιαστημική, την αυτοκινητοβιομηχανία και τις σιδηροδρομικές βιομηχανίες, καθώς και στην εξερεύνηση/παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου καθώς και σε ιατρικές/οδοντιατρικές συσκευές. Τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών των υλικών περιλαμβάνουν ενισχυμένη αντοχή και ολκιμότητα, ακαμψία, αντοχή στη θερμότητα και μειωμένη πυκνότητα. Ωστόσο, λόγω του υψηλότερου κόστους τους, η αποδοχή τους ποικίλει μεταξύ των βιομηχανιών. Πιο κάτω γίνεται μια σύντομη αναφορά σε μερικά από αυτά.

### **2.1 Υλικά μνήμης σχήματος**

Τα υλικά μνήμης σχήματος έχουν την ιδιότητα να ανακτούν την αρχική μορφή σχήματός τους όταν προηγουμένως έχουν υποστεί διάφορες παραμορφώσεις. Η ανάκτηση του αρχικού σχήματος γίνεται με διάφορους τρόπους ανάλογα με σύσταση των εκάστοτε υλικών. Η θερμική, η μαγνητική και η ηλεκτρική ενέργεια καθώς και η ένταση του φωτός είναι μερικά ερεθίσματα, στα οποία, όταν υποβάλλονται τα υλικά αυτά, τα ωθούν να επιστρέψουν στο αρχικό τους σχήμα. Τα υλικά μνήμης σχήματος διαχωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Κράματα μνήμης σχήματος
- Πολυμερή μνήμης σχήματος
- Κεραμικά μνήμης σχήματος
- Υβρίδια μνήμης σχήματος

### **2.2 Πιεζοηλεκτρικά Υλικά**

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά αποτελούνται από διάφορα πολυμερή, κεραμικά και κρυστάλλους τα οποία δημιουργούν ηλεκτρική τάση όταν υποστούν κάποια μορφή πίεσης ή το αντίθετο.

### **2.3 Έξυπνα ρευστά**

Τα έξυπνα ρευστά έχουν την ιδιότητα να μεταβάλουν τις ιδιότητές τους όπως είναι το ιξώδες όταν υποστούν ερεθίσματα όπως είναι το μαγνητικό ή ηλεκτρικό πεδίο. Έχουν σημαντική εφαρμογή σε αποσβεστήρες και σε κτήρια που βρίσκονται σε ενεργά σεισμικές ζώνες.

### **2.4 Αυτοθεραπευόμενα υλικά**

Είναι υλικά που όταν υποστούν καταστροφές έχουν την ιδιότητα να αυτοθεραπευτούν. Αυτά τα υλικά μπορεί να είναι μέταλλα, κεραμικά πολυμερή και τα σύνθετα υλικά τους. Η συγκεκριμένη ιδιότητα μπορεί να ενεργοποιηθεί με την εφαρμογή θερμότητας ή φωτός.

(Behera, 2021)

## 2.5 Νανοσωματίδια

Νανοσωματίδια χαρακτηρίζονται τα σωματίδια που έχουν έστω και μία χαρακτηριστική διάσταση στο εύρος το νανομέτρου, δηλαδή από 1nm μέχρι 100nm. Τα νανοσωματίδια έχουν εφαρμογές σχεδόν σε όλους τους τομείς όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η χημεία, η βιοφαρμακευτική, η μηχανική και τα ηλεκτρονικά.

### 2.5.1 Διαστάσεις νανοϋλικών

Με βάση τη διάστασή τους και το συνολικό σχήμα αυτών των υλικών, τα νανοσωματίδια μπορούν περαιτέρω να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες.

#### 2.5.1.1 0-D Νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά αυτής της κατηγορίας έχουν και τις τρεις διαστάσεις τους στην περιοχή νανοκλίμακας, δηλαδή μέγεθος κάτω από 100 nm. Παραδείγματα είναι οι κβαντικές κουκκίδες, τα φουλερένια και τα νανοσωματίδια. Η φωτοφωταύγεια των υλικών αυτών τους επιτρέπει την χρήση στην νανοιατρική και σε βιοαπεικονίσεις.

#### 2.5.1.2 1-D Νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά αυτής της κατηγορίας έχουν μία διάσταση εκτός της νανοκλίμακας. Το 1D περιλαμβάνει μεταλλικά, πολυμερή, κεραμικά, νήματα ή ίνες νανοσωλήνων και νανοράβδου, νανοσύρματα και νανοϊνες. Είναι πιο κατάλληλα για χρήση σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας όπως οι υπερπυκνωτές, λόγω των καλών μηχανικών ιδιοτήτων, τους συνεχούς διαδρόμους μεταφοράς ηλεκτρονίων και της υψηλής προσπελάσιμης επιφάνειας για συσσώρευση φορτίων.

#### 2.5.1.3 2-D Νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά αυτής της κατηγορίας έχουν δύο διαστάσεις εκτός της νανοκλίμακας. Παραδείγματα είναι νανόφυλλα, νανοφίλμ και νανοστρώσεις. Το 2D περιλαμβάνει μονοστρωματικές και πολυστρωματικές, κρυσταλλικές ή άμορφες, λεπτές μεμβράνες, νανοπλάκες και νανοεπικάλυψη. Θεωρείται ως το ιδανικό πλαίσιο για ηλεκτρόδια σε μπαταρίες ιόντων λιθίου λόγω της μικρής απόστασης διάχυσης στερεάς κατάστασης για ιόντα λιθίου κατά τις διαδικασίες φόρτισης και εκφόρτισης στους περιορισμένους χώρους μεταξύ των στοιβών.

#### 2.5.1.4 3-D Νανοϋλικά

Σε αυτήν την κατηγορία τα υλικά δεν περιορίζονται στη νανοκλίμακα σε καμία διάσταση. Αυτή η κατηγορία περιέχει πολλές σκόνες, διασπορές νανοσωματιδίων, συστοιχίες νανοσυρμάτων και νανοσωλήνων, ίνες, φουλερένια κλπ. Τα τρισδιάστατα νανοσωματίδια συνδυάζουν πολλούς νανοκρυστάλλους σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Τα τρισδιάστατα (3D) υλικά έχουν διάφορες διαστάσεις πέραν των 100 nm. Έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια για αυτόν το λόγο είναι ιδανικά για μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας και προσρόφηση αερίων.

(Ijaz *et al.*, 2020), (Saleh, 2020), (Abid *et al.*, 2022), (Joudeh and Linke, 2022), (He *et al.*, 2023)

## 2.5.2 Μέθοδοι Top-Down

Η σύνθεση νανοσωματιδίων με την μέθοδο top-down περιλαμβάνει τη συνεχή διάτμηση υλικών σε μικρότερα κομμάτια μέχρι την επίτευξη νανοδιαστάσεων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την καταστροφή «χύδην» αυτών υλικών (bulk materials) είναι η θερμική αποσύνθεση (thermal decomposition), η μηχανική άλεση (mechanical milling), η νανολιθογραφία (nanolithography), η αφαίρεση με λέιζερ (laser ablation) και ο βομβαρδισμός με ιόντα (sputtering). (Vijayaram *et al.*, 2023)

### 2.5.2.1 Μέθοδος θερμικής αποσύνθεσης

Η θερμική αποσύνθεση ή θερμόλυση ονομάζεται η χημική αποσύνθεση μιας ουσίας λόγω θερμότητας. Η θερμοκρασία αποσύνθεσης μιας ουσίας μπορεί να οριστεί ως η θερμοκρασία με την οποία η ουσία αποσυντίθεται χημικά. Η αντίδραση είναι συνήθως ενδόθερμη καθώς απαιτείται θερμότητα για τη διάσπαση των χημικών δεσμών. Με βάση αυτή τη διαδικασία, μπορούν να προκύψουν νανοσωματίδια σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

### 2.5.2.2 Μηχανική άλεση

Είναι φθηνή μέθοδος παραγωγής νανοσωματιδίων από «χύδην» υλικό (bulk materials). Η άλεση με σφαίρες είναι η απλούστερη μηχανική μέθοδος. Με τη φθορά, η σφαιρική άλεση παράγει νανοσωματίδια. Είναι η μέθοδος κατά την οποία η κινητική ενέργεια μεταφέρεται από το μέσο άλεσης στο υλικό. Είναι μια διαδικασία βιομηχανικής κλίμακας όπου τα νανοσωματίδια «συναρμολογούνται ξανά». Με αυτόν τον τρόπο κατασκευάζονται κράματα διαφορετικών μετάλλων.

### 2.5.2.3 Λιθογραφικές μέθοδοι

Οι λιθογραφικές μέθοδοι είναι μέθοδοι που είναι ικανές να δημιουργήσουν ως επί το πλείστον σωματίδια της τάξης του μικρομέτρου, αλλά είναι ενεργοβόρες και απαιτούν ακριβό εξοπλισμό. Η λιθογραφία χρησιμοποιείται για την κατασκευή τυπωμένων κυκλωμάτων και υπολογιστών εδώ και αρκετές δεκαετίες. Η λιθογραφία Nanoimprint είναι τύπος λιθογραφίας που διαφέρει από την τυπική λιθογραφία. Είναι παρόμοια με τη σύνθεση προτύπου. Αρχικά κατασκευάζεται ένα υλικό πρότυπου και στη συνέχεια σφραγίζεται μαλακό πολυμερές υλικό για να σχηματιστεί σχέδιο. Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι τεχνικών λιθογραφίας, για παράδειγμα, φωτολιθογραφία, λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, μαλακή λιθογραφία, λιθογραφία εστιασμένων ιόντων, λιθογραφία νανο-αποτυπώματος και λιθογραφία εμβαπτίσματος.

### 2.5.2.4 Αφαίρεση με λέιζερ

Η αφαίρεση με λέιζερ είναι μια υψηλής ενέργειας προσέγγιση για τη σύνθεση νανοϋλικών. Με αυτή τη τεχνική, η ακτίνα λέιζερ χρησιμοποιείται για την εξάχνωση μιας ουσίας σε ατομική και μοριακή κατάσταση. Η ενέργεια της ακτίνας λέιζερ πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το ελάχιστο όριο της ενέργειας της προς εξάχνωσης ουσίας, έτσι ώστε η στερεή ουσία να μετατραπεί σε φάση ατμών, η οποία εναποτίθεται στο κατάλληλο υπόστρωμα για να σχηματίσει μια δομή που μοιάζει με φύλλο ή πλάκα. Είναι μία απλή μέθοδος όπου δεν απαιτούνται ειδικές συνθήκες αντίδρασης και πολύπλοκη χημεία όπως άλλες μέθοδοι.

### 2.5.2.5 Βομβαρδισμός με ιόντα

Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για σύνθεση νανοσωματιδίων ή φιλμ από μέταλλα με πολύ υψηλό σημείο τήξης (Mo: 2623°C και οξείδια π.χ. ZrO<sub>2</sub>: 2715°C). Το αδρανές αέριο (Ar) ιονίζεται από την υψηλή διαφορά δυναμικού και τα ιόντα Ar<sup>+</sup> που προκύπτουν βομβαρδίζουν την επιφάνεια του μετάλλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα άτομα της επιφάνειας του στερεού να οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων με τα προσπίπτοντα ιόντα. Τα άτομα αυτά οδηγούνται στο ψυχόμενο υπόστρωμα όπου και συλλέγονται.

(Khan, Saeed and Khan, 2019), (Jadoun *et al.*, 2020), (Ijaz *et al.*, 2020), (Gavas, Quazi and Karpiński, 2021), (Saravanan *et al.*, 2021), (Abid *et al.*, 2022)

### 2.5.3 Μέθοδοι Bottom-Up

Η σύνθεση νανοσωματιδίων με μεθόδους bottom-up περιλαμβάνει την «δόμηση» νανοσωματιδίων ξεκινώντας από τα αντίστοιχα άτομα. Μερικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η σύνθεση κολλώδους γέλης (sol-gel), η περιστροφική (SDR), η σύνθεση ψεκασμού πλάσματος ή φλόγας, η πυρόλυση με λέιζερ και η βιοσύνθεση. (Vijayaram *et al.*, 2023)

#### 2.5.3.1 Μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD).

Η μέθοδος περιλαμβάνει αρχικά την μεταφορά των αντιδραστηρίων, αραιωμένων σε φέρον αέριο (συνήθως H<sub>2</sub>) σε κατάλληλες αναλογίες, σε θερμαινόμενο θάλαμο. Εκεί παραμένουν πάνω από το υπόστρωμα με το οποίο και αντιδρούν ενώ τα παραπροϊόντα απομακρύνονται από το θάλαμο.

#### 2.5.3.2 Μέθοδος κολλώδους γέλης (sol-gel)

Η μέθοδος κολλώδους γέλης (Sol-gel) είναι μια απλή μέθοδος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Η διαδικασία sol-gel περιλαμβάνει τη δημιουργία ανόργανων δικτύων μέσω του σχηματισμού κολλοειδούς εναιωρήματος (sol) και της πήξης του κολλοειδούς διαλύματος για σχηματισμό δικτύου σε συνεχή υγρή φάση (γέλη, gel). Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι ένα μεταλλικό ή μεταλλοειδές στοιχείο που περιβάλλεται από διάφορους δραστικούς συνδέσμους (ligands). Το αρχικό υλικό υποβάλλεται σε επεξεργασία για σχηματισμό ενός διασπειρόμενου οξειδίου και σχηματίζει ένα διάλυμα σε επαφή με νερό ή αραιό οξύ. Η απομάκρυνση του υγρού από το διάλυμα αποδίδει το πήκτωμα. Κατά το στάδιο της μετάβασης από το κολλοειδές στο πήγμα καθορίζεται το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων. Τέλος, με πύρωση της γέλης παράγει το οξείδιο (κεραμικό).

#### 2.5.3.3 Περιστροφική (spinning SDR)

Για τη χρήση της μεθόδου περιστροφικού δίσκου ένα υγρό δείγμα τοποθετείται στο κέντρο ενός δίσκου σε αντιδραστήρα, όπου με την περιστροφή το ρευστό σχηματίζει ένα λεπτό φιλμ που ρέει ακτινικά προς την εξωτερική του επιφάνεια. Το πάχος του υγρού φιλμ μειώνεται καθώς αυξάνεται η ταχύτητα του δίσκου. Για σκοπούς αποφυγής των χημικών αντιδράσεων και αφαίρεσης του οξυγόνου, ο αντιδραστήρας γεμίζει με άζωτο ή αδρανή αέρια. Τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων που συντίθενται από SDR καθορίζονται από διάφορους παράγοντες όπως η επιφάνεια του δίσκου, η αναλογία υγρού/προδρόμου, η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου, ο ρυθμός ροής του υγρού και η θέση τροφοδοσίας. Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαινόταν από το εύρος μεγέθους 3 έως 12 nm.

#### 2.5.3.4 Πυρόλυση

Η συνηθέστερη βιομηχανική μέθοδος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων είναι η πυρόλυση. Η πρώτη ύλη καίγεται με φλόγα, η οποία μπορεί να είναι και από λέιζερ για την παραγωγή υψηλής θερμοκρασίας, καθώς η υψηλή θερμοκρασία βοηθά στην εξάτμιση. Επισημάνεται πως η πρώτη ύλη μπορεί να είναι σε κατάσταση υγρού ή ατμού. Έπειτα μεταφέρεται σε κλίβανο σε υψηλή πίεση για την ανάκτηση νανοσωματιδίων. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου πυρόλυσης είναι ότι είναι αποτελεσματική, αποδοτική, απλή και είναι συνεχής διαδικασία με υψηλή απόδοση.

#### 2.5.3.5 Βιοσύνθεση

Η βιοσύνθεση περιλαμβάνει τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας φυτικό εκχύλισμα και μικροοργανισμούς όπως βακτήρια και μύκητες. Έχει αποδειχθεί ότι τα οργανικά οξέα, οι πρωτεΐνες, οι βιταμίνες και οι δευτερογενείς μεταβολίτες όπως τα αλκαλοειδή, τα φλαβονοειδή, τα τερπενοειδή, οι πολυσακχαρίτες και οι ετεροκυκλικές ενώσεις είναι υπεύθυνα για τη σύνθεση διαφόρων τύπων νανοσωματιδίων. Πλεονεκτήματα της βιοσύνθεσης είναι: η καλή ενεργειακή απόδοση, τα ασφαλή σε θέμα τοξικότητας προϊόντα, τα λιγότερα απόβλητα και η χρήση στην φαρμακευτική βιομηχανία.

(Khan, Saeed and Khan, 2019), (Jadoun *et al.*, 2020), (Ijaz *et al.*, 2020), (Gavas, Quazi and Karpiński, 2021) (Saravanan *et al.*, 2021), (Abid *et al.*, 2022)

### 2.5.4 Κατηγορίες νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια μπορούν να διαχωριστούν σε κατηγορίες ανάλογα με την μορφολογία τους, το μέγεθος και το σχήμα, καθώς και από τις ιδιότητες που μπορεί να έχουν.

#### 2.5.4.1 Νανοσωματίδια από άνθρακα

Σε αυτή την κατηγορία, τα νανοσωματίδια αποτελούνται εξ ολοκλήρου από άνθρακα. Πιο κάτω γίνεται αναφορά σε μερικά από αυτά.

1. Νανοςωλήνες άνθρακα: Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μόρια άνθρακα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρονική, την αποθήκευση ενέργειας και ως φορείς μεταφοράς φαρμάκων.
2. Γραφένιο: Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χρησιμοποιείται στην παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών. Χρησιμοποιείται επίσης σε συστήματα φίλτρων νερού, σε ηλιακά στοιχεία, στη βιοϊατρική, σε βιοαισθητήρες και σε πολλές ακόμη εφαρμογές. (Mbayachi *et al.*, 2021)
3. Φουλερένια: Τα φουλερένια είναι σφαιρικά μόρια άνθρακα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρονική και ως καταλύτες.

Μεταξύ αυτών είναι χρήσιμο να αναφερθούν και ο ενεργός άνθρακας, ο μαύρος άνθρακας και οι νανοϊνες άνθρακα.

(Khan, Saeed and Khan, 2019), (Zahoor *et al.*, 2021), (Joudeh and Linke, 2022)



#### **2.5.4.2 Οργανικά νανοσωματίδια**

Τα οργανικά νανοσωματίδια είναι βιοδιασπώμενα και δεν είναι τοξικά, περιλαμβάνουν λιποσώματα, δενδριμερή, μικύλια και φεριτίνη. Αυτά τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στο φως και την θερμότητα. Επίσης αποτελούν ιδανική επιλογή για τη χορήγηση φαρμάκων λόγω των χαρακτηριστικών τους αφού παρουσιάζουν σταθερότητα και καλή προσρόφιση φαρμάκων. Οι διάφορες παράμετροι που μπορούν να καθορίσουν πιθανά πεδία εφαρμογής των οργανικών νανοσωματιδίων είναι η σύνθεση, μορφολογία επιφάνειας, σταθερότητα και άλλα. Για αυτούς τους λόγους τα οργανικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται κυρίως στο βιοϊατρικό τομέα στη στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων και για τη θεραπεία του καρκίνου. (Zahoor *et al.*, 2021), (Joudeh and Linke, 2022)

#### **2.5.4.3 Ανόργανα νανοσωματίδια**

Είναι νανοσωματίδια που δεν περιέχουν άνθρακα. Είναι μη τοξικά, βιοσυμβατά, υδρόφιλα και πιο σταθερά από τα οργανικά. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα μεταλλικά, οξειδίου μετάλλου και κεραμικά νανοσωματίδια. (Joudeh and Linke, 2022)

#### **2.5.4.4 Βιολογικά νανοσωματίδια**

Τα νανοσωματίδια αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από άτομα και μόρια που προετοιμάζονται σε βιολογικό σύστημα και έχουν τουλάχιστον μια διάσταση στο εύρος 1-100nm. Είναι όλα φυσικά και διαχωρίζονται σε δυο άλλες κατηγορίες, την ενδοκυτταρική και την εξωκυτταρική δομή. Ένα παράδειγμα ενδοκυτταρικής δομής είναι τα μαγνητοσώματα, ενώ της εξωκυτταρικής δομής είναι οι λιποπρωτεΐνες και οι ιοί. (Jadoun *et al.*, 2020), (Ijaz *et al.*, 2020), (Gavas, Quazi and Karpiński, 2021)

## Κεφάλαιο 3. Μέθοδοι σύνθεσης υλικών από φυτική βιομάζα

### 3.1 Πυρόλυση (Pyrolysis)

Η πυρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης υλικών άνθρακα από τη βιομάζα και κατατάσσεται στις θερμοχημικές μεθόδους μετατροπής της βιομάζας. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων κατά τη σύνθεση με πυρόλυση είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος που εφαρμόζεται η θερμότητα, το μέγεθος των αρχικών υλικών, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται, η πίεση και ο χρόνος παραμονής. Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης, μπορούμε να συνθέσουμε άμορφο ή μερικώς κρυσταλλοποιημένο άνθρακα. Για παράδειγμα, η διαδικασία πυρόλυσης της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια σχετικά με την θερμότητα καύσης: το πρώτο στάδιο (κάτω από 200 °C) περιλαμβάνει κυρίως στην αφαίρεση της υγρασίας. Στο δεύτερο στάδιο, με θερμοκρασίες 200–500 °C, γίνεται ταχεία αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης, επομένως, απελευθερώνονται άτομα οξυγόνου, κυρίως με τη μορφή CO και CO<sub>2</sub>. Το τρίτο στάδιο (πάνω από 500 °C) βασίζεται στην αποσύνθεση της λιγνίνης και στην εξάτμιση της πτητικής ύλης που αρχικά συνδυάστηκε με ισχυρότερους χημικούς δεσμούς. Τα τελικά προϊόντα της πυρόλυσης περιλαμβάνουν αέρια (όπως υδρατμοί, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, κ.λπ.), το βιοέλαιο (το υγρό προϊόν που αποτελείται κυρίως από οργανικές ενώσεις) και το βιοκάρβουνο (το πλούσιο σε άνθρακα στερεό υπόλειμμα). Οι αναλογίες κάθε προϊόντος εξαρτώνται από τις συνθήκες πυρόλυσης. (Wang *et al.*, 2021)

Πίνακας 1 Διάφοροι τύποι πυρόλυσης της βιομάζας και παράμετροι (Chakraborty *et al.*, 2022)

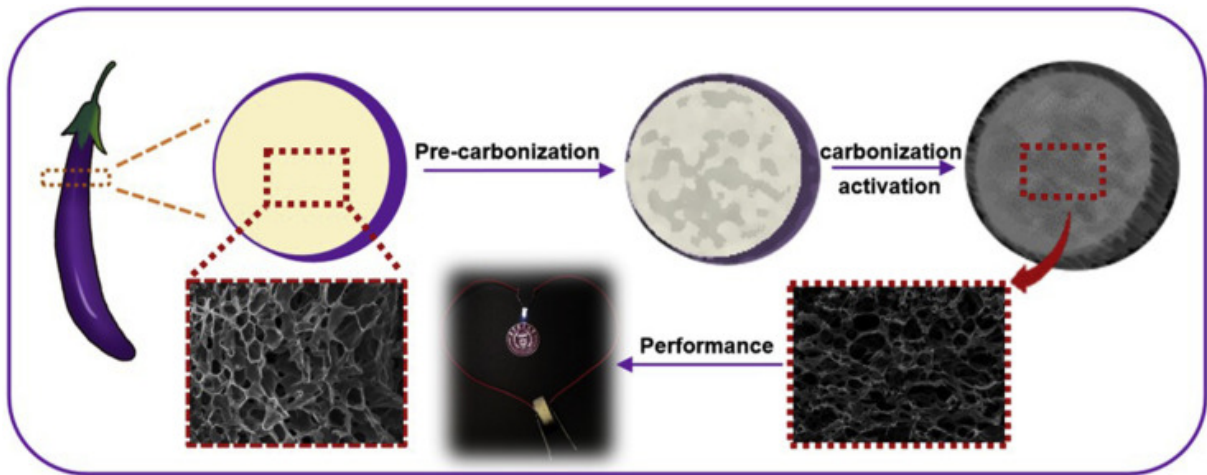
Διαδικασία	Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Ρυθμός Θέρμανσης	Χρόνος παραμονής	Ποσοστά προϊόντων (%)		
				Βιοέλαιο	Αέριο	Βιοκάρβουνο
Αργή Πυρόλυση (Ανθρακοποίηση)	350–800	<10 °C min <sup>-1</sup>	Δευτερόλεπτα σε ώρες	30	35	35
Γρήγορη πυρόλυση	400–600	10–200 °C s <sup>-1</sup>	Δευτερόλεπτα	75	13	12
Αεριοποίηση	700–1500	~1000 °C s <sup>-1</sup>	Δευτερόλεπτα σε λεπτά	2	85	10

#### 3.1.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα

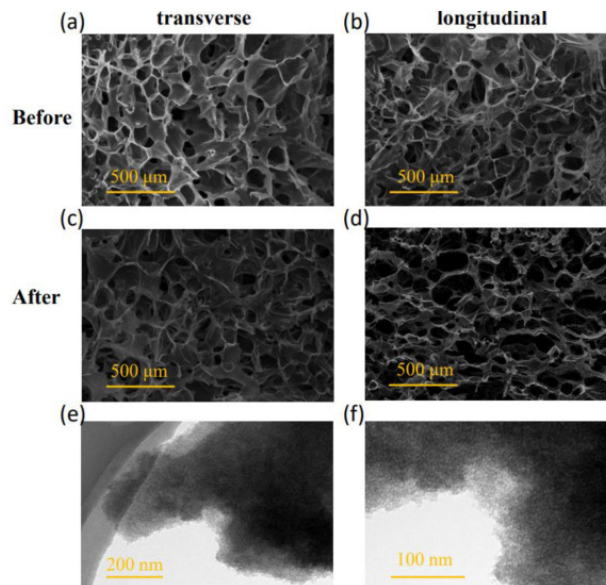
Ο ενεργός άνθρακας είναι παράγωγο διαφόρων πηγών, κυρίως βιομάζας, και είναι αποτέλεσμα διάφορων διεργασιών ενανθράκωσης και ενεργοποίησης. Η πορώδη σύστασή του τον καθιστά ιδανικό για εφαρμογές προσρόφησης σε έλεγχο αέριας ρύπανσης, καθαρισμό υγρών αποβλήτων και νερού. Επίσης λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών του όπως η υψηλή ειδική επιφάνεια και η καλή αγωγιμότητα επιτρέπει στο υλικό την χρήση του σαν ηλεκτρόδιο σε συστήματα υπερπυκνωτών. (Ogunbenro *et al.*, 2020), (Jagwe *et al.*, 2021), (Manasa, Sambasivam and Ran, 2022)

Σε έρευνα των Li *et al.* (2022) για την σύνθεση ηλεκτροδίων από πορώδη άνθρακα για χρήση σε υπερπυκνωτές είχε χρησιμοποιηθεί σαν πηγή βιομάζας η μελιτζάνα. Η μελιτζάνα είχε κοπεί σε μικρές

φέτες, πλύθηκε με απιονισμένο νερό και αποξηράθηκε με ψύξη στους  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 12 ώρες πριν την χρήση. Τα αφυδατωμένα κομμάτια μελιτζάνας προανθρακοποιήθηκαν στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα με παρουσία αζώτου με ρυθμό θέρμανσης  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ανά λεπτό. Έπειτα η προανθρακοποιημένη μελιτζάνα κονιορτοποιήθηκε και αναμείχθηκε με υδροξείδιο του καλίου KOH 1 προς 3, όπου ανθρακοποιήθηκε περεταίρω σε χωνευτήριο νικελίου στους  $800, 900$  και  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα παρουσία αζώτου με ρυθμό θέρμανσης  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ανά λεπτό. Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl συγκέντρωσης 2M έτσι ώστε να απομακρυνθούν ανόργανα άλατα από το προϊόν. Τέλος έγινε πλύση το προϊόντος με απιονισμένο νερό και ξηράθηκε με ψύξη. Το τελικά προϊόντα ιεραρχικού πορώδους άνθρακα (eggplant derived hierarchical porous carbon – EHPC) παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια ( $1947\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), υψηλό βαθμό γραφίτιποίησης και χαμηλή αντίσταση, το οποίο αποφέρει υψηλό ρυθμό απόδοσης, μεγάλη ειδική χωρητικότητα ( $469\text{ F g}^{-1}$  σε  $1\text{ A g}^{-1}$ ), υψηλή ενεργειακή πυκνότητα σε υψηλές πυκνότητες ισχύος ( $38.51\text{ Wh kg}^{-1}$  σε  $687.1\text{ W kg}^{-1}$  σε οργανικά συστήματα και  $15.83\text{ Wh kg}^{-1}$  σε  $55.5\text{ W kg}^{-1}$  σε υδάτινα συστήματα). Επίσης τα EHPC παρουσιάζουν πολύ καλή διατήρηση χωρητικότητας και μεγάλη διάρκεια ζωής (99.95% μετά από 20,000 κύκλους). Το υλικό χαρακτηρίστηκε χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές όπως η περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και η φασματοσκοπία Raman. Με αυτές τις μεθόδους έγινε η ανάλυση της μικροδομής, της επιφάνειας και του βαθμού γραφίτιωσης των υλικών. Η μικροδομή των αφυδατωμένων φετών μελιτζάνας πριν και μετά την ανθρακοποίηση χαρακτηρίστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 7) με εκπομπή πεδίου (FE-SEM). Κατά τη διαδικασία της ψύξης, το νερό που βρισκόταν στη μελιτζάνα σχημάτισε μικροκρύσταλλο πάγου όπου στη συνέχεια παρατηρήθηκε ορισμένο μέγεθος οπών από την εξάχνωση των μικροκρυστάλλων πάγου και ο σχηματισμός σπογγώδους πορώδους δομής. Το ανθρακοποιημένο προϊόν διατηρεί την αρχική μορφολογία της πορώδους σπογγώδους δομής λόγω της δικής του υποστηρικτικής λειτουργίας στη διαδικασία πυρόλυσης με υψηλή θερμοκρασία. Οι πόροι στα τοιχώματα άνθρακα διευρύνονται λόγω της πυρόλυσης και έτσι ευνοείται η μεταφορά ουσιών κατά τη διαδικασία της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Συμπερασματικά σε δοκιμές πυκνωτών για τους οποίους χρησιμοποιήθηκαν EHPC υλικά φάνηκε πως η πορώδης βιομάζα φέρει μεγάλο πλεονέκτημα στη σύνθεση ιεραρχικών πορώδη ανθρακοϋλικών για χρήση σε υπερπυκνωτές λόγω υψηλής ειδικής επιφάνειας, ενεργειακής πυκνότητας και μακροχρόνιας σταθερότητας. (W. Li *et al.*, 2022). Στην ακόλουθη Εικόνα 6, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που ακολουθήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία των Li *et al.*, 2022).



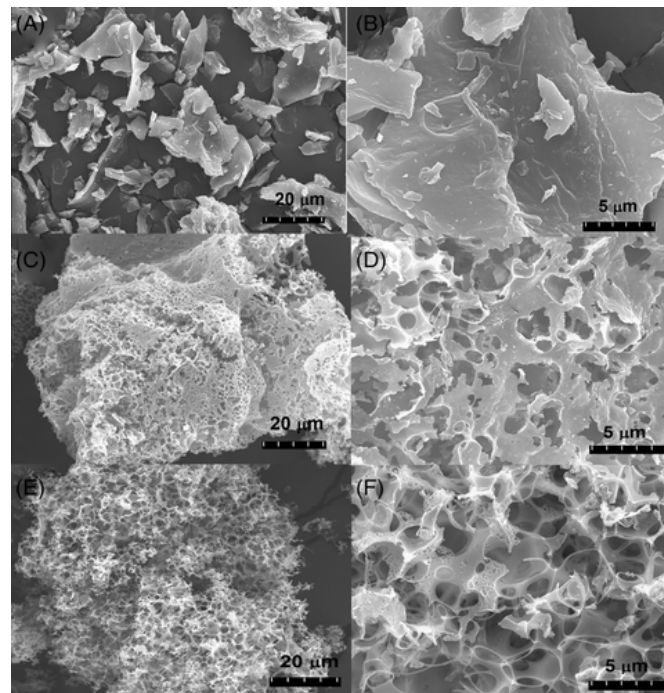
Εικόνα 6. Διάγραμμα ροής (Πηγή: W. Li et al., 2022)



Εικόνα 7. Εικόνες από το μικροσκόπιο σάρωσης πεδίου FE-SEM (Πηγή: W. Li et al., 2022)

Σε έρευνά τους οι Rajesh et al. (2020) μελέτησαν την επίδραση του μέσου ενεργοποίησης στις ιδιότητες των παραγόμενων υπερπυκνωτών. Για τη σύνθεση του ενεργού άνθρακα μάζεψαν ώριμα κουκουνάρια από τα οποία διαχώρισαν τα πέταλα. Αφού πλύθηκαν τα πέταλα, ξηράθηκαν στους 120°C για 18 ώρες και αλέσθηκαν με ηλεκτρικό μύλο όπου λήφθηκε δείγμα σκόνης. Στη συνέχεια σκόρπισαν την σκόνη σε δύο δοχεία με διαφορετικές αναλογίες διαλύματος KOH το πρώτο δείγμα είχε αναλογία 1:2 (PAC2) και το δεύτερο δείγμα 1:4 (PAC4). Όταν εξατμίστηκε ο διαλύτης το αποξηραμένο δείγμα απανθρακώθηκε σε ατμόσφαιρα από αργό (Ar) στους 800°C για 90 λεπτά με ρυθμό θέρμανσης 10°C ανά λεπτό. Πραγματοποιήθηκαν συστηματικές μελέτες σε συσκευές, συμμετρικές και ασύμμετρες για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχιτεκτονικής διάταξης και της τάσης λειτουργίας στην απόδοση και σταθερότητα των υπερπυκνωτών. Το δείγμα με την περισσότερη

αναλογία σε KOH έδειξε σημαντική αύξηση στην ειδική επιφάνεια και όγκο των πόρων σε σχέση με το άλλο δείγμα. Συγκεκριμένα σε χρήση σε συμμετρικό υπερπυκνωτή είχε σταθερότητα της τάξης του 96% μετά από 10000 κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης, ηλεκτροχημική επίδοση με  $\sim 16,1 \text{ W h kg}^{-1}$  ειδική ενέργεια σε ειδική ισχύ  $0,454 \text{ kW kg}^{-1}$  και 92,2% διατήρηση της ειδικής χωρητικότητας μετά από 10 000 κύκλους. Για την καταγραφή της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων του άνθρακα από κουκουνάρι και του ενεργού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) (Εικόνα 8). Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) και η κατανομή μεγέθους των πόρων εκτιμήθηκε με την ισοθερμική εκρόφηση της τεχνικής Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Το ηλεκτρόδιο εργασίας κατασκευάστηκε αναμειγνύοντας 75% κ.β. γυμνού ή ενεργού άνθρακα, 5% κ.β. φθοριούχου πολυβινυλιδενίου και 20% κ.β. μαύρου ακετυλενίου με κατάλληλη ποσότητα N-Μεθυλ-2-πυρρολιδόνης. Στη συνέχεια το αιώρημα που προέκυψε επαλείφθηκε πάνω σε συλλέκτη ρεύματος με πλέγμα απο οξειδωμένο χάλυβα γεωμετρικής επιφάνειας  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  και ξηράθηκε στους  $80^\circ\text{C}$  κατά τη διάρκεια της νύχτας για την απομάκρυνση του διαλύτη. Τέλος η μάζα του ηλεκτροενεργού υλικού που υπήρχε σε ένα μόνο ηλεκτρόδιο σε συσκευές τριών ηλεκτροδίων και συμμετρικές ήταν περίπου 3mg (Rajesh *et al.*, 2020)



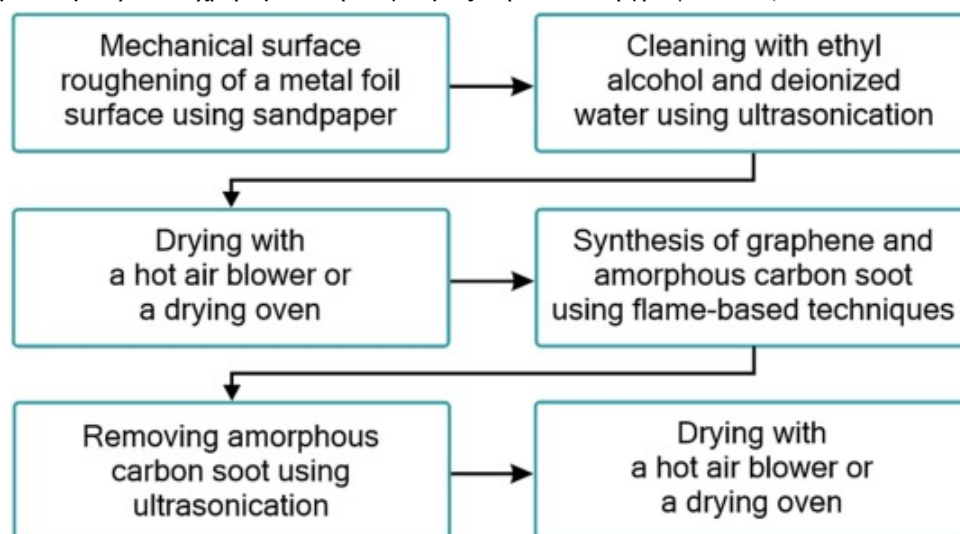
Εικόνα 8. Εικόνες SEM δειγμάτων (A, B) BPC; (C, D) PAC2; (E, F) PAC4(Πηγή: Rajesh *et al.*, 2020)

### 3.1.2 Ηλεκτρόδια από γραφένιο

Το γραφένιο έχει εξαγωνική δομή και δισδιάστατη επίπεδη επιφάνεια. Ένα φύλλο γραφένιου έχει πάχος 1nm. Ο γραφίτης είναι αποτέλεσμα πολλών φύλλων γραφένιου τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο. Για τον χωρισμό τους σε μεμονωμένα φύλλα εφαρμόζεται διαδικασία οξείδωσης-αναγωγής για να σπάσουν οι δεσμοί Van der Waals. Οι πολύ καλές μηχανικές, ηλεκτρικές, και θερμικές ιδιότητες του υλικού το καθιστούν ένα από τα πιο σπουδαία υλικά και οι εφαρμογές του είναι πάρα πολλές. Το γραφένιο είναι το καλύτερο προϊόν από άνθρακα για την προσρόφηση οργανικών ουσιών.

Συγκριτικά με άλλες μορφές άνθρακα όπως είναι ο ενεργός άνθρακας και οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο έχει καλύτερες αποδόσεις όσο αφορά στην οργανική προσρόφηση (Kumar et al., 2017). (Bello and Raman, 2018), (Farid and Andou, 2022), (Soffian et al., 2022)

Ο Prikhodko et al. (2023) μελέτησε το ενδεχόμενο σύνθεσης ηλεκτροδίων από βιομάζα για χρήση σε υπερπυκνωτή, στον οποίο θα χρησιμοποιούσε χαμηλής ποιότητας γραφένιο. Ανέπτυξε γραφένιο σε υπόστρωμα νικελίου χρησιμοποιώντας φλόγα από προανάμιξη προπανίου, οξυγόνου και αργόν. Για τη χρήση του γραφενίου στον υπερπυκνωτή χρησιμοποίησε τη μέθοδο της πυρόλυσης (Εικόνα 9) για να συνθέσει ενεργό άνθρακα από άχυρο κριθαριού. Εφόσον το δείγμα καθαρίστηκε, αποξηράθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 110°C για 12 ώρες. Η πυρόλυση έγινε με παρουσία αζώτου σε κατακόρυφο σωληνωτό κλίβανο στους 550°C για 100 λεπτά. Το δείγμα στη συνέχεια αναμίχθηκε με υδροξείδιο του καλίου για τη χημική ενεργοποίηση σε δοχείο φτιαγμένο από ανοξείδωτο χάλυβα ο οποίος θερμάνθηκε στους 850°C με ρυθμό θέρμανσης 7°C ανά λεπτό με παρουσία αζώτου για 120 λεπτά. Το υλικό που συντέθηκε έδειξε πολύ υψηλή σταθερότητα της τάξεως του 98% μετά από 5000 κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης. Τα ηλεκτρόδια που συνθέτονται με αυτή την μέθοδο σε αντίθεση με τη χρήση καθαρού υποστρώματος νικελίου, έχουν χαμηλότερη χωρητικότητα λόγω της παρουσίας άμορφου γραφενίου. Η χρήση υπερήχων στο δείγμα αφαιρεί την άμορφη στρώση γραφενίου έτσι η χωρητικότητα και η αγωγιμότητα του δείγματος αυξάνεται δραματικά. Η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου επιτρέπει την συνεχή σύνθεση γραφενίου ακόμη και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μαζική σύνθεση γραφενίου. (Prikhodko et al., 2023)



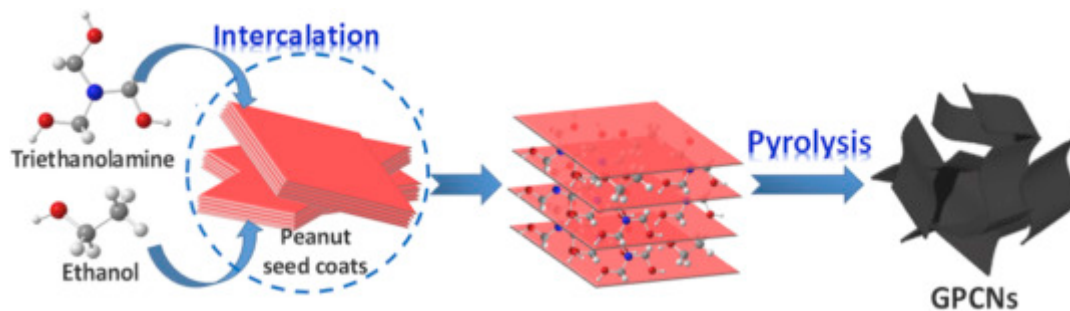
Εικόνα 9. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Prikhodko et al., 2023)

### 3.1.3 Πορώδη νανόφυλλα από άνθρακα

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της πυρόλυσης ο Liu et al. (2020) συνέθεσε πορώδη νανόφυλλα άνθρακα που μοιάζουν με γραφένιο για εφαρμογή σε μεγάλων αποδόσεων υπερπυκνωτή. Αρχικά σπόροι φιστικιού πλύθηκαν και στη συνέχεια ξηράθηκαν για να συλλεχθούν τα περιβλήματα των σπόρων τα οποία στη συνέχεια θρυμματίστηκαν. Μετά από κοσκίνηση, λήφθηκε δείγμα με μικροσκοπικούς κόκκους της τάξης των 0,5 γραμμαρίων. Τα σωματίδια εμποτίστηκαν σε διάλυμα 60



mL τριαιθανολαμίνης (58,5 % κ.β.) όπου αναδεύτηκαν έντονα και θερμάνθηκαν σε επαναρροή για μια νύχτα. Στη συνέχεια αφού έγινε διήθηση, πλύση με αιθανόλη και ξήρανση του δείγματος, άρχισε η διαδικασία πυρόλυσης παρουσία αζώτου στους 800 με 1000 °C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 4 °C ανά λεπτό. Τέλος, για τον καθαρισμό του παραγόμενου προϊόντος χρησιμοποιήθηκε διαδοχικά διάλυμα υδροχλωρίου (HCl) 1,0 M και απιονισμένο νερό. Η διαδικασία φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 10. Οι επιδόσεις χωρητικότητας των πορώδων νανόφυλλων άνθρακα που μοιάζουν με γραφένιο (GPCN) που προέρχονται από σπόρους φυστικιού (PSC) πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικό σταθμό εργασίας Gamry-1010E με τη χρήση συστήματος τριών ηλεκτροδίων και δύο ηλεκτροδίων. Το μείγμα των παραγόμενων από σπόρους φυστικιού GPCNs, αιθάλης και PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο) με αναλογία μάζας 8/1/1 πιέστηκε πάνω στον αφρό νικελίου (1 × 1 cm<sup>2</sup>) και ξηράθηκε στους 100 °C σε συνθήκες περιβάλλοντος για 12 ώρες, με αποτέλεσμα να προκύψει φόρτιση 2 mg cm<sup>-2</sup>. Στο σύστημα δύο ηλεκτροδίων, δύο ηλεκτρόδια με βάση το GPCN-PSC με ίδιο ή πολύ κοντινό βάρος και εφοδιασμένα με τον διαχωριστή (υαλώδες ύφασμα) και διάλυμα ηλεκτρολύτη (6,0 M KOH ή 1,0 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) συναρμολογήθηκαν σε κατασκευή κυψελών τύπου σάντουιτς. Στο τυπικό σύστημα τριών ηλεκτροδίων, το ηλεκτρόδιο με βάση το GPCN-PSC, η πλάκα πλατίνας και το ηλεκτρόδιο Hg/HgO χρησίμευαν ως ηλεκτρόδιο εργασίας, μετρητής και ηλεκτρόδιο αναφοράς, αντίστοιχα. Η τριαιθανολαμίνη βοήθησε στην απολέπιση των σπόρων φυστικιού και στη δημιουργία ιεραρχικής δομής πόρων. Επιπλέον, η θερμική απολέπιση οδήγησε στη δημιουργία λίγων στρωμάτων που μοιάζουν με γραφένιο με σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια 887m<sup>2</sup> ανά γραμμάριο. Ως ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή, ο υπερπυκνωτής παρουσίασε εξαιρετικά υψηλή ικανότητα ρυθμού τάσης (76,3% και 72,5% διατήρηση χωρητικότητας από 1 έως 200 A g<sup>-1</sup>) και εξαιρετική σταθερότητα (94,7% και 92,3% διατήρηση χωρητικότητας μετά από 20.000 κύκλους σε 10 A g<sup>-1</sup>) σε ηλεκτρολύτη 6 M KOH και 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Liu *et al.*, 2020)



Εικόνα 10. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Liu *et al.*, 2020)

### 3.2 Υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal carbonization - HTC)

Ακόμη μια θερμοχημική μέθοδος σύνθεσης υλικών από βιομάζα είναι η υδροθερμική ανθρακοποίηση γνωστή και ως HTC. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει, αφυδάτωση της βιομάζας, πολυμερισμό των θραυσμάτων και ενανθράκωση μέσω διαμοριακής αφυδάτωσης. Κάνοντας τροποποιήσεις στις συνθήκες αντίδρασης μπορούμε να ελέγξουμε τη δομή και τη μορφολογία του προϊόντος. Η σύνθεση επιτυγχάνεται σε υδατικό περιβάλλον και σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία (120 – 250 °C) με ή χωρίς την βοήθεια καταλυτών. Οι κύριες παράμετροι είναι ο χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία. Οι

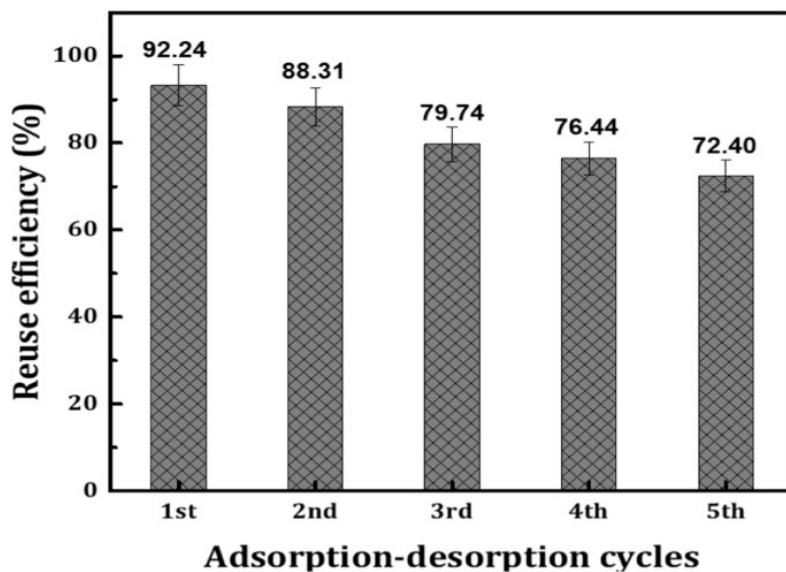
υδροθερμικοί άνθρακες που προέρχονται από υδατάνθρακες έχουν σφαιρικού σχήματος σωματίδια με διάφορες πολικές λειτουργίες. (Wang *et al.*, 2021), (Zhu and Xu, 2020)

### 3.2.1 Μικροσφαίρες άνθρακα για προσρόφηση

Για τη σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων άνθρακα των οποίων η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ μερικών νανομέτρων μέχρι μικρόμετρα η πιο συνηθισμένη μέθοδος σύνθεσης από βιομάζα είναι η υδροθερμική. Ο Wang *et al.* (2016) είχαν συνθέσει με την υδροθερμική μέθοδο σφαίρες άνθρακα χρησιμοποιώντας σκόνη μαγιάς μύρας, υδροξείδιο του αμμωνίου και χλωριούχο σίδηρο το οποίο φάνηκε πως είχε καθοριστικό ρόλο για τον σχηματισμό της συγκεκριμένης μορφολογίας. (View of Biomass-Derived Porous Carbon: Synthesis and application for energy conversion and storage, no date), (Wang *et al.*, 2016), (Thaha *et al.*, 2024)

Οι Al-Awadi *et al.* (2022) συνέθεσαν με τη μέθοδο αυτή μικροσφαίρες άνθρακα χρησιμοποιώντας φύλλα από φοίνικα για την προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου. Για την προετοιμασία έπλυναν τα υλικά με τρεχούμενο νερό και τα έβαλαν σε φούρνο στους 80°C για 2 μέρες για να ξηραθούν. Στη συνέχεια μείωσαν το μέγεθος των υλικών χρησιμοποιώντας ένα μύλο με λεπίδες και τα διαχώρισαν σε διάφορα δείγματα ανάλογα με το μέγεθος που είχαν. Ένα δείγμα μεγέθους 2,5g μαζί με γλυκόζη τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα με 25ml από απεσταγμένο νερό όπου αναδεύτηκαν για 5 ώρες. Για την υδροθερμική ανθρακοποίηση χρησιμοποιήθηκε ένα αντιδραστήριο τύπου PARR Teflon-lined, 4744 acid digestion bomb – 45 mL, το οποίο σφραγίστηκε με τα δείγματα και θερμάνθηκε σε φούρνο στους 230°C για 4 και 8 ώρες. Εφόσον αφαιρέθηκε από τον φούρνο και έφτασε σε θερμοκρασία δωματίου έγινε διαχωρισμός του σκούρου χρώματος υγρού και των στερεών σωματιδίων με ένα μηχάνημα φυγόκεντρού, που λειτουργούσε στις 10000 στροφές ανά λεπτό, για 8 λεπτά. Στη συνέχεια το υπολειπόμενο υγρό αφαιρέθηκε με τη χρήση σύριγγας και το σκούρο καφετί υπολειπόμενο στερεό πλύθηκε με απεσταγμένο νερό και καθαρή αιθανόλη για να απομακρυνθούν τα υπολείμματα των διαλυτών. Έπειτα το στερεό δείγμα ξηράθηκε σε φούρνο στους 80 °C για 24 ώρες. Τέλος, τα παρασκευασμένα μικροσφαιρίδια άνθρακα διατηρήθηκαν σε ξηραντήρα για την απομάκρυνση της υγρασίας πριν από τη διαδικασία προσρόφησης. Με την χρήση 95% καθαρού κυανού του μεθυλενίου (MB) με τιμή 6Ph πραγματοποιήθηκαν για 3 ώρες πειράματα σε διάφορα δοχεία με διαφορετικές συγκεντρώσεις MB διατηρώντας όμως την ποσότητα των σωματιδίων άνθρακα σε 0,25g. Παρατηρήθηκε πως τα σφαιρίδια από άνθρακα που συντέθηκαν διατήρησαν το 72,40% της αποτελεσματικότητας της αρχικής συγκέντρωσης τους μετά από 5 συνεχόμενες χρήσεις για προσρόφηση του MB. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της μορφολογίας της επιφάνειας των παρασκευασμένων μικροσφαιριδίων άνθρακα. Οι μετρήσεις φυσικής απορρόφησης αζώτου πραγματοποιήθηκαν στους 77 K (Εικόνα 11). Πριν από τη μέτρηση, τα δείγματα απαερώθηκαν υπό κενό στους 473 K για 3 ώρες. (Al-Awadi *et al.*, 2022)



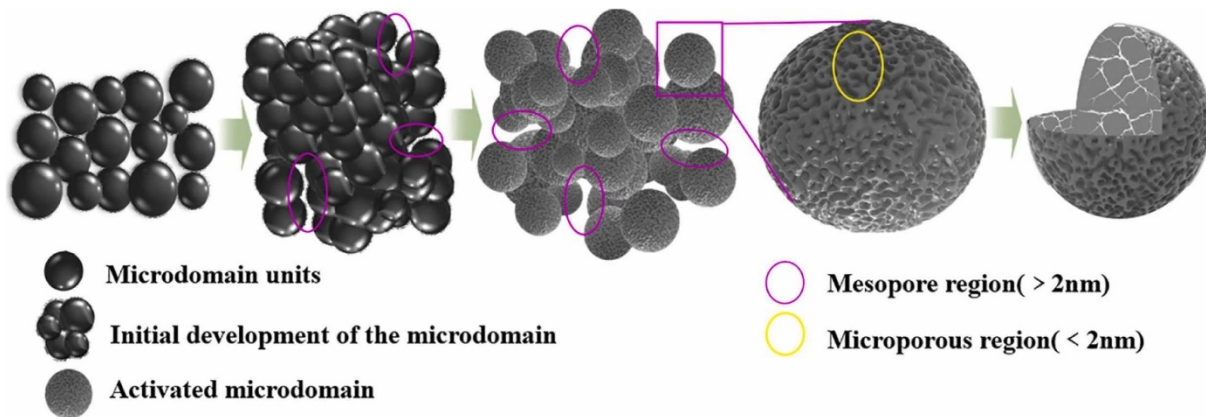


Εικόνα 11. Ποσοστά αποτελεσματικότητας στις πέντε χρήσεις (Πηγή: Al-Awadi et al., 2022)

### 3.2.2 Ενεργός άνθρακας για προσρόφηση

Οι Yao et al. (2023) χρησιμοποίησαν σαν πρώτη ύλη βιομάζας γλυκόζη και βαγάση ζαχαροκάλαμου για την σύνθεση ενεργού βιοάνθρακα για την χρήση σε συστήματα προσρόφησης πτητικών οργανικών ουσιών (Volatile organic compounds, VOCs). Αρχικά η πρώτη ύλη αναμιχθηκε με απεσταγμένο νερό και p-τολουλενοσουλφονικό οξύ σε ένα επενδυμένο με τεφλόν αυτόκλειστο. Το αυτόκλειστο τότε θερμάνθηκε στους 180°C για 6, 12, 18, και 24 ώρες από τους οποίους χρόνους παραμονής παρασκευάστηκε ένα στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα, ο υδροάνθρακας (hydrochar HC). Έπειτα ο HC διαχωρίστηκε από το μείγμα στερεού-υγρού και ξηράθηκε για μια νύχτα στους 80°C όπου στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για χημική ενεργοποίηση. Στη συνέχεια τα μείγματα HC και οι σκόνες χλωριούχου ψευδάργυρου (ZnCl<sub>2</sub>) σε διάφορες σταθερές αναλογίες μάζας (2, 3, 4 και 5) θερμαίνονται από τους 30 °C σε διάφορες θερμοκρασίες ενεργοποίησης (500, 600, 700 και 800 °C) για 120 λεπτά σε σωληνωτό κλίβανο με παρουσία αζώτου (N<sub>2</sub>), με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 5 °C ανά λεπτό. Μετά την ψύξη του ενεργοποιημένου προϊόντος σε θερμοκρασία δωματίου, γίνεται πλύση με απεσταγμένο νερό μέχρι να φτάσει σε ουδέτερο pH. Τα τελικά προϊόντα στεγνώνονται σε φούρνο στους 80 °C για 12 ώρες, με αποτέλεσμα την παραγωγή του βιοάνθρακα (PAHC). Η επιφάνεια και το πορώδες του βιοάνθρακα προσδιορίστηκαν μέσω ισόθερων προσρόφησης-απορρόφησης αζώτου (N<sub>2</sub>), με προεπεξεργασία στους 150°C για 5 ώρες υπό κενό πριν από τη δοκιμή. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Brunauer-Emmett-Teller (BET) υπολογίστηκαν η επιφάνεια (SBET) και ο συνολικός όγκος πόρων (V<sub>tot</sub>). Η κατανομή του μεγέθους των πόρων και η επιφάνεια των μικροπόρων (S<sub>micro</sub> < 2 nm) υπολογίστηκαν με τη θεωρία πυκνότητας λειτουργικών (DFT), ενώ η επιφάνεια των μεσοπόρων καθορίστηκε με τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda. Η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FE-SEM). Για τον υπολογισμό της προσρόφησης των πτητικών οργανικών ουσιών χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο σε περιεκτικότητα 500ppm αναμιγμένο με ξηρό αέρα περιεκτικότητας 100ppm για να σχηματιστεί μολυσμένο αέριο εισόδου 100ppm με ρυθμό ροής 100ml ανά λεπτό. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και με την χρήση 0,05g του πορώδους

βιοάνθρακα. Μετά από αρκετές δοκιμές παρατηρήθηκε πως η αναλογία νερού προς βιομάζα 6:1 ήταν η πιο ευνοϊκή όσο αφορά την προσρόφιση του τολουολίου με 435,8mg ανά γραμμάριο. (Yao *et al.*, 2023)



Εικόνα 12. Ανάπτυξη των πόρων(Πηγή: Yao *et al.*, 2023)

### 3.2.3 Μεσοπορώδες διοξείδιο του πυριτίου για προσρόφιση

Σε έρευνα του ο S. Xu *et al.* (2023) σύνθεσε μεσοπορώδες διοξείδιο του πυριτίου (ΜΔΠ) για προσρόφιση διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιώντας στάχτη από βιομάζα η οποία αποτελείται κυρίως από άχυρο καλαμποκιού, άχυρο σίτου και δασικά απόβλητα. Με τη χρήση της μεθόδου σύντηξης αλκαλίων εξήγαγε το πυρίτιο από τις στάχτες της βιομάζας. Συγκεκριμένα 5 γραμμάρια στάχτης αναμίχθηκαν με συγκεκριμένη ποσότητα υδροξειδίου του νατρίου και τοποθετήθηκαν σε ένα χωνευτήρι από νικέλιο. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 450-500°C για 30 λεπτά έως 3ώρες για να ληφθούν συσσωματώματα υπολειμμάτων καύσης. Τα υπολείμματα αναμίχθηκαν με καθαρό νερό σε αναλογία στερεού – υγρού 1:10 και έγινε χρήση μαγνητικής ανάδευσης για την ανάμιξη του μείγματος για 2 ώρες. Στη συνέχεια λήφθηκε το εκχύλισμα με διήθηση μετά την ανάδευση το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή πυριτίου για τη σύνθεση μεσοπορώδων υλικών πυριτίου. Για τη σύνθεση του ΜΔΠ, βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο διαλύθηκε σε 50 mL διαλύματος εκχυλίσματος πυριτίου και αναδεύτηκε πλήρως σε θερμοκρασία δωματίου. Για τη ρύθμιση του pH του μείγματος σε  $10 \pm 0,5$  χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ το οποίο αναδεύτηκε για 2 ώρες με μαγνητική ανάδευση. Το μίγμα στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ένα υδροθερμικό αντιδραστήρα επενδυμένο με τεφλόν. Όταν αφαιρέθηκε το μίγμα, με την χρήση της φυγοκέντρησης λήφθηκε ένα λευκό ίζημα το οποίο ξηράθηκε στους 105°C. Έπειτα το επιφανειοδραστικό πρότυπο απομακρύνθηκε από τη λευκή σκόνη με πύρωση στους 550 °C για 6 ώρες σε κλίβανο. Το υλικό που συντέθηκε είχε ειδική επιφάνεια 495.849m<sup>2</sup>/g και διάμετρο πόρου 3.775nm. Η μέγιστη προσρόφιση του CO<sub>2</sub> έφτασε μέχρι και 0,749mmol/g στους 25°C και πίεση 1 bar. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το μεσοπορώδες διοξείδιο του πυριτίου που συντέθηκε εξακολουθούσε να έχει περισσότερο από 90% δυνατότητα προσρόφισης μετά από 5 συνεχόμενες δοκιμές. (S. Xu *et al.*, 2023)

### 3.2.4 Κουκκίδες άνθρακα

Οι κουκκίδες άνθρακα έχουν διάμετρο μικρότερη των 10nm και είναι μια εναλλακτική λύση στις κβαντικές τελείες οι οποίες έχουν βάση μέταλλα λόγω της σύνθεσης και της βιοσυμβατότητας τους. Οι βιοαισθητήρες, φορείς φαρμάκων, και οι ανιχνευτές βιοαπεικόνισης είναι μερικές από τις εφαρμογές τους, λόγω της χαμηλής τοξικότητας, της καλής βιοσυμβατότητας και των εξαιρετικών ιδιοτήτων φθορισμού τους. (Tuerhong, Xu and Yin, 2017)

Χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη βιομάζας την κοινή πόα (είδος γρασιδιού) ο Krishnaiah et al. (2022) συνέθεσαν φθορίζουσες κουκκίδες άνθρακα οι οποίες είχαν καλές υδρόφιλες οπτικές ιδιότητες. Διαπίστωσαν πως στην παρουσία των κατιόντων σιδήρου(III) και μαγγανίου(II) οι κουκκίδες «έσβηναν» και το φθορίζον έντονο κυανό-μπλε χρώμα που υπό κανονικές συνθήκες φαινόταν κατά την ακτινοβόληση με υπεριώδες φως 365nm χανόταν με γραμμικό ρυθμό. Σύμφωνα με τη σχέση Stern-Volmer υπολογίστηκε το όριο ανίχνευσης (LOD) και οι τιμές LOD για τα ιόντα  $Fe^{3+}$  ή  $Mn^{2+}$  υπολογίστηκαν ως 1,4 και 1,2  $\mu M$ , αντίστοιχα, με εύρος ανίχνευσης από 5,0 έως 25  $\mu M$ . Για τη σύνθεση (Εικόνα 13) αρχικά αποξηράθηκε καλά η βιομάζα και αλέστηκε σε μύλο όπου στη συνέχεια χρησιμοποιώντας κόσκινο για τη λήψη δείγματος σκόνης. Στη συνέχεια σε 50mL διπλά απεσταγμένου νερού, αναμίχθηκαν 0,3g σκόνης και με αργό ρυθμό ακόμη 0,3mL αιθυλενοδιαμίνης. Το διάλυμα υποβλήθηκε στη συνέχεια σε υπερήχους για 30 λεπτά. Το καλά διασκορπισμένο διάλυμα μεταφέρθηκε στη συνέχεια σε αυτόκαυστο με επικάλυψη τεφλόν, το οποίο κλείστηκε ερμητικά και διατηρήθηκε σε φούρνο θερμού αέρα και η απανθράκωση πραγματοποιήθηκε για 36 ώρες στους 180 °C. Το λαμβανόμενο ακατέργαστο υλικό διηθήθηκε μέσω μεμβράνης 0,22  $\mu m$  για την απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων. Τέλος με ξήρανση κατάψυξης του διαλύματος λήφθηκαν οι κουκκίδες άνθρακα από τη κοινή πόα. (Krishnaiah et al., 2022)



Εικόνα 13. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Krishnaiah et al., 2022)

### 3.3 Φυσική ενεργοποίηση (Physical activation)

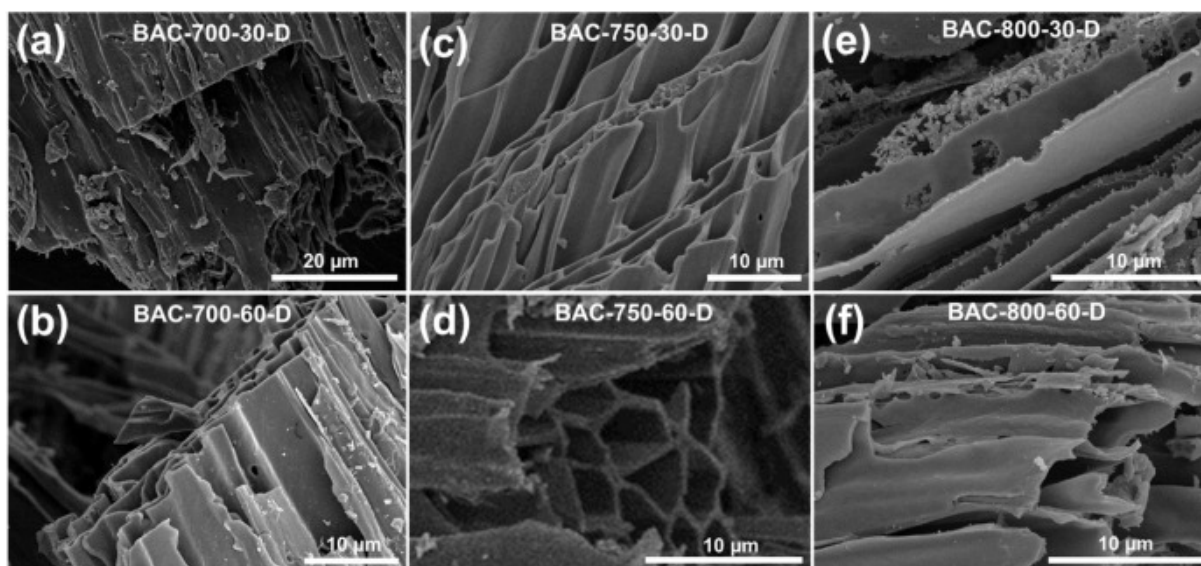
Η φυσική ενεργοποίηση συνήθως είναι διαδικασία δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο είναι η πυρόλυση της βιομάζας για την παραγωγή βιοκαρβόνου σε θερμοκρασίες 400 °C–850 °C, και έπειτα ακολουθεί ελεγχόμενη αεριοποίηση σε θερμοκρασίες 600–1200 °C με χρήση αερίων όπως ατμός,  $CO_2$ , αέρα ή μείγμα αυτών. Κατά την πυρόλυση παράγονται αποδιοργανωμένοι άνθρακες από την αποσύνθεση της

πίσσας οι οποίοι φράσσουν τους πόρους του βιοκαρβούνου και μειώνουν την ειδική του επιφάνεια. Έτσι με την ελεγχόμενη αεριοποίηση το βιοκάρβουνο μπορεί να προχωρήσει σε περαιτέρω αποσύνθεση και να αποκτήσει πλήρως ανεπτυγμένη και προσβάσιμη πορώδη δομή. Η χρήση του CO<sub>2</sub> σαν αέριο ενεργοποίησης είναι πιο διαδεδομένο λόγω της ευκολίας χρήσης του, του βραδύτερου ρυθμού αντίδρασης και των ευέλικτων παραμέτρων. Επιπλέον η πλειονότητα των ενεργών ατόμων άνθρακα μπορεί να εξαλειφθεί επιλεκτικά από το βιοκάρβουνο με την ενεργοποίηση του CO<sub>2</sub>. (Li *et al.*, 2020), (Zhu and Xu, 2020)

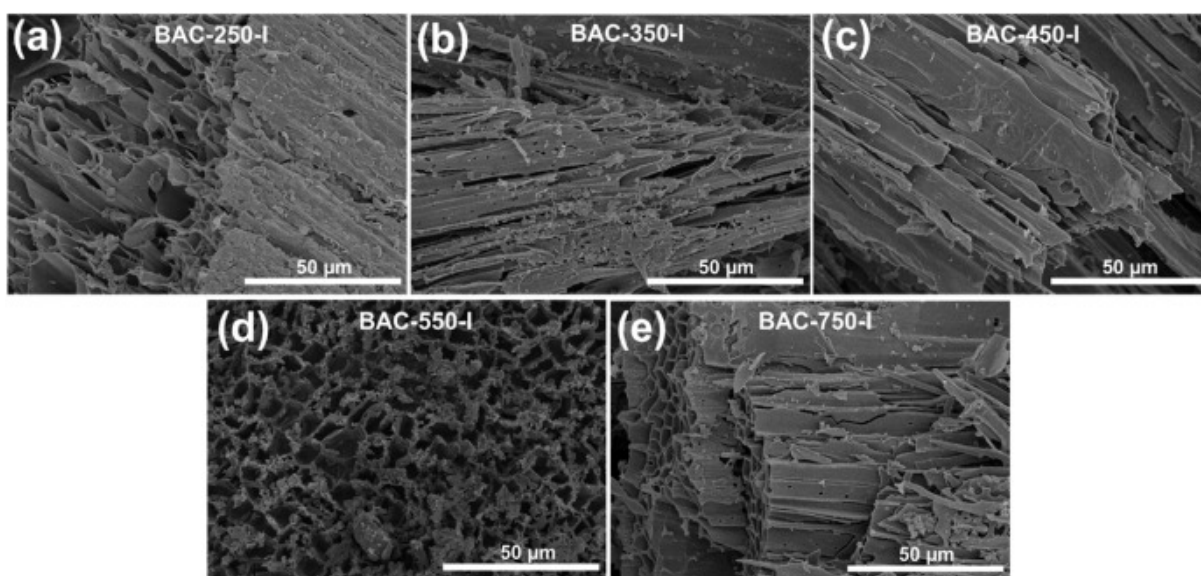
### 3.3.1 Ηλεκτρόδια από ενεργό άνθρακα

Για τη παραγωγή ενεργού άνθρακα για χρήση σε ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών οι Jiang *et al.* (2020) χρησιμοποίησαν κομμάτια από υβριδική ιτιά. Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της πυρόλυσης και της φυσικής ενεργοποίησης. Η άμεση διαδικασία ενεργοποίησης πραγματοποιήθηκε σε σωληνωτό κλίβανο όπου 3 δείγματα από 10g βιομάζας τοποθετήθηκαν και θερμάνθηκαν στους 700°C, 750°C και 800°C υπό συνεχή ροή διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub> 20sccm) όπου παρέμειναν στην μέγιστη θερμοκρασία για 30 με 60 λεπτά. Σημειώνετε πως ο ρυθμός θέρμανσης είχε καθοριστεί στους 10°C ανά λεπτό. Για την έμμεση διαδικασία ενεργοποίησης η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε στους 250°, 350°, 450°, 550° και 750 °C για περίοδο 30 λεπτών υπό ροή αζώτου. Τα δείγματα και ο ρυθμός θέρμανσης ήταν παρόμοια με την άμεση ενεργοποίηση. Στη συνέχεια έγινε ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub> στους 800°C για 60 λεπτά όπου επίσης ο ρυθμός θέρμανσης καθορίστηκε στους 10°C ανά λεπτό. Συγκριτικά άμεσα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσίασαν ειδική επιφάνεια 738,7m<sup>2</sup>/g και όγκο πόρων 0,37cm<sup>3</sup>/g μετά από επεξεργασία στους 800°C για 60 λεπτά, ενώ τα δείγματα με την έμμεση ενεργοποίηση παρουσίασαν ειδική επιφάνεια 750,7m<sup>2</sup>/g και όγκο πόρων 37cm<sup>3</sup>/g στις συνθήκες 450°C πυρόλυση και ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub> στους 800°C για 60 λεπτά. Αυτό σημαίνει πως ο όγκος των μικροπόρων επηρεάζεται κυρίως από τη δεύτερη φάση που είναι η φυσική ενεργοποίηση με CO<sub>2</sub>. Τα ηλεκτρόδια ενεργού άνθρακα παρουσίασα ειδική χωρητικότητα 80,9 και 92,7F/g σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος 100mA/g για την άμεση και έμμεση ενεργοποίηση αντίστοιχα. Τέλος μετρήθηκε πολύ χαμηλή απώλεια της τάξεως <0,5% μετά από 1000 κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης υποδεικνύοντάς την υψηλή σταθερότητα. (Jiang *et al.*, 2020) Στην πιο κάτω Εικόνα 14 φαίνονται λήψεις από μικροσκόπιο σάρωσης για το δείγμα με την άμεση ενεργοποίηση και στην Εικόνα 15 για την έμμεση ενεργοποίηση.





Εικόνα 14. Εικόνες SEM με άμεση ενεργοποίηση (Πηγή: Jiang et al., 2020)



Εικόνα 15. Εικόνες SEM με έμμεση ενεργοποίηση (Πηγή: Jiang et al., 2020)

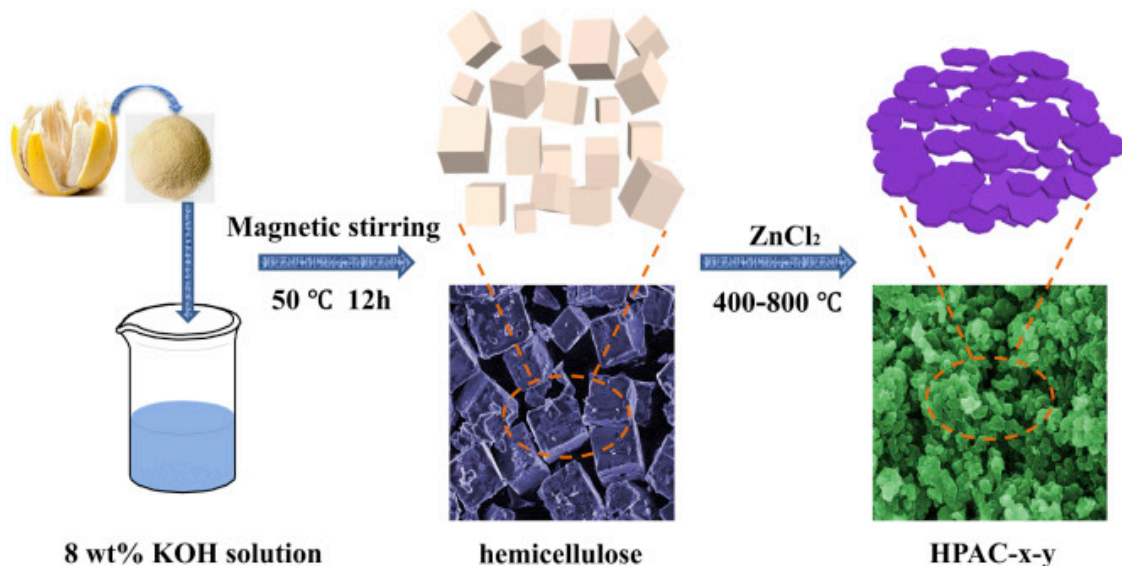
### 3.4 Χημική ενεργοποίηση (Chemical activation)

Η χημική ενεργοποίηση γίνεται με την χρήση χημικών ουσιών όπως οξέα, βάσεις και άλατα, πριν ή μετά την ανθρακοποίηση με μια μέθοδο όπως είναι η πυρόλυση. Μερικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and ZnCl<sub>2</sub>. Οι χημικοί αυτοί παράγοντες δρουν σαν αφυδατικοί για την εξάλειψη τυχόν υπολειμμάτων μορίων νερού αλλά και σαν οξειδωτικά για να σχηματιστούν νανοπορώδη υλικά άνθρακα. Για παράδειγμα, το KOH δρα ως οξειδωτικός παράγοντας ενώ τα H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και ZnCl<sub>2</sub> είναι αφυδατικά. Με τη μέθοδο αυτή η καύση του άνθρακα γίνεται μεταξύ 400 με 900 °C. Οι παράγοντες ενεργοποίησης βελτιώνουν το πορώδες και την ειδική επιφάνεια. Μερικά πλεονεκτήματα της χημικής ενεργοποίησης σε αντίθεση με την φυσική είναι ότι (i) οι πόροι είναι καλά αναπτυγμένοι και το μέγεθος των πόρων είναι πιο ελεγχόμενο, (ii) η απόδοση άνθρακα

είναι υψηλή, (iii) η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι χαμηλότερη και ο χρόνος ενεργοποίησης είναι μικρότερος, (iv) τα υλικά άνθρακα έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια. (Zhu and Xu, 2020), (Matsagar *et al.*, 2021)

### 3.4.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα

Σύμφωνα με τους Lin *et al.* (2020) η ενεργοποίηση με χλωριούχο ψευδάργυρο ( $ZnCl_2$ ) βοηθά στην δημιουργία πόρων και επηρεάζει την μορφολογία των υλικών. Στην έρευνα τους είχαν χρησιμοποιήσει φλούδες από κόμμι, από το οποίο χρησιμοποίησαν 10g σκόνης από την βιομάζα σε 200ml υδροξείδιο του καλίου (KOH) το οποίο αναδεύτηκε μαγνητικά στους 50°C για 12 ώρες. Με φυγοκέντρηση, ξήρανση υπό κενό κατά την διάρκεια της νύχτας σε φούρνο ξήρανσης πήραν την ημικυτταρίνη. Έπειτα η ημικυτταρίνη αναμίχθηκε με  $ZnCl_2$  σε αναλογία μάζας 1:1 και ενεργοποιήθηκαν στους 500°C για 2 ώρες με παρουσία αζώτου. Ο ενεργός άνθρακας που συντέθηκε είχε ειδική επιφάνεια 1361m<sup>2</sup>/g, ειδική χωρητικότητα 302.4 F g<sup>-1</sup> σε τάση 0,5V/g και 6M KOH, καθώς και διατήρηση της τάξεως 98,6% στην χωρητικότητα μετά από 10000 κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης. Τα ηλεκτρόδια που έχουν ληφθεί παρουσιάζουν πυκνότητα ισχύος 349,9 W kg<sup>-1</sup> και πυκνότητα ενέργειας 11,7 W h/kg στο σύστημα δύο ηλεκτροδίων. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι η νέα μέθοδος σύνθεσης πορωδών υλικών ενεργού άνθρακα με βάση την ημικυτταρίνη είναι εφικτή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιοποίηση των πόρων βιομάζας και την εξοικονόμηση ενέργειας για τη βιομηχανική παραγωγή. (Lin *et al.*, 2020) Στην ακόλουθη Εικόνα 16, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που ακολουθήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία των Li *et al.* (2020)



Εικόνα 16. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Lin *et al.*, 2020)

Ο Yeleuon *et al.* (2021) σύνθεσε πορώδη άνθρακα που μοιάζε με γραφένιο χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη κελύφη από καρύδια. Αρχικά για την ανθρακοποίηση της βιομάζας άλεσε σε κρουστικό μύλο τα κελύφη καρυδιού όπου στη συνέχεια τα δείγματα που έλαβε τα οποία ήταν της τάξης των 2-

6mm πλύθηκαν και αποξηράθηκαν στους 120°C σε θάλαμο ξήρανσης. Στη συνέχεια απανθράκωσε τα δείγματα στους 480°C για 110 λεπτά με ρυθμό 5°C ανά λεπτό σε αδρανή ατμόσφαιρα και παρουσία από αργό (Ar) με ροή 160sccm. Με τη χρήση σκόνης υδροξειδίου του καλίου πραγματοποιήθηκε η θερμοχημική ενεργοποίηση θερμαίνοντας το δείγμα στους 360°C για 5 ώρες. Η αναλογία βιομάζας προς τη χημική ουσία ήταν 1:4. Η χημική ενεργοποίηση έγινε εφικτή μετά από θέρμανση του δείγματος για 90 λεπτά από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 850°C με ρυθμό θέρμανσης 7°C ανά λεπτό και με την παρουσία του αργού αερίου. Αφού τα δείγματα ξεπλύθηκαν με ζεστό απιονισμένο νερό για να εξομαλυνθεί το pH μπήκαν σε θάλαμο ξήρανσης στους 120°C για 10 ώρες και σε θάλαμο ξήρανσης υπό κενό για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150°C σε πίεση 10-2-10-3 Torr. Τέλος 5-7 στρώματα γραφηνίου συντέθηκαν με ειδική επιφάνεια 2800m<sup>2</sup> ανά γραμμάριο, ειδική χωρητικότητα 263F/g και με απόδοση 99.4% σε βαρυμετρική πυκνότητα ρεύματος 1000mA/g. (Yelevon *et al.*, 2021)

### 3.4.2 Ενεργός άνθρακας για προσρόφιση

Για τη σύνθεση σωματιδίων ενεργού άνθρακα ο Mohan *et al.* (2024) έκοψε και αποξήρανε στους 100°C βιομάζα από φραγκοσυκιά. Χρησιμοποιώντας μύλο άλεσε τη βιομάζα σε μικρά σωματίδια τα οποία ανάμιξε σε διάφορες ποσότητες σκόνης από χλωριούχο ψευδάργυρο. Το μείγμα με τη χρήση σωληνωτού κλίβανου απανθρακώθηκε σε θερμοκρασίες 400°C με 600°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C ανά λεπτό με την παρουσία αζώτου. Η μαύρη σκόνη που προέκυψε ξεπλύθηκε με υδροχλώριο και νερό για να αποκτήσει ουδέτερο pH. Στη συνέχεια ξηράθηκε σε φούρνο θερμού αέρα στους 100°C για μια νύχτα. Ο ενεργός άνθρακας που συντέθηκε χρησιμοποιήθηκε για αναστρέψιμη δέσμευση πτητικού ιωδίου και είχε ειδική επιφάνεια 1869m<sup>2</sup>/g, πορώδη όγκο 1,7cm<sup>3</sup>/g και προσροφητική ικανότητα 408wt% σε ξηρό αέρα στους 80°C. (Mohan *et al.*, 2024) Στην ακόλουθη Εικόνα 17, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που ακολουθήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία των Mohan *et al.*, 2024)



Εικόνα 17. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Mohan *et al.*, 2024)

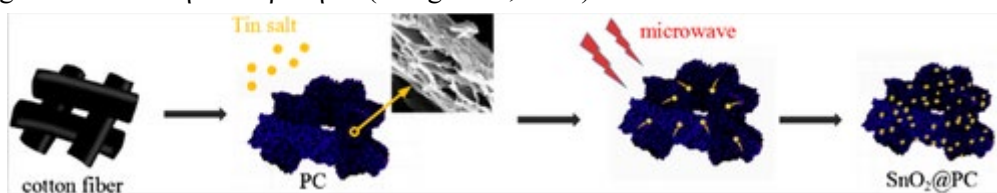
### 3.5 Ανθρακοποίηση με χρήση πρότυπων (Template carbonization)

Η σύνθεση ανθρακούχων υλικών με την χρήση πρότυπου (template) χρησιμοποιείται κυρίως για υλικά με μέγεθος πόρων από 1 έως 200 nm και μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Έχουμε σκληρά και μαλακά πρότυπα. Στα σκληρά κατατάσσονται οι ζεόλιθοι, τα μεσοπορώδη πυρίτια, πήλινα υλικά που εάν χρησιμοποιηθούν τα ληφθέντα υλικά άνθρακα αντιγράφουν την μορφολογία του προτύπου και διατηρούν την πορώδη δομή μετά την αφαίρεση του. Τα μαλακά πρότυπα περιλαμβάνουν οργανικά μόρια για την παραγωγή μεσοπορώδους υλικών άνθρακα με ελεγμένη δομή πόρων. Και στις δυο περιπτώσεις είτε σκληρά είτε μαλακά πρότυπα μπορούμε να ελέγξουμε τον σχηματισμό πόρων κατά την διαδικασία της ανθρακοποίησης για να έχουμε όσο το δυνατό καλύτερα αποτελέσματα. (Chakraborty *et al.*, 2022)

#### 3.5.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα

Για την σύνθεση πορώδους άνθρακα για εφαρμογή σαν άνοδος σε χρήση σε μπαταρίες λιθίου οι Gong *et al.* (2021) χρησιμοποίησαν ίνες βαμβακιού και πρότυπο με ιόντα μαγνησίου ( $Mg^{2+}$ ). Στο πείραμα (Εικόνα 18), 2,5g νιτρικού μαγνησίου διαλύθηκαν σε 10ml απεσταγμένου νερού για να δημιουργηθεί ομοιογενές διάλυμα. Στη συνέχεια 1,5g από απορροφητικές ίνες βαμβακιού αναμίχθηκαν και απορρόφησαν πλήρως το διάλυμα. Έπειτα αφαιρέθηκε και ξηράθηκε στους 60°C κατά τη διάρκεια της νύχτας. Το αποξηραμένο πλέον δείγμα θερμάνθηκε στους 800°C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 5°C ανά λεπτό με την παρουσία αζώτου ( $N_2$ ) σε σωληνωτό κλίβανο. Στη συνέχεια αφού ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου εμποτίστηκε σε 2m υδροχλωρίου (HCl) για 24 ώρες. Τέλος, χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό και αιθανόλη το δείγμα πλύθηκε 3 φορές και ξηράθηκε εκ νέου στους 100°C υπό κενό και ο πορώδης άνθρακας ετοιμάστηκε.

Για τη ετοιμασία των ανιόντων ηλεκτροδίων σωματίδια από οξείδιο του κασσίτερου ( $SnO_2$ ) τοποθετήθηκαν στον πορώδη άνθρακα με την χρήση της μεθόδου με μικροκύματα. Τα ηλεκτρόδια που συντέθηκαν έδειξαν υψηλή ειδική χωρητικότητα 508mAh/g σε πυκνότητα τάσης ρεύματος 300mA/g και πολύ καλή σταθερότητα. (Gong *et al.*, 2021)



Εικόνα 18. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Gong *et al.*, 2021)

### 3.6 Microwaved-assisted carbonization (MAC)

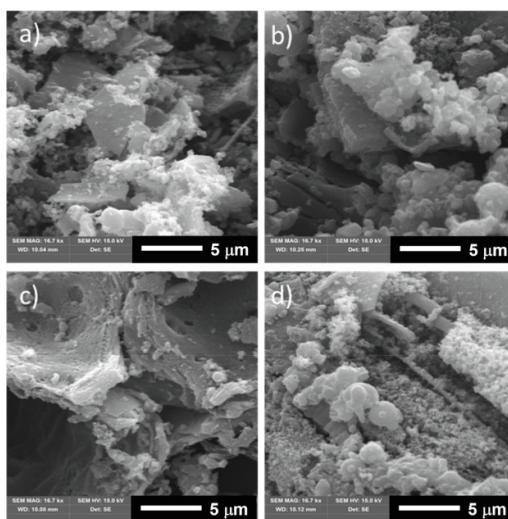
Η ανθρακοποίηση με τη βοήθεια μικροκυμάτων μπορεί να ανθρακοποιήσει δείγματα βιομάζας με θερμοκρασίες που αλλάζουν από το εσωτερικό του δείγματος στην εξωτερική επιφάνεια, κάτι που είναι ταχύτερο και πιο αποτελεσματικό όχι μόνο για τη μείωση του χρόνου επεξεργασίας αλλά και για την εξοικονόμηση ενέργειας. Λόγω της άμεσης και ομοιόμορφης θέρμανσης των δειγμάτων, η θέρμανση με τη βοήθεια μικροκυμάτων μπορεί να επιταχύνει πολλές διαδικασίες και να επηρεάσει τις ιδιότητες των επεξεργασμένων υλικών. Η υψηλή θερμοκρασία και ο γρήγορος ρυθμός θέρμανσης θα



προκαλέσουν την ταχεία απώλεια βάρους των προδρόμων βιομάζας. Με την χρήση της MAC είναι πολύ δύσκολο να ελέγξουμε την δομή και τις ιδιότητες των BCM ρυθμίζοντας τον ρυθμό θέρμανσης και τη θερμοκρασία. Η ακτινοβολία μικροκυμάτων μπορεί να ενεργοποιήσει μόρια κυτταρίνης και να ενισχύσει τις συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων, επιταχύνοντας την ετερογενή διαδικασία υδρόλυσης. (Wang *et al.*, 2021)

### 3.6.1 Ενεργός άνθρακας για προσρόφηση

Σε έρευνα των Cruz *et al.* (2024) για τη σύνθεση ενεργού άνθρακα για προσρόφηση μεθανίου χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη βιομάζας κέλυφος από Cupuassu και βραζιλιάνικου καρυδιού. Εφόσον τα υλικά πλύθηκαν με νερό, έμειναν να στεγνώσουν σε φούρνο στους 100°C και στη συνέχεια κόπηκαν σε μύλο με λεπίδες σε μικρά κομματάκια τα οποία κοσκινίστηκαν από κόσκινα των 2mm και 0,5mm. Με τη χρήση κιτρικού οξέος σαν καταλύτη παρασκευάστηκαν τα υδάτινα εναιωρήματα της πρώτης ύλης. Περίπου 500 mg βιομάζας (συνολικά 8 δείγματα) χύθηκαν σε δοχείο αντίδρασης γεμάτο με 10 mL αποθέματος διαλύματος. Τα εναιωρήματα τοποθετήθηκαν σε σφραγισμένο αντιδραστήρα 100 mL PTFE για επεξεργασία με μικροκύματα. Τα υλικά ανθρακοποιήθηκαν υδροθερμικά με τη χρήση ενός εργαστηριακού σταθμού μικροκυμάτων (CEM MARS, ΗΠΑ) που λειτουργεί στα 2,45 GHz, με μέγιστη ισχύ 1600 W και κλάσματα ισχύος 10 W ελεγχόμενα από παλμούς. Το σύστημα θερμάνθηκε από τους 20 °C στους 85 °C με ρυθμό 22 °C/min και στη συνέχεια από τους 85 °C στους 145 °C με ρυθμό 7 °C/min και από τους 145 °C στους 200 °C με ρυθμό 14 °C/min. Τέλος, μια ισοθερμία διατηρήθηκε στους 200 °C για 120 λεπτά. Τα ανθρακωμένα δείγματα ενεργοποιήθηκαν σε σωληνοειδή κλίβανο υπό ροή 80 mL CO<sub>2</sub> ανά λεπτό στους 880 °C για 5 ώρες. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως AC C (Activated Carbon from Cupuassu 2 mm) και AC O (Activated Carbon from Brazilian Nutshell) για δείγματα κοσκινισμένα στα 2 mm και, AC C S (Activated Carbon from Cupuassu Small particle), AC O S (Activated Carbon from Brazilian Nutshell Small particle) για δείγματα κοσκινισμένα στα 0,5 mm. Η υψηλότερη χωρητικότητα επιτεύχθηκε με το AC O, ακολουθούμενο από το AC C, με αντίστοιχες τιμές 5,2 και 5,0 mmol/g. Ενώ ο ενεργός άνθρακας AC O S δίνει την υψηλότερη ικανότητα απορρόφησης CO<sub>2</sub> με τιμή 3,6 mmol/g. Η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων κυμαίνονταν από 0,35 cm<sup>3</sup>/g έως 0,50 cm<sup>3</sup>/g και από 840 έως 1096 m<sup>2</sup>/g αντίστοιχα. Ο ενεργός άνθρακας AC C παρουσιάζει την υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης μεθανίου 150 V/V σε πιέσεις 40 bar και εκλεκτικότητα CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 0,49 έως 1 bar. (Cruz *et al.*, 2024) Στην Εικόνα 19, παρουσιάζονται οι μικρογραφίες SEM των ενεργών ανθράκων που προέρχονται από τα απόβλητα βιομάζας και διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων της έρευνας των Cruz *et al.*, 2024.



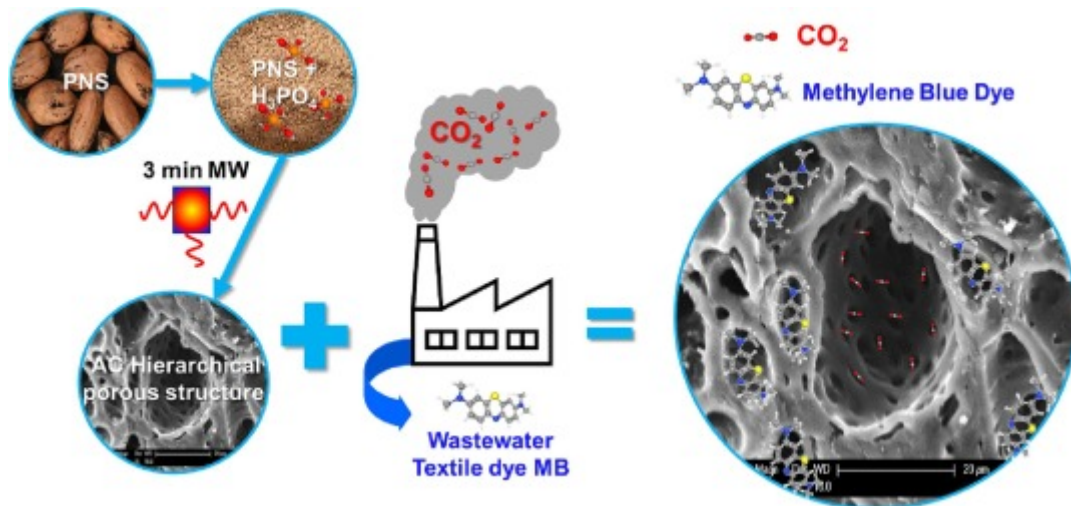
Εικόνα 19. Μικρογραφίες SEM των ενεργών ανθράκων που προέρχονται από απόβλητα βιομάζας και διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων a) AC C, b) AC O, c) AC C S and d) AC O S (Πηγή: Cruz et al., 2024)

Σε μελέτη όπου χρησιμοποιείτε μια νέα μέθοδος μιας φάσης για ταχεία σύνθεση ιεραρχικών πορώδη ενεργών ανθράκων με χρήση μικροκυμάτων και φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ ) ο Durán-Jiménez et al. (2024) χρησιμοποίησε κέλυφη από καρύδια πεκάν. Αρχικά η βιομάζα αλέστηκε για να ληφθούν σωματίδια μεγέθους περίπου 1mm, πλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράθηκε σε φούρνο στους  $70^\circ C$  για 24 ώρες. Στη συνέχεια 100 γραμμάρια δείγματος εμποτίστηκαν με φωσφορικό οξύ σε αναλογία 1:1 τα οποία μπήκαν σε ειδικό φούρνο μικροκυμάτων ο οποίος δούλευε στα 2kw και 2,45GHz. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης αέριο άζωτο έρεε στο δείγμα με ροή 5 λίτρα ανά λεπτό. Οι ενεργοί άνθρακες που συντέθηκαν είχαν ειδικές επιφάνειες μεγαλύτερες από  $1000m^2/g$ , οι οποίες επιτεύχθηκαν σε πολύ γρήγορο χρόνο και σε σχετικά χαμηλές ενέργειες (2,4GJ ανά τόνο). Συγκεκριμένα το δείγμα 0,4H4 όπου 0.4 είναι η ισχύς σε kw και H4 είναι ο χρόνος 4 λεπτών όπου συντέθηκε το δείγμα, εμφάνισε επιφάνεια  $1145 m^2g^{-1}$  και μεγέθη πόρων  $<0.7 nm$ , επιδεικνύοντας απορρόφηση  $CO_2$  4.1 και  $2.8 mmolg^{-1}$  στους 0 και  $25^\circ C$ , με υψηλή εκλεκτικότητα  $CO_2/N_2 (>38)$ . Το δείγμα παρουσίασε ταχεία απορρόφηση  $CO_2$  σε 5 λεπτά και αποτελεσματική αναγέννηση μετά από 20 κύκλους προσρόφησης-απορρόφησης. Το δείγμα 0.3H3 ανέπτυξε μεγάλο μεσοπόρο και υψηλή επιφάνεια  $1217 m^2g^{-1}$  με λιγότερο από 3 λεπτά επεξεργασίας. Η μέγιστη απομάκρυνση χρωστικής ήταν  $281 mgg^{-1}$ .

Για σκοπούς σύγκρισης λήφθηκαν αποτελέσματα πρόσληψης  $CO_2$  από δείγματα που προέκυψαν από την σύνθεση με μικροκύματα στα 0,4kW και 4 λεπτά, καθώς και από δείγμα με συμβατική θέρμανσης στους  $700^\circ C$ . Όσο αφορά την ειδική επιφάνεια των σωματιδίων δεν παρατηρήθηκε μεγάλη διαφορά γιατί η ειδική επιφάνεια ήταν  $1260 m^2g^{-1}$  στη συμβατική και  $1145m^2g^{-1}$  με τα μικροκύματα. Παρόλα αυτά για τη δέσμευση του  $CO_2$  το δείγμα που παρασκευάστηκε με θέρμανση μικροκυμάτων πέτυχε την υψηλότερη πρόσληψη  $CO_2$  ( $4,1 mmolg^{-1}$ ) σε σύγκριση με  $3,8 mmolg^{-1}$  για το συμβατικό.

Η απόδοση της θέρμανσης στις τεχνολογίες που χρησιμοποιούν μικροκύματα η διηλεκτρικότητα και ο όγκος του δείγματος με τον αντιδραστήρα είναι σημαντικός. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του εμποτισμένου πρόδρομου προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο διαταραχής κοιλότητας σε συχνότητα 2,470 GHz. Οι διηλεκτρικές απώλειες ( $\epsilon''$ ) και η σταθερά ( $\epsilon'$ ) προσδιορίστηκαν σε εύρος θερμοκρασιών από  $20^\circ C$  έως  $700^\circ C$ . Περίπου 0,1 γραμμάρια  $H_3PO_4$ -PNS τοποθετήθηκαν μέσα σε σωλήνα χαλαζία με

εσωτερική διάμετρο 2 χιλιοστών. Διατηρήθηκε ανοξική ατμόσφαιρα με ροή αζώτου με ρυθμό 1 L/min. Το δείγμα θερμάνθηκε στην καθορισμένη θερμοκρασία σε σωληνοειδή κλίβανο και στη συνέχεια μεταφέρθηκε γρήγορα στη κοιλότητα συντονισμού μικροκυμάτων μέσω αυτοματοποιημένης μηχανοκίνητης βαθμίδας. (Durán-Jiménez et al., 2024) Στην Εικόνα 20, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας για τη σύνθεση πορώδη άνθρακα από τους Durán-Jiménez et al., 2024.



Εικόνα 20. Σχηματικό διάγραμμα ροής για την ανάπτυξη ιεραρχικού πορώδη άνθρακα (Πηγή: Durán-Jiménez et al., 2024)

### 3.7 Ιοντοθερμική ενανθράκωση (Ionothermal carbonization)

Η ιοντοθερμική ενανθράκωση είναι μια σημαντική προσέγγιση για την σύνθεση ανθρακούχων υλικών από βιομάζα, στα οποία εμπεριέχονται ιοντικά υγρά τα οποία αποτελούνται από οργανικά κατιόντα και οργανικά/ανόργανα ανιόντα. Λόγω των δεσμών υδρογόνου τα ιοντικά υγρά μπορούν να διαλύσουν αποτελεσματικά και γρήγορα τη βιομάζα ευνοώντας έτσι την σύνθεση υλικών άνθρακα από βιομάζα κάτω από πιέσεις περιβάλλοντος. Το πορώδες των υλικών αυτών μπορούμε να το ελέγξουμε με το μέγεθος των ανιόντων. (Tang et al., 2021)

#### 3.7.1 Αερογέλι με νανοϊνες άνθρακα

Οι νανοϊνες άνθρακα είναι νανοελάσματα γραφενίου με περιέλιξη σε σχήμα κώνου ή κυπέλλου αντί για κανονικούς κυλινδρικούς σωλήνες. (Rathinavel, Priyadharshini and Panda, 2021), (Hoang et al., 2022)

Οι Hao et al. (2024) σύνθεσαν αερογέλι άνθρακα ενισχυμένη με ανθρακοϊνες (carbon fiber-reinforced carbon aerogel CF/CA) χρησιμοποιώντας φρουκτόζη και ιονικό υγρό (IL). Για το ιονικό υγρό μια απλή σύνθεση 4-χλωροβουτηρονιτρίλιο (10,35g, 0.1mol) και 1-μεθυλιμιδαζόλη (8,21g, 0.1mol) ανακατεύεται στους 80°C για 48 ώρες. Για τη προετοιμασία των CF/CA, 5,5g γλυκόζης διαλύονται σε 16,5g IL στους 70°C για να διευκολυνθεί η διάλυση της φρουκτόζης. Στη συνέχεια, προστέθηκε 1 wt%, 1,5 wt%, 2 wt% και 2,5 wt% προ επεξεργασμένων ινών για να σχηματιστεί ένα μείγμα. Το μείγμα φορτώθηκε σε ένα αυτόκαυστο με επένδυση πολυπροπυλενίου και υποβλήθηκε σε

επεξεργασία στους 180 °C για 18 ώρες για να ολοκληρωθεί η διαδικασία ιοντοθερμικής ενανθράκωσης. Στη συνέχεια, το υλικό που λήφθηκε πλύθηκε αρκετές φορές με αιθανόλη για την απομάκρυνση του IL και στη συνέχεια το πλένουμε αρκετές φορές σε τριτοταγή βουτανόλη για την απομάκρυνση της αιθανόλης. Μετά από ξήρανση σε κενό με υπό ψύξη για 24 ώρες, λήφθηκε ένα καφέ ή μαύρο στερεό προϊόν. Τέλος, ολοκληρώθηκε η διαδικασία ενανθράκωσης με παραμονή στους 1000 °C για 2 ώρες για να λάβουμε CF/CA. Παρατηρείται ότι τα CA αποτελούνται από πολλά νανομεγέθη σωματίδια άνθρακα, με χαμηλή πυκνότητα (0,332 g/cm<sup>2</sup>) και καλές θερμομονωτικές ιδιότητες (0,096 W-m-1-K-1). Σε σύγκριση με το CA, το CF/CA έχει καλύτερη αντοχή σε θλίψη (3,31 MPa) και σχεδόν ίδιες θερμομονωτικές ιδιότητες (0,106 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως περίπου το 95 % του IL μπορεί να ανακυκλωθεί με εξάτμιση υπό μειωμένη πίεση και το ανακυκλωμένο IL εξακολουθεί να είναι χρησιμοποίησιμο. (Hao *et al.*, 2024) Στην Εικόνα 21, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που ακολούθησαν οι Hao *et al.*, 2024 για τη σύνθεση του υλικού.



Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Hao *et al.*, 2024)

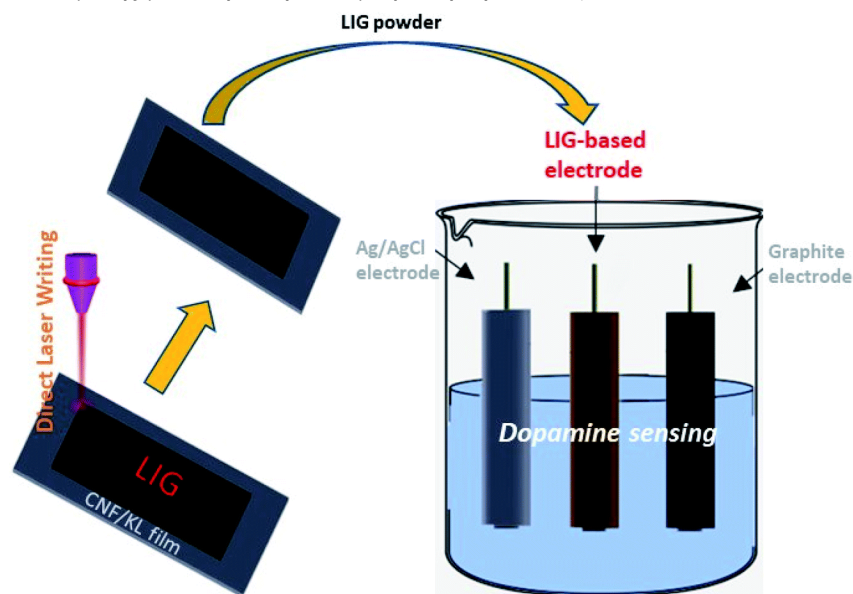
### 3.8 Laser-Inducted Carbonization (LIC)

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο με το λέιζερ μπορούμε σε μικρό χρονικό διάστημα να έχουμε πολύ υψηλές θερμοκρασίες για την ανθρακοποίηση της βιομάζας. Για παράδειγμα χρησιμοποιώντας λέιζερ CO<sub>2</sub> μπορούμε να μετατρέψουμε πολυιμίδιο σε γραφένιο. Λόγο της μεγάλης ενεργειακής έντασης, ο σχηματισμός γραφένιου χωρίς την ανάγκη για χρήση μεταλλικών καταλυτών και επικίνδυνων αερίων άνθρακα (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and CO) είναι εφικτός. (Wang *et al.*, 2021)

#### 3.8.1 Γραφένιο από νανοΐνες

Επαγόμενο με λέιζερ γραφένιο (LIG) συντέθηκε από ένα φιλμ πλήρως βασισμένο στη βιομάζα που αποτελείται από λυγνίνη kraft (KL) και νανοΐνες κυτταρίνης (CNF). Σύμφωνα με μελέτη των

Mahmood et al. (2021) η μεμβράνη CNF/KL κατασκευάστηκε με ανάμιξη CNFs με KL σε αναλογία μάζας που κυμαίνεται από 1:2 έως 1:5. Συγκεκριμένα, 1 g KL διαλύθηκε αρχικά πλήρως σε 10 mL διαλύματος NaOH 2 wt% και ακολούθησε η προσθήκη CNF σε ποσότητα 0,2-0,5 g. Το μίγμα διατηρήθηκε υπό ανάδευση μέχρι να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε πλαστικό τρυβλίο Πέτρι (διαμέτρου 9 cm) για ξήρανση στον αέρα. Η ξηραμένη στον αέρα μεμβράνη αποκολλήθηκε από το τρυβλίο Πέτρι και κόπηκε στις επιθυμητές διαστάσεις για την άμεση γραφή με λέιζερ (DLW). Για την παραγωγή LIG χρησιμοποιήθηκε λέιζερ CO<sub>2</sub> (10,6 μm), το οποίο είχε διάρκεια παλμού ~14 μs και μέγιστη ρύθμιση ισχύος 40 W. Όλες οι δοκιμές DLW πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μέγεθος δέσμης 100 μm σε απόσταση 2 mm, πυκνότητα εικόνας 1000 παλμούς ανά ίντσα (PPI) και ρυθμό σάρωσης 20 cm s<sup>-1</sup>. Η ρύθμιση της ισχύος του λέιζερ ρυθμίστηκε στο 30-90% της μέγιστης ισχύος για DLW. Η ισχύς του LIG αρχικά αποξενώθηκε από το φιλμ και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε κατεργασία με υπέρηχους για 2 ώρες σε διάλυμα Nafion™ 4% (v/v) σε μίγμα νερού/αιθανόλης (3,8:1, v/v). Στη συνέχεια το μείγμα ρίχτηκε σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα και ξηράθηκε στον αέρα. Το ηλεκτρόδιο με βάση το LIG εφαρμόστηκε για την ανίχνευση της ντοπαμίνης χρησιμοποιώντας τεχνικές κυκλικής βολταμετρίας (CV) και διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (DPV). Η ντοπαμίνη με συγκέντρωση που κυμαινόταν από 5 έως 40 μM ανιχνεύθηκε γραμμικά, με ευαισθησία 4,39 μA μM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. Επιπλέον, τα παραγόμενα ηλεκτρόδια LIG αποδείχθηκε ότι έχουν υψηλή απόδοση ηλεκτροχημικής ανίχνευσης. Το παραγόμενο LIG παρουσίασε ένα τρισδιάστατο διασυνδεδεμένο πορώδες δίκτυο γραφενίου. Η λιγνίνη διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό LIG και το φιλμ που περιείχε περισσότερη λιγνίνη ήταν πιο ευνοϊκό για το σχηματισμό LIG. Διαπιστώθηκε ότι η ισχύς του λέιζερ είχε σημαντική επίδραση στην ποιότητα του LIG. Το παραγόμενο LIG που εφαρμόστηκε σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα κατέστησε το υβριδικό ηλεκτρόδιο με εξαιρετική απόδοση στην ανίχνευση ντοπαμίνης, η οποία ήταν 4-5 φορές υψηλότερη από εκείνη του μη τροποποιημένου ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα. Παρατηρήθηκε ισχυρή γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ρεύματος οξείδωσης και της συγκέντρωσης ντοπαμίνης με το ηλεκτρόδιο με βάση την LIG. (Mahmood, Sun and Wan, 2021)



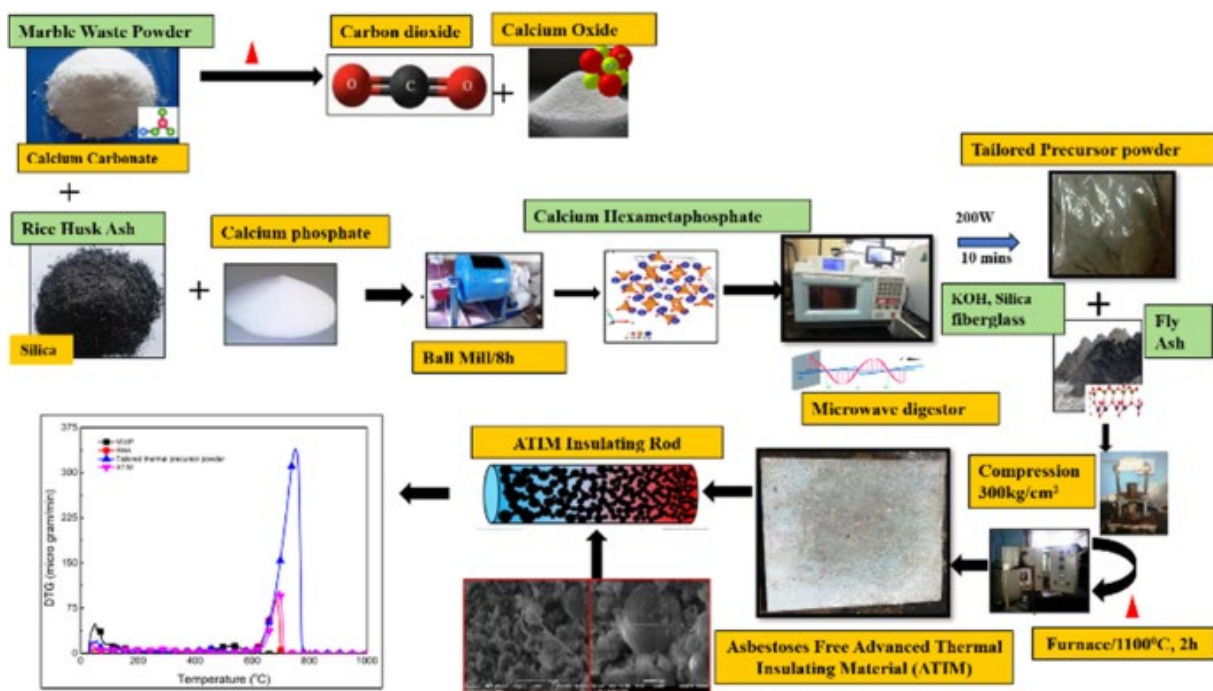
Εικόνα 22. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Mahmood, Sun and Wan, 2021)



### 3.9 Μηχανοχημική

Η μηχανοχημική σύνθεση είναι μια απλή αλλά και αποτελεσματική μέθοδος για την σύνθεση νανοϋλικών. Με την χρήση διαφόρων ειδών μύλου μπορούμε να μετατρέψουμε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια σε πολύ μικρότερα ανάλογα με τους παραμέτρους που θέτουμε. (Szcześniak *et al.*, 2020)

Για παράδειγμα σε έρευνα των Verma *et al.* (2021) για την σύνθεση υλικού απαλλαγμένο από άσβεστο για χρήση σε θερμική μόνωση είχε χρησιμοποιηθεί η μηχανοχημική μέθοδος (Εικόνα 23). Χρησιμοποίησαν σαν πρώτες ύλες στάχτη από φλοιό ρυζιού και υπολείμματα από μάρμαρο. Τοποθέτησαν τα δύο υλικά σε μύλο με σφαιρίδια σε αναλογία 1 προς 1 για οκτώ ώρες. Έπειτα το μίγμα προστέθηκε στο διάλυμα KOH (50 g/100 ml) όπου ακτινοβολήθηκε με μικροκύματα με ένταση ισχύος 200 W για χρόνο 10 λεπτών. Στη συνέχεια το μίγμα ξηράθηκε σε κλίβανο θερμού αέρα ελεγχόμενης θερμοκρασίας για 2 ώρες στους 110 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση. Χρησιμοποιώντας δις απιονισμένο νερό και διάφορα μείγματα αποτελούμενα από ιπτάμενη τέφρα, KOH, πυριτικό κάλιο και υαλοβάμβακα πυριτίου σε αναλογία 20 g:3 g:1 g κάτω από η πίεση των 300 kg/cm<sup>2</sup> συντέθηκε ένα δείγμα (10 cm × 10 cm × 10 mm). Στη συνέχεια, το υλικό θερμάνθηκε σε κλίβανο στους 1100 °C για χρόνο θέρμανσης 2 ωρών. Η πυκνότητα του δείγματος ήταν 1150 kg/m<sup>3</sup> και η θερμική αγωγιμότητα (W/mK) όπου υπολογίστηκε από διαφορετικές θερμοκρασίες 30, 50, 100, 150 και 200 °C, βρέθηκε να είναι 0,571, 0,541, 0,516, 0,498 και 0,477, αντίστοιχα. (Verma *et al.*, 2021)



Εικόνα 23. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Verma *et al.*, 2021)

### 3.10 Νανοσωματίδια χρυσού (Au)

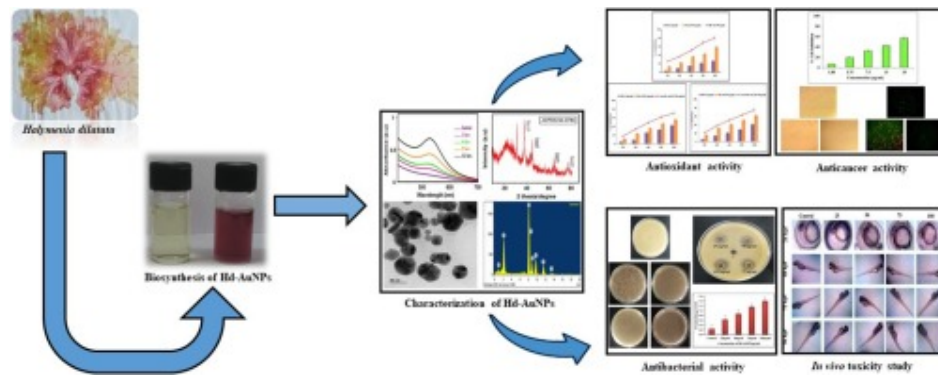
Ένα από τα σημαντικότερα νανοσωματίδια αφού έχουν χαμηλή τοξικότητα, ισχυρή σκέδαση και απορρόφηση, έχουν εύκολη λειτουργικότητα επιφάνειας και είναι εύκολα στην σύνθεση. Για την σύνθεση των νανοσωματιδίων χρυσού διάφορα χημικά τμήματα σε βιογονικά σύμπλοκα αντιμετωπίζονται ως αναγωγικοί παράγοντες και αντιδρούν με ιόντα μετάλλου χρυσού με αποτέλεσμα την αναγωγή του και την παρασκευή νανοσωματιδίων. Τα φλαβονοειδή, οι φαινόλες, οι πρωτεΐνες κ.λπ., δρουν σημαντικά στη μείωση των μεταλλικών ιόντων και στην επικάλυψη νανοσωματιδίων χρυσού. Η πράσινη σύνθεση των AuNPs έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον χρησιμοποιώντας βακτήρια, μύκητες και φύκια λόγω των πολυάριθμων πλεονεκτημάτων της, όπως το χαμηλό κόστος για μικροβιακή ανάπτυξη, η εύκολη διαδικασία χειρισμού και η ικανότητά του να απορροφά τα ιόντα χρυσού. Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν πολλές εφαρμογές μια εκ των οποίων είναι και στην ιατρική. Βοηθά στους τομείς όπως η χορήγηση φαρμάκων και η θεραπεία του καρκίνου. (Sardar *et al.*, 2009), (Sani, Cao and Cui, 2021), (Saravanan *et al.*, 2021), (Vijayaram *et al.*, 2023)

Σε έρευνα του ο Vinosha *et al.* (2019) σύνθεσε νανοσωματίδια χρυσού χρησιμοποιώντας ένα είδος από φύκια (*Halymenia dilatata* Zanardini). Τα συντεθειμένα νανοσωματίδια έδειξαν εξαιρετικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, καθώς και κυτταροτοξική δράση έναντι ανθρωπίνων κυττάρων αδενοκαρκινώματος του παχέος εντέρου (HT-29). Ένα διάλυμα H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (45 μl 1 M) προστέθηκε σταδιακά σε διάλυμα υδατικού εκχυλίσματος *H. dilatata* (Hd-E) στους 60°C, υπό ανάδευση. Η σύνθεση των Hd-AuNPs επιβεβαιώθηκε από την αλλαγή του χρώματος από ανοιχτό κίτρινο σε ζωηρό κόκκινο ρουμπινί. Το διάλυμα αναδεύτηκε για διάστημα εννέα ωρών. Τα συντιθέμενα Hd-AuNPs καθαρίστηκαν με φυγοκέντρηση (10.000 rpm; 30 λεπτά) στους 4°C. Στη συνέχεια, τα νανοσωματίδια υποβλήθηκαν σε διεξοδική διαδικασία πλύσης με απιονισμένο νερό, μετά την οποία διασκορπίστηκαν εκ νέου σε απιονισμένο και φιλτραρισμένο νερό.

Η σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού (AuNPs) επιβεβαιώθηκε με φασματοφωτομετρία UV-vis. Το δείγμα αραιώθηκε με απιονισμένο νερό και το φάσμα UV-vis καταγράφηκε με χρήση κυβάδας χαλαζία με απιονισμένο νερό ως διάλυμα αναφοράς. Η φασματομετρική ένδειξη καταγράφηκε σε εύρος σάρωσης 300-700 nm. Η πλειονότητα των νανοσωματιδίων που συντέθηκαν παρουσίασαν τριγωνική ή σφαιρική μορφολογία με μέση διάμετρο 16 nm. Τα συντιθέμενα Hd-AuNPs παρουσίασαν αξιοσημείωτες αντιοξειδωτικές ιδιότητες και έντονη κυτταροτοξική δράση έναντι ανθρωπίνων κυττάρων αδενοκαρκινώματος του παχέος εντέρου. Οι συνολικές αντιοξειδωτικές επιδράσεις των Hd-E και Hd-AuNPs αναλύθηκαν με τη μέθοδο των Prieto *et al.* (2001). Συνοπτικά, 1 ml του διαλύματος, το οποίο περιείχε ποικίλες συγκεντρώσεις Hd-E και Hd-AuNPs (200-1000 μg/ml), συνδυάστηκε με 1 ml του πρότυπου διαλύματος αντιδραστήριου (0,6 M θειικό οξύ, 28 mM φωσφορικό νάτριο και 4 mM μολυβδαινικό αμμώνιο).

Στη συνέχεια, το μείγμα επώαστηκε σε υδατόλουτρο βρασμού για 90 λεπτά. Μετά από μια περίοδο ψύξης σε θερμοκρασία δωματίου, η απορρόφηση μετρήθηκε στα 695 nm με φασματοφωτόμετρο UV-vis. Ο αρνητικός έλεγχος ήταν ένα τυφλό διάλυμα και ο θετικός έλεγχος ήταν το L-ασκορβικό οξύ. Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X επιβεβαίωσε την κρυσταλλική δομή των Hd-AuNPs. Παρατηρήθηκαν κορυφές στις 38,3°, 44,6°, 64,8° και 77,9° στο εύρος 2θ 20°-90°, οι οποίες αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (111), (200), (220) και (311) Bragg της κυβικής δομής του μεταλλικού

χρυσού, αντίστοιχα (JCPDS αρ. 04-0784). Το εύρημα αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών. Η παρουσία κρυσταλλικών κορυφών υποδηλώνει τη σύνθεση καθαρού κρυσταλλικού χρυσού. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια χρυσού που λαμβάνονται από το *H. dilatata* είναι κρυσταλλικά στη φύση τους. (Vinosha *et al.*, 2019) Στην Εικόνα 23, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που ακολούθησαν οι Vinosha *et al.*, 2019 για τη σύνθεση του υλικού.

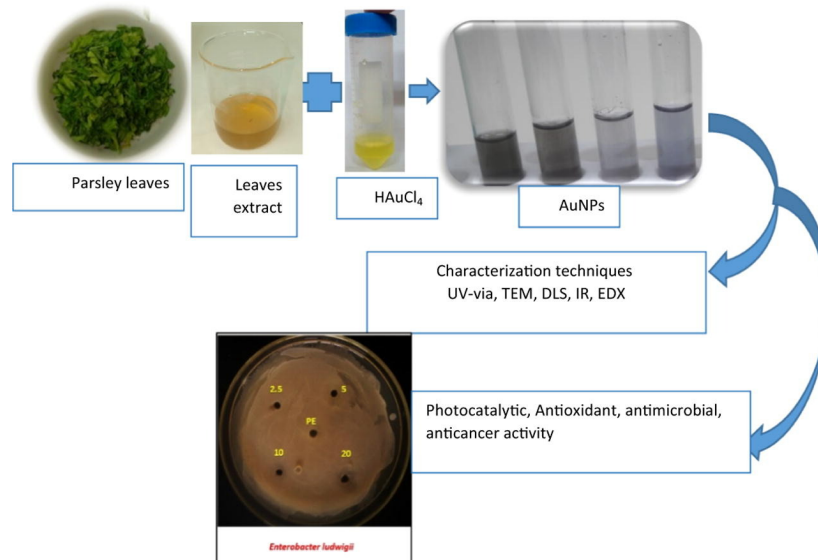


Εικόνα 24. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Vinosha *et al.*, 2019)

Επίσης ο El-Borady *et al.* (2020) χρησιμοποιώντας φύλα μαϊντανού σύνθεσε νανοσωματίδια με αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές και αντικαρκινικές δραστηριότητες. Η σύνθεση των AuNPs βασίστηκε στην αναγωγή του  $Au^{3+}$  σε  $Au^0$ , η οποία έγινε με τη μεσολάβηση εκχυλίσματος μαϊντανού. Τέσσερα διαφορετικά δείγματα AuNPs συντέθηκαν μέσω της χρήσης διαφορετικών ποσοτήτων του φυτικού εκχυλίσματος, συγκεκριμένα 2,5 mL, 5 mL, 10 mL και 20 mL, αντίστοιχα. Τα δείγματα αυτά ονομάστηκαν AuNPs(A), AuNPs(B), AuNPs(C) και AuNPs(D), με τη μοριακότητα των διαλυμάτων  $HAuCl_4 \cdot H_2O$  να διατηρείται σε όλα τα διαλύματα στο ένα mM. Σε ένα τυπικό πείραμα, ένα υδατικό διάλυμα 1 mM  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  τοποθετήθηκε σε μια καθαρή φιάλη Erlenmeyer και θερμάνθηκε μέχρι βρασμού. Στο σημείο της ανάβλυσσης προστέθηκε ο απαιτούμενος όγκος φυτικού εκχυλίσματος και αφέθηκε υπό έντονη ανάδευση για διάστημα δύο λεπτών. Με την προσθήκη του φυτικού εκχυλίσματος, το χρώμα του κολλοειδούς διαλύματος άλλαξε αμέσως και σημαντικά, από κίτρινο σε μπλε, μωβ, πράσινο και σκούρο πράσινο για όγκος εκχυλίσματος 2,5 mL, 5 mL, 10 mL και 20 mL, αντίστοιχα. αυτή η αλλαγή χρώματος είναι ενδεικτική του σχηματισμού AuNPs, με εκτιμώμενη συγκέντρωση 200  $\mu g/L$  για κάθε δείγμα. Το εκχύλισμα μαϊντανού που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μεθοδολογία εξυπηρετεί μια διπλή λειτουργία: δρα ως αναγωγικός παράγοντας, ανάγοντας τα ιόντα  $Au^{3+}$  σε  $Au^0$ , και ως παράγοντας κάλυψης. Τα προκύπτοντα κολλοειδή διαλύματα των βιοδιαμεσολαβούμενων AuNPs αποθηκεύτηκαν στη συνέχεια στους 25 °C για περαιτέρω χαρακτηρισμό και πιθανές εφαρμογές. Η ανάλυση EDX κατέδειξε τον σχηματισμό και την παρουσία AuNPs. Επιπλέον, η απεικόνιση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) έδειξε ότι τα AuNPs παρουσίαζαν σφαιρικά, ημι-ραβδωτά ή ανθοειδή σχήματα, ανάλογα με την ποσότητα του εκχυλίσματος που χρησιμοποιήθηκε. Τα AuNPs(A) παρουσίασαν το πιο ομοιογενές μέγεθος και σχήμα και την υψηλότερη πολυδιασπορά, όπως προσδιορίστηκε με τη δυναμική σκέδαση φωτός (DLS). Επιπλέον, η ανάλυση FTIR έδειξε ότι η επιφάνεια των AuNPs είναι επικαλυμμένη με βιομόρια



που υπάρχουν στο φυτικό εκχύλισμα, συμπεριλαμβανομένων πρωτεϊνών και πολυφαινολών. Αυτά τα είδη συμβάλλουν στη σταθεροποίηση των NPs, όπως αποδεικνύεται από τα αρνητικά φορτία που παρατηρούνται στις μετρήσεις του δυναμικού ζήτα. Επιπλέον, τα AuNPs(D) παρουσίασαν την πιο έντονη αντιοξειδωτική ικανότητα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε αντιβακτηριακή αναστολή έναντι δύο αρνητικών κατά Gram παθογόνων βακτηρίων. Επιπλέον, τα AuNPs(A) επέδειξαν την πιο αποτελεσματική αντικαρκινική δράση έναντι ανθρώπινων καρκινικών κυττάρων του παχέος εντέρου (HCT116). (El-Borady *et al.*, 2020)

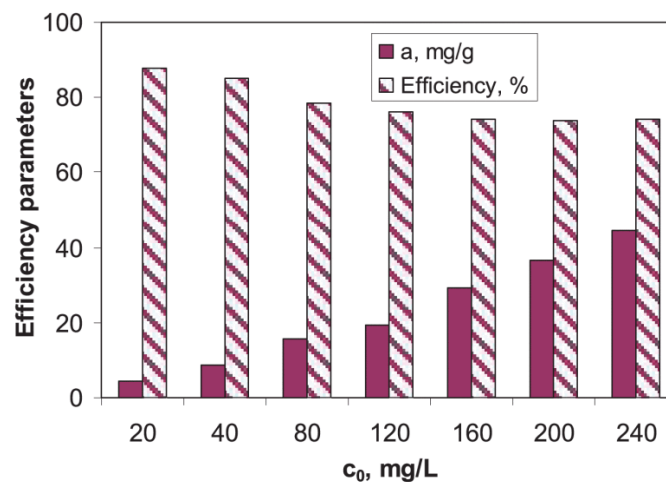


Εικόνα 25. Διάγραμμα ροής (Πηγή: El-Borady *et al.*, 2020)

Οι Alina *et al.* για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού χρησιμοποίησαν θαλάσσια φύκια. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την ανάμειξη 0,1 g βιομάζας θαλάσσιων κόκκινων φυκιών με 25 ml διαλύματος Au(III) σε κωνικές φιάλες των 100 ml σε θερμοκρασία δωματίου ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Οι πειραματικές μελέτες εξέτασαν ένα εύρος παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένου του pH του διαλύματος (2-6,5), της αρχικής συγκέντρωσης Au(III) (20-240 mg/L) και του χρόνου επαφής (5-180 min), διατηρώντας σταθερές συνθήκες για τις υπόλοιπες μεταβλητές. Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαλείπουσα ανάδευση, φυγοκέντρηση (10 λεπτά, 20.000 rpm) και διαχωρισμό φάσεων. Η εναπομένουσα συγκέντρωση ιόντων Au(III) στα διαλύματα προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά (με χρήση ροδαμίνης B ως χρωματικού αντιδραστηρίου,  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , γυάλινη κυψελίδα 1 cm). Η αποτελεσματικότητα της σύνθεσης νανοσωματιδίων χρυσού είναι αντιστρόφως ανάλογη της αρχικής συγκέντρωσης ιόντων Au(III). Παρόλο που η μείωση αυτή δεν είναι στατιστικά σημαντική (από 87,69% σε 20 mg Au(III)/L σε 74,19% σε 240 mg Au(III)/L), καταδεικνύει ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των ιόντων Au(III), η προσβασιμότητά τους στις λειτουργικές ομάδες της βιομάζας των θαλάσσιων κόκκινων φυκιών γίνεται πιο δύσκολη και δεν υφίστανται τελικά όλα τα μεταλλικά ιόντα από το διάλυμα αναγωγή. Διαπιστώθηκε ότι οι βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού είναι ένα pH 4,0 και ένας χρόνος επαφής τουλάχιστον 60 λεπτών. Υπό αυτές τις συνθήκες, περισσότερο από το 75% των αρχικών ιόντων Au(III) μετατράπηκε σε νανοσωματίδια

εντός του εύρους συγκεντρώσεων 20 έως 240 mg/L. Η πλειονότητα των νανοσωματιδίων χρυσού που λαμβάνονται έχουν διαστάσεις μεταξύ 60 και 90 nm. Το στενό εύρος της κατανομής μεγέθους των νανοσωματιδίων, η έλλειψη μόλυνσης και η υψηλή σταθερότητα με την πάροδο του χρόνου καθιστούν τη βιομάζα των θαλάσσιων κόκκινων φυκιών μια βέλτιστη πηγή για την επιτυχή σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού για ιατρικές εφαρμογές. Τα φάσματα ορατού καταγράφηκαν στο φασματικό πεδίο 400-650 nm με τη χρήση ψηφιακού φασματομέτρου (S104D) ως αναφορά για απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια, το μέγιστο μήκος κύματος χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων χρυσού που συντέθηκαν. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων και η κατανομή του προσδιορίστηκαν με τη χρήση αναλυτή σωματιδίων.

(Green synthesis of gold nanoparticles using marine red algae biomass, 2021)



Εικόνα 26. Επίδραση της συγκέντρωσης ιόντων χρυσού Au(III) για αποτελεσματική ανάκτηση νανοσωματιδίων χρυσού (Πηγή: Alina et al)

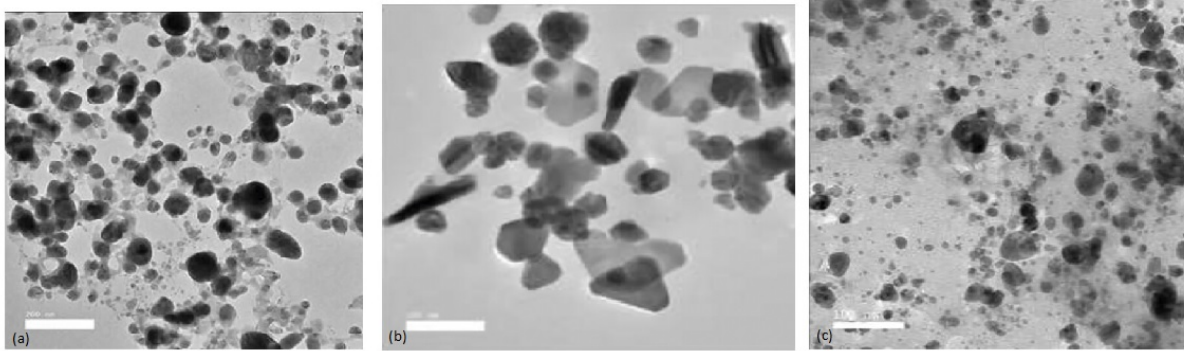
### 3.11 Νανοσωματίδια αργύρου (Ag)

Ο άργυρος είναι ένα από τα πιο πολύτιμα μέταλλα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων και νανοϋλικών. Τα νανοσωματίδια αργύρου είναι αντιβακτηριακά, αντιμυκητιακά και αντιοξειδωτικά. Επίσης έχουν ενισχυμένες φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με το κανονικό ασημί, όπως θερμικές, οπτικές ηλεκτρικές και καταλυτικές. Η αυξημένη ζήτηση σε νανοσωματίδια από άργυρο μας ώθησαν να βρούμε πιο οικολογικούς μεθόδους για την σύνθεσή τους. Οι βασικές απαιτήσεις είναι το διάλυμα ιόντων μετάλλου αργύρου και ένας αναγωγικός παράγοντας. Η σύντηξη βιομορίων όπως, βιταμίνες, πολυσακχαρίτες, αμινοξέα, σαπωνίνες και τερπένια είναι η πιο φθηνή και εύκολη μέθοδος για την σύνθεση νανοσωματιδίων με αναγωγή και σταθεροποίηση ιόντων αργύρου. Τα νανοσωματίδια αργύρου μπορούν να εξαχθούν από πολλά φαρμακευτικά φυτά όπως μερικά από αυτά είναι η αλόη βέρα (*Aloe vera*), το ηλιοτρόπιο (*Helianthus annuus*), η γλυκιά καυτή πιπεριά (*Capsicum annuum*) και το ρύζι (*Oryza sativa*). (Jadoun et al., 2020), (Saravanan et al., 2021), (Singh, Handa and Manchanda, 2021), (Zahoor et al., 2021), (Chandrakala, Aruna and Angajala, 2022), (Vijayaram et al., 2023)

Ο Niluxsshun et al. (2021) για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με σκοπό να ελέγξει την αντιβακτηριακή δράση τους, χρησιμοποίησε φλούδες από λεμόνια και πορτοκάλια. Τα παραγόμενα

νανοσωματίδια είχαν μεγέθη από 5 μέχρι 80nm με διάφορα σχήματα. Οι φλούδες λεμονιού, πορτοκαλιού και πράσινου πορτοκαλιού πλύθηκαν σχολαστικά με απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια κόπηκαν σε μικρά κομμάτια. Οκτώ γραμμάρια από κάθε φλούδα φρούτου μεταφέρθηκαν σε 80ml απεσταγμένου νερού και θερμάνθηκαν για χρονικό διάστημα 2-5 λεπτών. Τα εκχυλίσματα που προέκυψαν διηθήθηκαν μέσω διηθητικού χαρτιού και κάθε διήθημα συλλέχθηκε σε φιάλη Erlenmeyer των 250 ml και αποθηκεύτηκε στους 4°C για μεταγενέστερη ανάλυση. Για την πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, 3 ml από κάθε εκχύλισμα φρούτων προστέθηκαν προσεκτικά σε 40 ml υδατικού διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  1 mM σε φιάλη των 250 ml. Στη συνέχεια, το μείγμα διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ώρες υπό σκοτεινές συνθήκες. Η αλλαγή του χρώματος του κολλοειδούς εναιωρήματος από άχρωμο σε κοκκινοκάστανο ή χρυσοκάστανο υποδήλωνε τη βιοσύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου.

Οι αντιβακτηριακές δράσεις των νανοσωματιδίων αργύρου που συντέθηκαν μέσω τριών διαφορετικών προσεγγίσεων αξιολογήθηκαν με τη χρήση μιας τυποποιημένης μεθόδου διάχυσης έναντι δύο ανθρώπινων παθογόνων βακτηρίων, δηλαδή του *Escherichia coli* και του *Staphylococcus aureus*. Περίπου 15-20 ml θρεπτικού άγαρ χύθηκαν σε γυάλινα τρυβλία Petri και αφέθηκαν να στερεοποιηθούν. Χρησιμοποιήθηκε αποστειρωμένη μπατονέτα για την επάλειψη της επιφάνειας άγαρ κάθε πλάκας με το αντίστοιχο βακτηριακό στέλεχος. Μια πλάκα άγαρ τρυπήθηκε με αποστειρωμένο φελλό διαμέτρου 5 mm. Οι οπές εμβολιάστηκαν με διαφορετικούς όγκους (20, 40, 60, 80 και 100  $\mu\text{l}$ ) του διαλύματος που περιείχε τα νανοσωματίδια. Οι πλάκες παρέμειναν σε ηρεμία από 30 λεπτά έως μία ώρα. Στη συνέχεια οι πλάκες επώαστηκαν στους 37°C για περίοδο 48-72 ωρών. Η προσθήκη εκχυλισμάτων φλούδας λεμονιού, πορτοκαλιού και πράσινου πορτοκαλιού στο διάλυμα νιτρικού αργύρου είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος από άχρωμο σε κοκκινωπό καφέ μετά από περίοδο επώασης πέντε ωρών σε θερμοκρασία δωματίου. Μια μικρή αλλαγή στο χρώμα παρατηρήθηκε μέσα σε περίπου 30 λεπτά μετά την προσθήκη των εκχυλισμάτων φλούδας φρούτων, με την ένταση του χρώματος να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Οι παρατηρούμενες αλλαγές χρώματος στα διαλύματα μπορούν να αποδοθούν στις επιφανειακές πλασματικές δονήσεις των νανοσωματιδίων αργύρου. Έχει αποδειχθεί ότι τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά του *Escherichia coli* από ό,τι κατά του *Staphylococcus aureus*. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η βακτηριοκτόνος δράση των νανοσωματιδίων αργύρου αυξάνεται με την αύξηση της δοσολογίας. Η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με τη χρήση εκχυλίσματος φλούδας πορτοκαλιού κατέδειξε ανώτερη αναστολή σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στα ποικίλα σχήματα και μεγέθη των νανοσωματιδίων. Τα φυτοχημικά που υπάρχουν στα εκχυλίσματα φλοιών χρησιμεύουν ως αποτελεσματικοί αναγωγικοί και σταθεροποιητικοί παράγοντες. Τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού, φασματοσκοπίας FT-IR και TEM. Η ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) αποκάλυψε ότι τα βιολογικά συντιθέμενα νανοσωματίδια αργύρου ήταν καλά διασκορπισμένα και δεν παρουσίαζαν συσσωμάτωση. (Niluxshun, Masilamani and Mathiventhan, 2021)



Εικόνα 27. Εικόνα TEM νανοσωματιδίων αργύρου που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας (α) φλούδα λεμονιού, (β) φλούδα πορτοκαλιού και (γ) εκχύλισμα πράσινης φλούδας πορτοκαλιού (Πηγή: Niluxsshun, Masilamani and Mathiventhan, 2021)

Ο Hong et al. (2015) σύνθεσαν νανοσωματίδια αργύρου χρησιμοποιώντας ημικυτταρίνη από μπαμπού. Αρχικά, μια ακριβής ποσότητα γλυκόζης και ημικυτταρίνης μπαμπού ζυγίστηκε χωριστά και στη συνέχεια εισήχθη σε φιάλη 100 ml που περιείχε 20 ml υδατικού διαλύματος πρόδρομης ουσίας  $\text{AgNO}_3$ . Το διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε σε υδατόλουτρο με συνεχή ανάδευση. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το διάλυμα ψύχθηκε αμέσως σε θερμοκρασία δωματίου. Η σύνθεση των Ag NPs πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας 2,0 mg/mL γλυκόζης, 0,004 mmol/mL  $\text{AgNO}_3$  και ποικίλες συγκεντρώσεις ημικυτταρίνης, που κυμαίνονταν από 0,5 mg/mL έως 8,0 mg/mL. Η αντίδραση διεξήχθη στους 60 °C για μία ώρα. Οι υδατικές διασπορές των Ag NPs που σταθεροποιήθηκαν με διαφορετικές ποσότητες ημικυτταρίνης αποθηκεύτηκαν αδιαλύτως για 40 και 160 ημέρες στους 4°C σε ψυγείο. Στη συνέχεια, τα δείγματα αναλύθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας UV-vis και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).

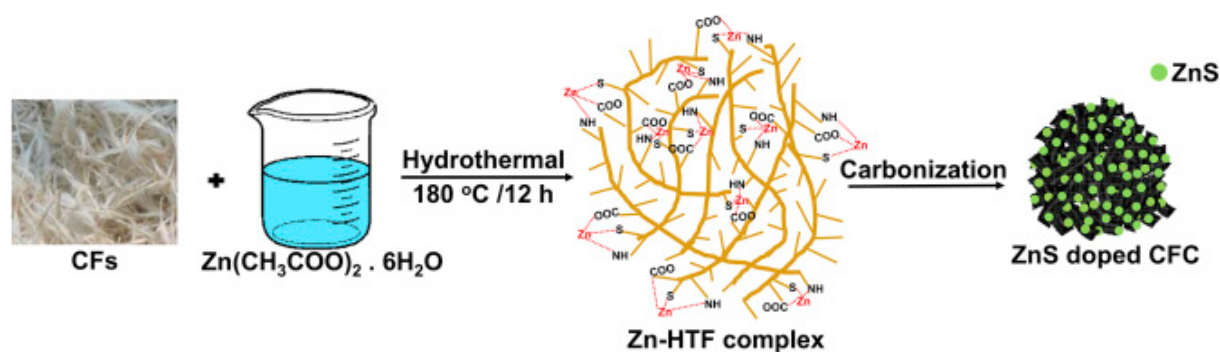
Τα φάσματα επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού (SPR) των NPs Ag ελήφθησαν με τη χρήση ενός υπεριώδους φασματοφωτομέτρου LabTech 300563. Τα εναιωρήματα νανοσωματιδίων Ag που είχαν αποθηκευτεί για 160 μέρες αραιώθηκαν με 1,5 όγκο νερού πριν υποβληθούν σε ανάλυση UV-vis (διάλυμα: νερό = 1:1,5, mL/mL). Όλα τα άλλα εναιωρήματα νανοσωματιδίων Ag αναλύθηκαν απευθείας με τη χρήση φασματοφωτομέτρου UV, χωρίς καμία αραιώση. Η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου προσδιορίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) με τη χρήση οργάνου JEM 2010 σε τάση επιτάχυνσης 200 kV. Η παρουσία στοιχειακού αργύρου στα νανοσωματίδια αναλύθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) εξοπλισμένου με φάσμα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX). Συμπερασματικά, η προσθήκη υψηλών ποσοτήτων ημικυτταρίνης είχε ως αποτέλεσμα στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων και μείωση του μέσου μεγέθους σωματιδίων. Διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός σχηματισμού των Ag NPs επηρεάζεται τόσο από την αρχική συγκέντρωση της γλυκόζης όσο και από εκείνη της ημικυτταρίνης. Η προσθήκη αυξημένων ποσοτήτων ημικυτταρίνης είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων που παρουσίαζαν αυξημένη σταθερότητα σε υδατικό μέσο. (Hong et al., 2015)

## Κεφάλαιο 4. Μέθοδοι σύνθεσης προηγμένων υλικών από ζωική βιομάζα

### 4.1.1 Ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα

Ο Rangaraj et al. (2020) Χρησιμοποίησαν φτερά από κοτόπουλα για τη σύνθεση πορώδη άνθρακα για χρήση σε μπαταρίες λιθίου σαν ηλεκτρόδια. Αρχικά για τη σύνθεση του άνθρακα από φτερά κότας, έγινε πλύση των φτερών με απιονισμένο νερό όπου ακολούθησε ξήρανσή τους στους 80°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια τα φτερά κόπηκαν σε μικρά κομμάτια των 7 γραμμαρίων. Τα πλέον αποξηραμένα κομμάτια φτερών τοποθετήθηκαν σε ένα αυτόκλειστο 100ml από τεφλόν για 12 ώρες αφού πρώτα τα άφησαν να μουλιάσουν σε 50ml απιονισμένο νερό. Το αυτόκλειστο τοποθετήθηκε σε φούρνο ζεστού αέρα για 12 ώρες για να θερμανθεί στους 180°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C ανά λεπτό. Έπειτα το αυτόκλειστο αφαιρέθηκε από τον φούρνο για να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου όπου ακολούθησε ξήρανση με ψύξη του περιεχομένου στους -20°C. Τέλος το δείγμα ανθρακοποιήθηκε στους 600°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C ανά λεπτό για 2 ώρες με παρουσία αργόν για ληφθεί ο άνθρακας από φτερά κοτόπουλου (CFC-Chicken feather carbon). Χρησιμοποιήθηκαν 7 γραμμάρια αποξηραμένων φτερών σε 50ml από 0.5M διαλύματος ψευδαργύρου για τη δημιουργία του δείγματος άνθρακα εμπλουτισμένο με ψευδάργυρο (ZnS-CFC). Η σύσταση του ηλεκτροδίου εργασίας αποτελείται από 80% κ.β. ZnS-CFC, μαύρο άνθρακα 10% κ.β. και διφθοριούχο πολυβινυλιδένιο 10% κ.β.. Για τη κατασκευή του ηλεκτροδίου έγινε πολτοποίηση των υλικών αυτών σε απαιτούμενη ποσότητα N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνης (NMP) και στη συνέχεια ο παχύς πολτός επικαλύφθηκε με φύλλο χαλκού (Cu) και ξηράθηκε στους 140°C υπό κενό για 12 ώρες για να απομακρυνθούν τα ίχνη του διαλύτη. Στο φύλλο ηλεκτροδίου έδωσαν κυκλικό σχήμα με διάμετρο 14mm και χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Σε ειδικό θάλαμο προστασίας κατασκευάστηκαν κυψέλες κερμάτων μπαταρίας τύπου CR2032 αποτελούμενες από το ηλεκτρόδιο εργασίας Zn-CFC, το ηλεκτρόδιο μετρητή/αναφοράς από μέταλλο λιθίου. Τα ηλεκτρόδια διαχωρίστηκαν μέσω ενός διαχωριστή τύπου Celgard 2300. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από 1M εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF<sub>6</sub>) σε ανθρακικό αιθυλένιο (EC) / ανθρακικό διένυλο (DEC) 1:1 κατ' όγκο.

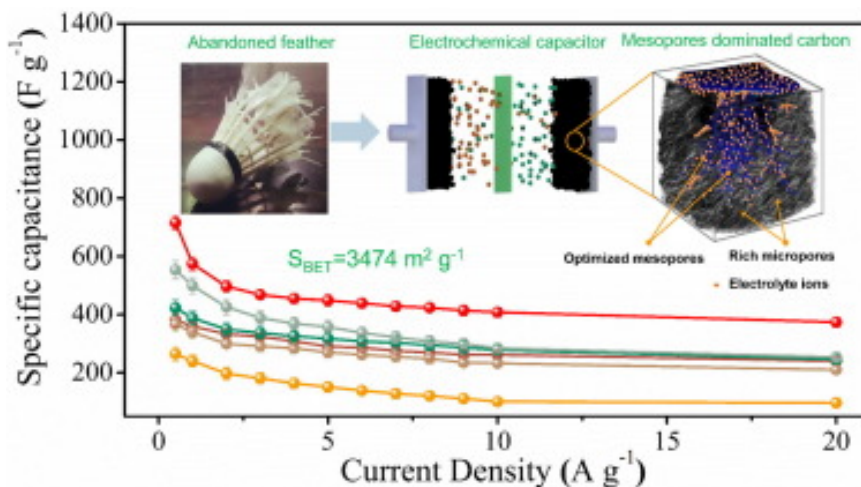
Η γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση μελετήθηκε σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος σε ένα εύρος δυναμικού μεταξύ 0,01 και 2,5V. Επίσης η φασματομετρία εμπέδωσης του δείγματος διερευνήθηκε στις συχνότητες μεταξύ 1mHz και 100kHz σε πλάτος 5mV. Το συντεθειμένο υλικό παρουσίασε καλές ηλεκτροχημικές επιδόσεις με αντιστρεπτή χωρητικότητα 788mAhg<sup>-1</sup> μετά από 150 κύκλους στα 100 mAhg<sup>-1</sup>. (Rangaraj et al., 2020)



Εικόνα 28. Διάγραμμα ροής (Πηγή: Rangaraj et al., 2020)



Οι Bian et al. (2022) σύνθεσαν ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα χρησιμοποιώντας εγκαταλελειμμένες σαΐτες μπάντιντον. Οι σαΐτες ξεπλύθηκαν αρχικά με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100 °C για 12 ώρες, προκειμένου να διευκολυνθεί η διαδικασία ξήρανσης. Στη συνέχεια, τα φτερά αφαιρέθηκαν από τις σαΐτες μπάντιντον με ψαλίδι και μετατράπηκαν σε λεπτή σκόνη με άλεση. Στη συνέχεια, η σκόνη φτερών μεταφέρθηκε σε σωληνοειδή κλίβανο στους 400 °C για 2 ώρες υπό συνεχή ροή ατμόσφαιρας αργού υψηλής καθαρότητας με ρυθμό θέρμανσης 5 °C ανά λεπτό. Το προανθρακωμένο δείγμα ονομάστηκε AFC-400. Η σύνθεση του AFHPC-T-R περιλαμβάνει συνήθως την ανάμειξη 3 g AFC-400 και 9 g KOH και την προσεκτική άλεση τους σε γουδί. Στη συνέχεια, η προκύπτουσα μαύρη σκόνη απανθρακώνεται στους 800 °C υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες. Για να διαπιστωθεί η επίδραση μεταβαλλόμενων παραμέτρων στη διαδικασία ενεργοποίησης, υποβλήθηκαν σε εκτενή διερεύνηση πρόσθετες αναλογίες μάζας AFC-400 προς KOH (1:1, 1:2 και 1:4) και δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (700 °C και 900 °C). Στη συνέχεια, τα προκύπτοντα ενεργά υλικά άνθρακα υποβλήθηκαν σε διαδικασία πλύσης με αραιό διάλυμα HCl και απιονισμένο νερό μέχρι να επιτευχθεί ουδέτερο pH. Τα προϊόντα που προέκυψαν ονομάστηκαν AFHPC-T-R, όπου το T δηλώνει τη θερμοκρασία πύρωσης (700, 800 ή 900°C) και το R αντιπροσωπεύει την αναλογία μάζας του AFC-400 προς το KOH (1:1, 1:2, 1:3 ή 1:4). Σε μια βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης και συγκέντρωση αλκαλίων, ο πορώδης άνθρακας εμφάνισε υψηλές τιμές ολικού όγκου πόρων (έως 1,82 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) και υπερυψηλής ειδικής επιφάνειας (έως 3474 m<sup>2</sup>/g), μαζί με πλούσιο ετεροατομικό ντοπάρισμα σχεδόν 10%. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα συντιθέμενα δείγματα παρουσίασαν ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό σε σύγκριση με προηγούμενους άνθρακες με μικροπόρους που έχουν ενεργοποιηθεί με KOH όπως την παρουσία άφθονων μικρών μεσοπόρων (2-5 nm). Αυτό το χαρακτηριστικό συνέβαλε στην αξιοσημείωτη ειδική χωρητικότητα 709 F g<sup>-1</sup> σε 0,5 A g<sup>-1</sup>, η οποία παρατηρήθηκε όταν ο βελτιστοποιημένος άνθρακας AFHPC-800-1:3 χρησιμοποιήθηκε ως υλικό ηλεκτροδίου για ηλεκτροχημικό πυκνωτή. Ειδικότερα, ακόμη και όταν η πυκνότητα ρεύματος αυξήθηκε κατά 200 φορές σε 100 A g<sup>-1</sup>, η C<sub>sp</sub> μπορούσε να φτάσει τα 212 F g<sup>-1</sup> με εξαιρετικό ποσοστό διατήρησης χωρητικότητας σχεδόν 30%. Επιπλέον, ο συμμετρικός ηλεκτροχημικός πυκνωτής AFHPC-800-1:3//AFHPC-800-1:3 παρουσίασε υψηλή ενεργειακή πυκνότητα 35,1 Wh kg<sup>-1</sup> σε 625 W kg<sup>-1</sup> σε ηλεκτρολύτη 1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN. (Bian et al., 2022)



Εικόνα 29. Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας πυκνωτών από σαΐτες μπάντιντον (Πηγή: Bian et al., 2022)

#### 4.1.2 Νανοστοιχείο Οξειδίου σιδήρου χαλκού (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

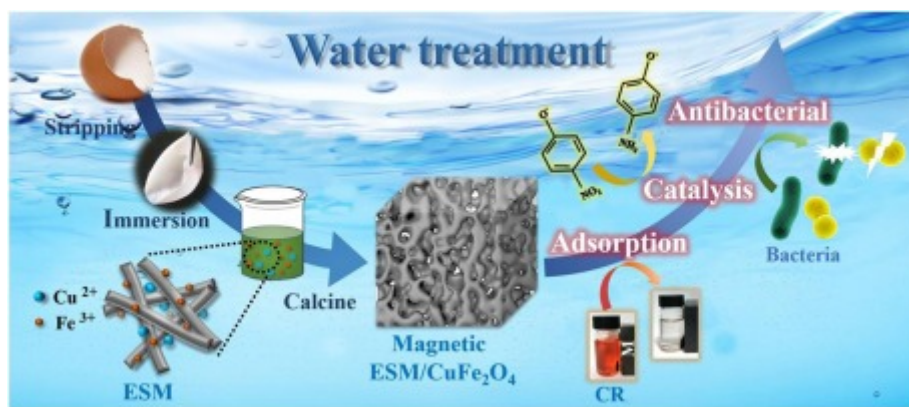
Οι Zhang et al. (2020) χρησιμοποίησαν τα τσόφλια αυγών που συλλέξανε από την τοπική καντίνα και τα καθάρισαν σχολαστικά με νερό για να αφαιρεθεί το ασπράδι. Στη συνέχεια, τα τσόφλια των αυγών εμποτίστηκαν σε απιονισμένο νερό για μία ώρα. Η αποκολλημένη μεμβράνη κελύφους αυγού (ESM) ξεπλύθηκε αρκετές φορές με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια εμβαπτίστηκε σε υδροχλωρικό οξύ (10%) για περίπου 12 ώρες για την απομάκρυνση των υπολειπόμενων ακαθαρσιών. Στη συνέχεια, η ESM ξεπλύθηκε εκ νέου με απιονισμένο νερό και υποβλήθηκε σε ξήρανση στους 60 °C. Στη συνέχεια, το αποξηραμένο ESM κονιοτοποιήθηκε σε σκόνη. Η σύνθεση του ESM/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου καύσης κιτρικού άλατος. Η σύνθεση ξεκίνησε τυπικά με την προσθήκη 2,416 γραμμαρίων Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O και 8,08 γραμμαρίων Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O σε 100mL απιονισμένου νερού, τα οποία στη συνέχεια αναμείχθηκαν καλά. Ακολούθως, 1,0 γραμμάρια σκόνης ESM διασκορπίστηκε στο προαναφερθέν μείγμα και αναδεύτηκε για μία ώρα, μετά την οποία προστέθηκε ακριβής ποσότητα κιτρικού οξέος. Η μοριακή αναλογία του νιτρικού χαλκού, του νιτρικού σιδήρου και του κιτρικού οξέος ήταν 1:2:3,2. Το ομοιογενές εναιώρημα αναδεύτηκε στους 90 °C για περίπου τέσσερις ώρες, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί μια παχύρρευστη γέλη. Στη συνέχεια, η γέλη μεταφέρθηκε σε φούρνο και ξηράνθηκε στους 100 °C για 12 ώρες. Η σκόνη που προέκυψε αλέστηκε και συλλέχθηκε σε χωνευτήρι, ακολουθούμενη από πύρωση στους 500 °C για 2 ώρες με ρυθμό 5 °C/min. Το προϊόν που προέκυψε ορίστηκε ως μαγνητικό ESM/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Για σύγκριση, το χημικά συντιθέμενο CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> παρασκευάστηκε επίσης χωρίς προσθήκη ESM.

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 ± 2 °C). Δέκα mg νανοσωματιδίων ESM/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> προστέθηκαν σε διάλυμα 40 mg/L Congo red (CR) (50 mL), το οποίο στη συνέχεια αναδεύτηκε συνεχώς στις 500 στροφές ανά λεπτό. Στη συνέχεια, 3 mL του υδατικού δείγματος εκχυλίστηκαν από το διάλυμα σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα και εισήχθησαν στην κυσελίδα μέσω φίλτρου 0,22 μm. Τελικά, η μεταβολή της απορρόφησης του CR προσδιορίστηκε μέσω φασματοσκοπίας UV-vis σε μήκος κύματος 498 nm. Ταυτόχρονα, αξιολογήθηκαν τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> υπό πανομοιότυπες πειραματικές παραμέτρους.

Το πρότυπο της ισόθερμης προσρόφησης προσδιορίστηκε μέσω της εφαρμογής ενός μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα batch με μια σειρά συγκεντρώσεων CR, που κυμαίνονταν από 20 mg/L έως 200 mg/L. Αρχικά, 5 mg του νανοςύνθετου υλικού ESM/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> εισήχθησαν σε 10 mL διαλυμάτων CR με ποικίλες συγκεντρώσεις. Στη συνέχεια, προκειμένου να εδραιωθεί η ισορροπία προσρόφησης-απορρόφησης, το μείγμα τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 ± 2 °C) και ανακινήθηκε συνεχώς στις 200 rpm για 24 h. Μετά το πέρας της περιόδου ισορροπίας, 3 mL του υδατικού δείγματος αφαιρέθηκαν από το διάλυμα και η συγκέντρωση του διαλύματος προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία UV-vis (METASH UV-9000S) στα 498 nm.

Το νανοϋλικό που παρουσιάστηκε έδειξε καλύτερη απόδοση από το καθαρό CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> σε διάφορες εφαρμογές. Έδειξε αυξημένη προσρόφηση του κόκκινου χρώματος του Κονγκό, καλύτερη

καταλυτική αποικοδόμηση του 4-NP (4-Νιτροφαινόλης) και αναστολή της βακτηριακής ανάπτυξης. Η καλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε λόγω των περισσότερων ενεργών θέσεων που παρείχε η μοναδική δομή πολλαπλών πόρων του νανοϋλικού και της επιταχυνόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων που προωθείται από το υλικό άνθρακα που προστίθεται από το μεμβρανικό κέλυφος αυγού (ESM). Επιπλέον, η επιφάνεια του νανοϋλικού κληρονόμησε ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλίου από το ESM, κάτι που αύξησε τη διαλυτότητά του στο νερό και επιτάχυνε τη διαδικασία αντίδρασης. Επίσης, το νανοϋλικό έδειξε ευνοϊκή σταθερότητα και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης. Τέλος, παρατηρήθηκε πως αυτή η στρατηγική μετατροπής γεωργικών αποβλήτων (τσόφλια αυγών) σε πολυλειτουργικούς παράγοντες επεξεργασίας νερού μπορεί να επεκταθεί για τη σύνθεση διαφόρων λειτουργικών νανοϋλικών για εφαρμογές σε πολλούς τομείς. (Zhang et al. 2020) Στην Εικόνα 30, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που ακολουθήθηκε από τους Zhang et al. 2020.



Εικόνα 30. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής ροής (Πηγή: Zhang et al. 2020)

#### 4.1.3 Κουκκίδες άνθρακα για αισθητήρα

Χρησιμοποιώντας τρίχες από γουρούνι και μαλλί με πρόσμιξη θείου και αζώτου, οι S. Wang et al. (2016) συνέθεσαν κουκκίδες άνθρακα για χρήση σε αισθητήρες. Το μαλλί και οι τρίχες από γουρούνι πλύθηκαν με καθαριστική ουσία και απιονισμένο νερό και στη συνέχεια κόπηκαν σε μικρά κομματάκια περίπου 5mm σε μήκος και τοποθετήθηκαν σε φούρνο για να ξηραθούν. Στη συνέχεια, 0,5 γραμμάρια προεπεξεργασμένες ίνες και 10ml καθαρού νερού τοποθετήθηκαν σε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα με επένδυση τεφλόν των 25ml για να θερμανθούν στους 240°C για 6 ώρες. Μετά την αφαίρεση το δείγμα έμεινε και ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου όπου διήθηκε μέσω μεμβράνης 0,22μm, και φυγοκεντρίθηκε σε 12000 στροφές το λεπτό για 10 λεπτά για να απορριφθούν οι μη φθορίζουσες εναποθέσεις. Στη συνέχεια το παραγόμενο δείγμα διήθηκε εκ νέου σε σάκο αιμοκάθαρσης για 24 ώρες. Οι καθαρές κουκκίδες άνθρακα διατηρήθηκαν στους 4 και τους δόθηκαν οι ονομασίες W-CD (Wool Carbon Dots) και P-CD (Pig hair Carbon Dots), αντίστοιχα. Τα δείγματα παρουσίασαν υψηλή εκπομπή φθορισμού, εξαιρετική σταθερότητα pH και υψηλή αντοχή σε ιοντική ισχύ. Για την ανίχνευση ιόντων με φθορισμό έγινε μια τυπική δοκιμή με 3μL CD και διαφόρων συγκεντρώσεων ιόντων Cr(VI) τα οποία αραιώθηκαν σε 1ml απιονισμένο νερό με αναδευτήρα για μερικά δευτερόλεπτα. Τα μείγματα εξισορροπήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 20 λεπτά και στη συνέχεια έγινε καταγραφή μετρήσεων με φασματοσκοπία FL. Οι μετρήσεις έγιναν με διέγερση στα



350nm και προέκυψε πως η σχισμή διέγερσης και η σχισμή εκπομπής ήταν 3nm. Για να παρατηρήσουν την εκλεκτικότητα των CD στα ανιόντα Cr(VI) έκαναν ένα πείραμα με διάφορα άλλα ανταγωνιστικά μεταλλικά ιόντα και ανιόντα μερικά εκ των οποίων ήταν τα Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> και H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Στο πείραμα ανάμειξαν σε ένα αναμικτήρα vortex με τις ίδιες συνθήκες όλα τα μέταλλα μαζί με 3μL CD. Η συγκέντρωση των ιόντων Cr(VI) και των άλλων ιόντων παρεμβολής ήταν 500μM. Οι ιδιότητες των κουκκίδων άνθρακα που συντέθηκαν επηρεάζονται από την ποσότητα της βιομάζας και των συνθηκών της μεθόδου σύνθεσης έτσι έγιναν μερικές ακόμη μετρήσεις με διαφορετικές ποσότητες και συνθήκες για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων. Τελικά, παρατηρήθηκε πως οι ιδανικές συνθήκες ήταν 0,5γραμμάρια βιομάζας είτε τρίχες γουρουνιού είτε μαλλί, θερμοκρασία αντίδρασης 240°C και χρόνος αντίδρασης 6 ώρες. Συμπερασματικά οι συντεθειμένες κουκκίδες άνθρακα με θείο και άζωτο είναι πολύ αποτελεσματικοί αισθητήρες φθορισμού για ανίχνευση του Cr(VI). (S. Wang *et al.*, 2016)

## Κεφάλαιο 5. Εφαρμογές

Στο πλαίσιο της αυξανόμενης ανάγκης για βιώσιμες πηγές ενέργειας και την ταυτόχρονη ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος, τα προηγμένα υλικά που βασίζονται στη βιομάζα αρχίζουν να κερδίζουν έδαφος ως προτιμώμενη επιλογή. Η εφαρμογή τους εκτείνεται σε πολλούς τομείς, παρέχοντας σημαντικές λύσεις για τη βελτίωση των ιδιοτήτων συμβατικών υλικών μέσω συνδυασμού με αυτά. Οι κρίσιμες εφαρμογές των υλικών από βιομάζα εντοπίζονται κυρίως στον τομέα της ενέργειας, ο οποίος αντιμετωπίζει την πρόκληση της συνεχόμενης αύξησης της ζήτησης για ενέργεια. Ειδικότερα, η χρήση υλικών από άνθρακα που προέρχονται από βιομάζα είναι ιδιαίτερα ελκυστική λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας, του μικρού μεγέθους των πόρων των σωματιδίων και της εξαιρετικής ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τα σωματίδια ιδανικά για χρήση σε κρίσιμες εφαρμογές όπως πυκνωτές, υπερπυκνωτές και μπαταρίες λιθίου, καλίου και νατρίου, οι οποίες είναι βασικές για την αποθήκευση ενέργειας. Ακόμη γίνεται και εφαρμογή για προσρόφιση και δέσμευση του CO<sub>2</sub>. (Wang *et al.*, 2020), (Luo *et al.*, 2021)

### 5.1 Προσρόφιση

Η προσρόφιση είναι η διαδικασία διαχωρισμού των μορίων από το περιβάλλον της στερεάς ή υγρής φάσης. Τα μοναδικά χαρακτηριστικά της προσρόφισης, όπως το χαμηλό κόστος και η ευκολία λειτουργίας σε συνδυασμό με την υψηλή απόδοση, την καθιστούν ανώτερη μεταξύ άλλων τεχνικών διαχωρισμού και καθαρισμού, όπως η φωτοεξυγίανση, η τεχνολογία μεμβρανών, η ιοντοανταλλαγή και ο ηλεκτροχημικός διαχωρισμός. Το μεγάλο φάσμα εφαρμογών, η εύκολη λειτουργία, η υψηλή απόδοση και το χαμηλό κόστος καθιστά την προσρόφιση ως πολύ σημαντική μέθοδο για τον καθαρισμό τοξικών και ρυπογόνων σωματιδίων. (Pourhakkak *et al.*, 2021), (Qiu *et al.*, 2023)

#### 5.1.1 Δέσμευση CO<sub>2</sub>

Το διοξείδιο του άνθρακα θεωρείται ως το κύριο ανθρωπογενές αέριο του θερμοκηπίου επέτειο για την κλιματική αλλαγή. Στην ουσία η δέσμευση του CO<sub>2</sub> επιτυγχάνεται με την μέθοδο της προσρόφισης χρησιμοποιώντας υψηλής απόδοσης προσροφητικά υλικά τα οποία είναι πολύ πορώδη άνθρακες. Έχουν υψηλή ικανότητα προσρόφισης, δεν χάνουν δυναμικότητα λόγω υγρασίας και μπορούν να αναδημιουργηθούν εύκολα. (Ello *et al.*, 2013), (Song *et al.*, 2014), (He *et al.*, 2019), (Xie *et al.*, 2022)

### 5.2 Ηλεκτρόδια

#### 5.2.1.1 Πυκνωτές

Ο πυκνωτής είναι ένα εξάρτημα στο οποίο αποθηκεύεται προσωρινά ηλεκτρική ενέργεια μέσω της διανομής φορτισμένων σωματιδίων σε δυο πλάκες για να δημιουργηθεί διαφορά δυναμικού. Αντίθετα με τις τυπικές μπαταρίες όπου η ενέργεια απελευθερώνεται αργά, στον πυκνωτή η ενέργεια απελευθερώνεται πολύ γρήγορα. Μεταξύ των δύο πλακών βρίσκεται μια μονωμένη επιφάνεια η οποία μπορεί να συντεθεί και από τη βιομάζα. Η χρήση σωματιδίων άνθρακα από βιομάζα για χρήση σε πυκνωτές είναι σημαντική για τον λόγο ότι τα σωματίδια έχουν χαμηλό κόστος και μπορούν να

συντεθούν από πολλές και διάφορες ανανεώσιμες πηγές. (Luo *et al.*, 2021), (*Physics A level revision resource: Introduction to capacitors - University of Birmingham*, no date)

### 5.2.1.2 Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές είναι συσκευές στερεάς κατάστασης όπου αποθηκεύετε ενέργεια με την μορφή φορτίων. Μοιράζονται την ίδια βάση με τους πυκνωτές, με την διαφορά ότι χρησιμοποιούν μεγαλύτερης επιφάνειας ηλεκτρόδια και λεπτότερα διηλεκτρικά για να πετύχουν την πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα. Έτσι έχουν μεγαλύτερη ισχύ από τις μπαταρίες και μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας από τον κλασικό πυκνωτή. Για την σύνθεση ηλεκτροδίων που όπου έχουν εφαρμογή στους υπερπυκνωτές χρησιμοποιείται κυρίως ο ενεργός άνθρακας αφού έχει υψηλή ειδική επιφάνεια και ηλεκτρική αγωγιμότητα. (Sharma and Kumar, 2020), (Park *et al.*, 2023)

### 5.2.1.3 Μπαταρίες λιθίου

Οι μπαταρίες λιθίου είναι οι πιο διαδεδομένη μορφή αποθήκευσης ενέργειας στο πλανήτη. Τα διάφορα μέρη των μπαταριών αυτών είναι δύσκολο μέχρι αδύνατο να ανακυκλωθούν. Επίσης είναι βλαβερά για το περιβάλλον και έχουν υψηλότερο κόστος παραγωγής. Για την ενίσχυση της δυναμικότητας των μπαταριών λιθίου οι Yang *et al.* (2021) χρησιμοποιώντας σκόνη από μετάξι καλαμποκιού και με χρήση της υδροθερμικής ενανθράκωσης συνθέσανε πορώδη άνθρακα εμπλουτισμένο με άζωτο. Η μελέτη έδειξε πως το υλικό που χρησιμοποιήθηκε σαν ανιόν στην μπαταρία είχε υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα ( $589,5 \text{ mAh g}^{-1}$  σε  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  μετά από 100 κύκλους), εξαιρετική απόδοση ρυθμού ( $279,5 \text{ mAh g}^{-1}$  σε  $5 \text{ A g}^{-1}$ ) και παρουσιάζει ανώτερη σταθερότητα κύκλων, η οποία διατήρησε τη χωρητικότητα  $369,4 \text{ mAh g}^{-1}$  για 1000 κύκλους εκφόρτισης-φόρτισης σε  $1 \text{ A g}^{-1}$ . (Liedel, 2020), (Yang *et al.*, 2021)

### 5.2.1.4 Μπαταρίες Νατρίου

Οι μπαταρίες νατρίου θεωρείτε ως καλή λύση για την αντικατάσταση των μπαταριών λιθίου γιατί σε σύγκριση με το λίθιο, το νάτριο είναι σημαντικά πιο άφθονο και ευρέως διαδεδομένο σε όλο τον κόσμο. Το κόστος του νατρίου είναι πολύ μικρότερο από το λίθιο. Επιπλέον, τα ιόντα νατρίου δεν αντιδρούν με το αλουμίνιο. Κατά συνέπεια, το αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συλλέκτης τάσεως για τις μπαταρίες νατρίου. Η χρήση του αλουμινίου αντί του χαλκού ως συλλέκτη τάσεως μειώνει περαιτέρω το συνολικό κόστος. Σύμφωνα με τους Ponrouch *et al.* (2013), η αντικατάσταση του λιθίου με νάτριο ως φορέα φορτίου και του χαλκού με αλουμίνιο ως συλλέκτη τάσεως επιτρέπει περίπου 20% μείωση του κόστους. Έτσι, οι μπαταρίες νατρίου είναι πιο αποδοτικές από τις μπαταρίες λιθίου. (Ponrouch *et al.*, 2013), (Zhu *et al.*, 2020), (Thompson *et al.*, 2021), (Park *et al.*, 2023)

### 5.2.1.5 Μπαταρίες καλίου

Ως εναλλακτική λύση στις μπαταρίες ιόντων λιθίου, οι μπαταρίες ιόντων καλίου έχουν προσελκύσει αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της φυσικής αφθονίας καλίου και του χαμηλού κόστους. Ωστόσο, η μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του καλίου προκαλεί εύκολα μεγάλη διαστολή του όγκου των

υλικών ανόδου, εμποδίζοντας τελικά την πρακτική εφαρμογή των μπαταριών ιόντων καλίου. Χρησιμοποιώντας βιομάζα αποτελούμενη από μανιτάρια οι Xu et al. (2023) σε μελέτη τους συνθέσανε ανιόντα για χρήση σε μπαταρίες καλίου με το συνθετικό υλικό να παρουσιάζει υψηλή ειδική χωρητικότητα  $290 \text{ mAh g}^{-1}$  σε  $500 \text{ mA g}^{-1}$ ) και εξαιρετική σταθερότητα στη φόρτιση-εκφόρτιση μετά από 2000 κύκλους. Επίσης το υλικό παρέχει επαρκή κενό χώρο για την ανακούφιση της διαστολής όγκου του ηλεκτροδίου, αλλά και εξαιρετικά αποτελεσματικούς διαύλους για την ταχεία μεταφορά τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των ιόντων καλίου. (L. Xu *et al.*, 2023)

## Κεφάλαιο 6. Επιπτώσεις των νανοϋλικών στον άνθρωπο και στο περιβάλλον

Τα προηγμένα υλικά καθώς και τα νανοϋλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην καθημερινότητά μας. Για την σύνθεση των υλικών γίνονται αρκετές μελέτες και πειράματα για να διασφαλίσουν την περιβαλλοντική βιωσιμότητα, παρόλα αυτά πολλές φορές τα σωματίδια έρχονται σε επαφή με διαφορετικούς εξωτερικούς παράγοντες οι οποίοι μπορεί να αλλοιώσουν την επίδραση που έχουν τα σωματίδια στο περιβάλλον. Η ζέστη, το κρύο, η πίεση και η επαφή με διάφορα άλλα σωματίδια είναι μερικοί από τους παράγοντες που προαναφέρθηκαν.

Πιο κάτω γίνεται αναφορά σε πιθανές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων για τον άνθρωπο.

- Τα νανοϋλικά άνθρακα καθώς και τα νανοσωματίδια του πυριτίου μπορούν να προκαλέσουν στον άνθρωπο πνευμονική φλεγμονή, κοκκιώματα και ίνωση.
- Νανοϋλικά άνθρακα, αργιλίου και χρυσού μπορούν να διασκορπιστούν σε διάφορα όργανα του σώματος όπως είναι και το κεντρικό νευρικό σύστημα.
- Τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου, οξειδίου του μαγγανίου και άνθρακα μπορούν να εισέλθουν στον εγκέφαλο μέσω των οσφρητικών νευρώνων του ρινικού επιθηλίου.
- Η εισπνοή ινώδους νανοϋλικού με βάση τον άνθρακα μπορεί να δημιουργήσει τις ίδιες βλάβες και ερεθισμούς που έχουμε παρατηρήσει σε ασθενείς που εκτέθηκαν στον αμίαντο

(Ray, Yu and Fu, 2009), (Newton, 2023)

Με τη χρήση των προηγμένων υλικών από βιομάζα ο χρόνος και η ενέργεια που χρειάζονται για να κάνουμε διάφορες απαραίτητες εργασίες έχει μειωθεί σημαντικά. Τα μηχανήματα πλέον είναι πιο αποδοτικά χωρίς να καταναλώνουν περισσότερη ενέργεια. Με αυτό τον τρόπο μειώνουμε σημαντικά τη χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που είναι η κύρια αιτία μόλυνσης του περιβάλλοντος. Επίσης με την χρήση των προηγμένων υλικών από βιομάζα μειώνουμε τη χρήση βλαβερών ουσιών στο περιβάλλον όπως είναι το πλαστικό το οποίο προέρχεται από το πετρέλαιο καθώς και διάφορα άλλα υλικά με την ίδια βλαβερή βάση. (Li, 2021)

## Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία γίνεται αναφορά σε αρκετές έρευνες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια όπου αναλύονται οι ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι σύνθεσης προηγμένων υλικών με βάση τη βιομάζα καθώς και τα προηγμένα υλικά που έχουν συντεθεί. Σύμφωνα με τις έρευνες τα προηγμένα υλικά έχουν μοναδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά που τους επιτρέπουν την εφαρμογή σε τομείς της τεχνολογίας, της ιατρικής και του περιβάλλοντος. Η πυρόλυση και η υδροθερμική ανθρακοποίηση είναι η πιο διαδεδομένες μέθοδοι σύνθεσης λόγω των πολλών χρήσεων τους. Τα είδη ναουλικών που συνθέτονται όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, το γραφένιο, οι ναοσωλήνες άνθρακα, το φουλερένιο και οι ναοϊνες άνθρακα λόγω των διαφορετικών χημικών ενώσεων που τα αποτελούν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές εφαρμογές όπως είναι τα ηλεκτρόδια σε υπερπυκνωτές, ο έλεγχος αέριας ρύπανσης, καταλύτες, αισθητήρες, προσρόφηση και πολλά άλλα. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 2 Συγκεντρωτικός Πίνακας Προηγμένων Υλικών) παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι σύνθεσης καθώς και τα σημαντικότερα στοιχεία που αναφέρθηκαν στην εργασία και είναι σημαντικά για τα προηγμένα υλικά από βιομάζα.

Πίνακας 2 Συγκεντρωτικός Πίνακας Προηγμένων Υλικών

	Πηγή βιομάζας	Μέθοδος σύνθεσης	Προηγμένο υλικό που συντέθηκε	Εφαρμογές	Χαρακτηριστικά	Πηγή
1	Μελιτζάνα	Πυρόλυση	Πορώδης άνθρακας	Ηλεκτρόδια σε υπερπυκνωτές	Ειδική επιφάνεια: 1947m <sup>2</sup> /g	(W. Li et al., 2022)
2	Άχυρο κριθαριού	Πυρόλυση	Πορώδης άνθρακας	Υπερπυκνωτές	Σταθερότητα 98% σε 5000 κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης	(Prikhodko et al., 2023)
3	Σπόροι Φιστικιού	Πυρόλυση	Πορώδη νανόφυλλα άνθρακα	Υπερπυκνωτές	Ειδική επιφάνεια: 887m <sup>2</sup> /g	(Liu et al., 2020)
4	Φύλλα φοινιάς	Υδροθερμική ανθρακοποίηση	Μικροσφαιρές άνθρακα	Προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου	72.4% Διατήρηση της αποτελεσματικότητας μετά από 5 συνεχόμενες χρήσεις	(Al-Awadi et al., 2022)
5	Γλυκόζη και μαγασα ζαχαροκάλαμου	Υδροθερμική ανθρακοποίηση	Βιοάνθρακας	Προσρόφηση πτητικών οργανικών ουσιών	Αναλογία νερού - βιομάζας 6:1 η προσρόφηση τολουολίου 435.8mg/g	(Yao et al., 2023)
6	Στάχτη από άχυρα καλαμποκιού, σίτου και δασικά απόβλητα	Υδροθερμική ανθρακοποίηση	Μεσοπορώδη διοξείδιο του πυριτίου	Προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα	Ειδική επιφάνεια: 495.849m <sup>2</sup> /g Και προσρόφηση 0.749mmol/g	(S. Xu et al., 2023)
7	Κοινή πόα	Υδροθερμική ανθρακοποίηση	Κουκκίδες άνθρακα	Εντοπισμό κατιόντων μαγγανίου(II) και σιδήρου (III)	Τιμές LOD για τα ιόντα Fe <sup>3+</sup> ή Mn <sup>2+</sup> 1,4 και 1,2 μM, αντίστοιχα με εύρος ανίχνευσης 5,0 έως 25 μM	(Krishnaiah et al., 2022)

8	Κουκουνάρια	Υδροθερμική ανθρακοποίηση	Ενεργός άνθρακας	Υπερπυκνωτές	Σταθερότητα 96% σε 10000 κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης	(Rajesh et al., 2020)
9	Υβριδική ιτιά	Φυσική ενεργοποίηση	Ενεργός άνθρακας	Ηλεκτρόδια σε πυκνωτές	Ειδική επιφάνεια: 750.7m <sup>2</sup> /g	(Jiang et al., 2020)
10	Φλούδες από πόμελο	Χημική ενεργοποίηση	Ενεργός άνθρακας	Υπερπυκνωτές	Ειδική επιφάνεια: 1361.2m <sup>2</sup> /g	(Lin et al., 2020)
11	Φραγκοσουκιά	Χημική ενεργοποίηση	Ενεργός άνθρακας	Προσρόφηση	Ειδική επιφάνεια: 1869m <sup>2</sup> /g	(Mohan et al., 2024)
12	Κέλυφη από καρύδια	Χημική ενεργοποίηση	Πορώδη άνθρακας σαν γραφένιο	Αποθήκευση ηλεκτροχημικής ενέργειας	Ειδική επιφάνεια: 2800m <sup>2</sup> /g	(Yelevov et al., 2021)
13	Ίνες Βαμβακιού	Χρήση Πρότυπων	Πορώδη άνθρακας	Ίοντα σε μπαταρίες λιθίου	Ειδική χωρητικότητα: 508mAh/g	(Gong et al., 2021)
14	Κέλυφος από Cupuassu και βραζιλιάνικου καρυδιού	Χρήση μικροκυμμάτων	Ενεργός άνθρακας	Προσρόφηση μεθανίου	Ειδική επιφάνεια: 1096m <sup>2</sup> /g	(Cruz et al., 2024)
15	Κέλυφη από καρύδια πεκαν	Χρήση μικροκυμμάτων	Πορώδη άνθρακας	Προσρόφηση	Ειδική επιφάνεια: 1217m <sup>2</sup> /g και απομάκρυνση χρωστικής ουσίας 281mg/g	(Durán-Jiménez et al., 2024)
16	Φρουκτόζη και ιονικό υγρό	Ιοντοθερμική ενανθράκωση	Αερογέλη άνθρακα ενισχυμένη με ανθρακίνες	Θερμομόνωση	0.106W/mk	(Hao et al., 2024)
17	Φιλμ από λιγνίνη και νανοΐνες κυτταρίνης	Ανθρακοποίηση με λέιζερ	Επαγόμενο με λέιζερ γραφένιο	Ηλεκτροχημικούς αισθητήρες ντοπαμίνης		(Mahmood, Sun and Wan, 2021)
18	Στάχτη από φλοιό ρυζιού και υπολείματα μαρμάρου	Μηχανοχημική	Υλικό απαλλαγμένο από άσβεστο	Θερμομόνωση	0.571 W/mK	(Verma et al., 2021)
19	Φτερά κοτόπουλου	Υδροθερμική ανθρακοποίηση	Πορώδη άνθρακας	Ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες λιθίου	Αντ. Χωρητικότητα 788mAh/g μετά από 150 κύκλους στα 100mAh/g	(Rangaraj et al., 2020)
20	Φτερά από σαΐτες μπάντιντων	Υδροθερμική ανθρακοποίηση	Πορώδη άνθρακας	Ηλεκτρόδιο	Ειδική επιφάνεια: 3474m <sup>2</sup> /g Όγκος πόρων: 1,82m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	(Bian et al., 2022)



Η ανάπτυξη της τεχνολογίας και η ανάγκη εύρεσης υλικών που να κάνουν την καθημερινότητά μας πιο εύκολη και ευχάριστη, μας ωθεί να αναπτύξουμε προηγμένα υλικά. Σίγουρα οι έρευνες δείχνουν τη δυνατότητα και χρησιμότητα των υλικών αυτών αλλά υπάρχουν και διάφοροι περιορισμοί. Το κόστος για τη χρήση μερικών μεθόδων σε μαζική παραγωγή καθώς και η πηγή βιομάζας είναι δύο από αυτούς. Λόγω του μικρού μεγέθους των νανοϋλικών υπάρχει ο κίνδυνος απορρόφησης τους από το δέρμα μας είτε να τα εισπνεύσουμε το οποίο δεν είναι καλό γιατί πολλά υλικά δεν είναι τόσο φιλικά για τον οργανισμό μας.

Εν κατακλείδι, αντίθετα με το μικρό μέγεθος που έχουν τα υλικά αυτά, παρουσιάζουν πολύ σημαντικές ιδιότητες και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της τεχνολογίας. Καθημερινά αναπτύσσονται πολλές έρευνες γύρω από το συγκεκριμένο θέμα όπου γίνεται προσπάθεια εύρεσης καινούριων μεθόδων σύνθεσης που να είναι πιο φιλικό προς το περιβάλλον και να έχουν πιο μαζική σύνθεση αυτών των υλικών καθώς και καινούριων υλικών με ξεχωριστές ιδιότητες.

## Κεφάλαιο 8. Βιβλιογραφία

- Abid, N. *et al.* (2022) 'Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review,' *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, p. 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- Al-Awadi, A.S. *et al.* (2022) 'Synthesis of carbon microspheres via hydrothermal carbonization of Sabal palms (Sabal palmetto) biomass for adsorption of methylene blue,' *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(18), pp. 16943–16953. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02212-3>.
- Behera, A. (2021) *Advanced materials: An Introduction to Modern Materials Science*. Springer Nature.
- Bar-On, Y.M., Phillips, R. and Milo, R. (2018) 'The biomass distribution on Earth,' *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(25), pp. 6506–6511. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711842115>.
- Bayda, S. *et al.* (2019) 'The history of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical applications to Nanomedicine,' *Molecules/Molecules Online/Molecules Annual*, 25(1), p. 112. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>.
- Bello, M.M. and Raman, A.A.A. (2018) 'Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment,' *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), pp. 1125–1142. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00842-0>.
- Bhardwaj, P., Singh, B. and Behera, S.P. (2021) 'Green approaches for nanoparticle synthesis: emerging trends,' in *Elsevier eBooks*, pp. 167–193. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822401-4.00015-5>.
- Bian, Z. *et al.* (2022) 'Optimized mesopores enable enhanced capacitance of electrochemical capacitors using ultrahigh surface area carbon derived from waste feathers,' *Journal of Colloid and Interface Science*, 630, pp. 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.09.123>.
- Chakraborty, R. *et al.* (2022) 'Recent advancement of biomass-derived porous carbon based materials for energy and environmental remediation applications,' *Journal of Materials Chemistry. A*, 10(13), pp. 6965–7005. <https://doi.org/10.1039/d1ta10269a>.

- Chandrakala, V., Aruna, V. and Angajala, G. (2022) 'Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems,' *Emergent Materials*, 5(6), pp. 1593–1615. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00335-x>.
- Cruz, O.F., Jr *et al.* (2024) 'Microwave-Assisted hydrothermal carbonization and characterization of Amazonian biomass as an activated carbon for methane adsorption,' *Fuel*, 358, p. 130329. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130329>.
- Das, A.K. *et al.* (2024) 'Lignin - A green material for antibacterial application — A review,' *International Journal of Biological Macromolecules*, 261, p. 129753. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129753>.
- Durán-Jiménez, G. *et al.* (2024) 'Microwave pyrolysis of waste biomass and synthesis of micro-mesoporous activated carbons: The role of textural properties for CO<sub>2</sub> and textile dye adsorption,' *Chemical Engineering Journal*, 488, p. 150926. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150926>.
- El-Borady, O.M. *et al.* (2020) 'Green synthesis of gold nanoparticles using Parsley leaves extract and their applications as an alternative catalytic, antioxidant, anticancer, and antibacterial agents,' *Advanced Powder Technology*, 31(10), pp. 4390–4400. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.09.017>.
- Ello, A.S. *et al.* (2013) 'Coconut shell-based microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture,' *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, pp. 280–283. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.008>.
- Farid, M.A.A. and Andou, Y. (2022) 'A route towards graphene from lignocellulosic biomass: Technicality, challenges, and their prospective applications,' *Journal of Cleaner Production*, 380, p. 135090. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135090>.
- Gavas, S., Quazi, S. and Karpiński, T.M. (2021) 'Nanoparticles for cancer therapy: current progress and challenges,' *Nanoscale Research Letters*, 16(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03628-6>.
- Gong, K. *et al.* (2021) 'In situ microwave synthesis of SNO<sub>2</sub>-Porous biomass carbon as anode materials for Lithium-Ion batteries,' *Advanced Engineering Materials*, 23(10). <https://doi.org/10.1002/adem.202100064>.

*Green synthesis of gold nanoparticles using marine red algae biomass* (2021).

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9657628>.

Hao, J. *et al.* (2024) 'Ionothermal synthesis of fiber-reinforced carbon aerogel composites from fructose with high mechanical and thermal insulation properties,' *Composites Part a Applied Science and Manufacturing*, 181, p. 108135. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2024.108135>.

He, H. *et al.* (2023) 'Functional Carbon from Nature: Biomass-Derived Carbon Materials and the Recent Progress of Their Applications,' *Advanced Science*, 10(16). <https://doi.org/10.1002/advs.202205557>.

He, Q. *et al.* (2019) 'Renewable absorbents for CO<sub>2</sub> capture: from biomass to nature,' *Greenhouse Gases Science and Technology*, 9(4), pp. 637–651. <https://doi.org/10.1002/ghg.1902>.

Heinze, T. (2015) 'Cellulose: Structure and properties,' in *Advances in polymer science*, pp. 1–52. [https://doi.org/10.1007/12\\_2015\\_319](https://doi.org/10.1007/12_2015_319).

Hoang, A.T. *et al.* (2022) 'Heavy metal removal by biomass-derived carbon nanotubes as a greener environmental remediation: A comprehensive review,' *Chemosphere*, 287, p. 131959. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131959>.

Hong, P. *et al.* (2015) 'Green synthesis and stability Evaluation of AG nanoparticles using bamboo hemicellulose,' *BioResources*, 11(1). <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.385-399>.

Ijaz, I. *et al.* (2020) 'Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles,' *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), pp. 223–245. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>.

Jadoun, S. *et al.* (2020) 'Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review,' *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), pp. 355–374. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01074-x>.

Jiang, C. *et al.* (2020) 'Activated carbons prepared by indirect and direct CO<sub>2</sub> activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes,' *Renewable Energy*, 155, pp. 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.111>.

- Jjagwe, J. *et al.* (2021) 'Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review,' *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(4), pp. 292–322. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.003>.
- Joudeh, N. and Linke, D. (2022) 'Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists,' *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1). <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
- Khan, Ibrahim, Saeed, K. and Khan, Idrees (2019) 'Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,' *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), pp. 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- Khan, Md.A.R. *et al.* (2022) 'A review on gold nanoparticles: Biological synthesis, characterizations, and analytical applications,' *Results in Chemistry*, 4, p. 100478. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100478>.
- Kou, S., Peters, L.M. and Mucalo, M.R. (2020) 'Chitosan: A review of sources and preparation methods,' *International Journal of Biological Macromolecules*, 169, pp. 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005>.
- Krishnaiah, P. *et al.* (2022) 'Utilization of waste biomass of *Poa pratensis* for green synthesis of n-doped carbon dots and its application in detection of  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ ,' *Chemosphere*, 286, p. 131764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131764>.
- Kumar, V. *et al.* (2017) 'Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications,' *Chemical Engineering Journal*, 315, pp. 210–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.008>.
- Li, T. (2021) 'EML Webinar Overview: Advanced materials toward a sustainable future—Mechanics design,' *Extreme Mechanics Letters*, 42, p. 101107. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2020.101107>.
- Li, T. *et al.* (2022) '3D porous biomass-derived carbon materials: biomass sources, controllable transformation and microwave absorption application,' *Green Chemistry*, 24(2), pp. 647–674. <https://doi.org/10.1039/d1gc02566j>.
- Li, W. *et al.* (2022) 'Hierarchical porous carbon induced by inherent structure of eggplant as sustainable electrode material for high performance supercapacitor,' *Journal of Materials Research and*

*Technology/Journal of Materials Research and Technology*, 17, pp. 1540–1552.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.056>.

Li, Z. *et al.* (2020) 'Recent advances and challenges in biomass-derived porous carbon nanomaterials for supercapacitors,' *Chemical Engineering Journal*, 397, p. 125418.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125418>.

Liedel, C. (2020) 'Sustainable Battery Materials from Biomass,' *ChemSusChem*, 13(9), pp. 2110–2141.

<https://doi.org/10.1002/cssc.201903577>.

Lin, H. *et al.* (2020) 'A new method of synthesizing hemicellulose-derived porous activated carbon for high-performance supercapacitors,' *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, p. 109707.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109707>.

Liu, B. *et al.* (2020) 'Graphene-like porous carbon nanosheets for ultra-high rate performance supercapacitors and efficient oxygen reduction electrocatalysts,' *Journal of Power Sources*, 456, p. 227999.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227999>.

Luan, P. *et al.* (2022) 'Turning Natural Herbaceous Fibers into Advanced Materials for Sustainability,' *Advanced Fiber Materials*, 4(4), pp. 736–757. <https://doi.org/10.1007/s42765-022-00151-w>.

Luo, X. *et al.* (2021) 'Renewable biomass-derived carbons for electrochemical capacitor applications,' *SusMat*, 1(2), pp. 211–240. <https://doi.org/10.1002/sus2.8>.

Mahmood, F., Sun, Y. and Wan, C. (2021) 'Biomass-derived porous graphene for electrochemical sensing of dopamine,' *RSC Advances*, 11(25), pp. 15410–15415. <https://doi.org/10.1039/d1ra00735a>.

Manasa, P., Sambasivam, S. and Ran, F. (2022) 'Recent progress on biomass waste derived activated carbon electrode materials for supercapacitors applications—A review,' *Journal of Energy Storage*, 54, p. 105290. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105290>.

Matsagar, B.M. *et al.* (2021) 'Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon,' *Journal of Materials Chemistry A*, 9(7), pp. 3703–3728. <https://doi.org/10.1039/d0ta09706c>.

- Mbayachi, V.B. *et al.* (2021) 'Graphene synthesis, characterization and its applications: A review,' *Results in Chemistry*, 3, p. 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
- Mohan, A. *et al.* (2024) 'Facile synthesis of N-doped biomass derived porous carbon from *Opuntia humifusa* using simple solid state activation method for reversible capture of volatile iodine,' *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 179, p. 106473. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106473>.
- Mori, R. (2023) 'Replacing all petroleum-based chemical products with natural biomass-based chemical products: a tutorial review,' *RSC Sustainability*, 1(2), pp. 179–212. <https://doi.org/10.1039/d2su00014h>.
- Newton, E. (2023) 'What are Nanomaterials and How are They Made?,' *Revolutionized*, 14 June. <https://revolutionized.com/nanomaterials/>.
- Niluxsshun, M.C.D., Masilamani, K. and Mathiventhan, U. (2021) 'Green Synthesis of Silver Nanoparticles from the Extracts of Fruit Peel of *Citrus tangerina*, *Citrus sinensis*, and *Citrus limon* for Antibacterial Activities,' *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2021/6695734>.
- Ogungbenro, A.E. *et al.* (2020) 'Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption,' *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), p. 104257. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104257>.
- Park, S. *et al.* (2023) 'Advances in biomass-derived electrode materials for energy storage and circular carbon economy,' *Chemical Engineering Journal*, 470, p. 144234. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144234>.
- Physics A level revision resource: Introduction to capacitors - University of Birmingham* (no date). <https://www.birmingham.ac.uk/study/undergraduate/schools-and-colleges/post-16/a-level-stem-resources/capacitors>.
- Ponrouch, A. *et al.* (2013) 'Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization,' *Energy & Environmental Science*, 6(8), p. 2361. <https://doi.org/10.1039/c3ee41379a>.

- Pourhakkak, P. *et al.* (2021) 'Fundamentals of adsorption technology,' in *Interface science and technology*, pp. 1–70. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818805-7.00001-1>.
- Prikhodko, N. *et al.* (2023) 'Enhancing supercapacitor performance through graphene flame synthesis on nickel current collectors and active carbon material from plant biomass,' *Journal of Energy Storage*, 73, p. 108853. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108853>.
- Qiu, S. *et al.* (2023) 'Biomass-Derived carbon materials for the adsorption of organic pollutants,' *Advanced Sustainable Systems*, 8(3). <https://doi.org/10.1002/adsu.202300340>.
- Rajesh, M. *et al.* (2020) 'Pinecone biomass-derived activated carbon: the potential electrode material for the development of symmetric and asymmetric supercapacitors,' *International Journal of Energy Research*, 44(11), pp. 8591–8605. <https://doi.org/10.1002/er.5548>.
- Rangaraj, V.M. *et al.* (2020) 'Chicken feathers as an intrinsic source to develop ZnS/carbon composite for Li-ion battery anode material,' *Materials Chemistry and Physics*, 248, p. 122953. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122953>.
- Rao, J. *et al.* (2023) 'Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application,' *Progress in Polymer Science*, 140, p. 101675. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101675>.
- Rathinavel, S., Priyadharshini, K. and Panda, D. (2021) 'A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application,' *Materials Science and Engineering B*, 268, p. 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.
- Ray, P.C., Yu, H. and Fu, P.P. (2009) 'Toxicity and environmental risks of nanomaterials: challenges and future needs,' *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews./Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 27(1), pp. 1–35. <https://doi.org/10.1080/10590500802708267>.
- Revathy, R. *et al.* (2023) 'Iron-based magnetic nanomaterials: Sustainable approaches of synthesis and applications,' *Results in Engineering*, 18, p. 101114. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101114>.



- Saleh, T.A. (2020) 'Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities,' *Environmental Technology & Innovation*, 20, p. 101067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>.
- Sani, A., Cao, C. and Cui, D. (2021) 'Toxicity of gold nanoparticles (AuNPs): A review,' *Biochemistry and Biophysics Reports*, 26, p. 100991. <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2021.100991>.
- Saravanan, A. *et al.* (2021) 'A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications,' *Chemosphere*, 264, p. 128580. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128580>.
- Sardar, R. *et al.* (2009) 'Gold nanoparticles: past, present, and future,' *Langmuir*, 25(24), pp. 13840–13851. <https://doi.org/10.1021/la9019475>.
- Sharma, P. and Kumar, V. (2020) 'Current Technology of Supercapacitors: A review,' *Journal of Electronic Materials*, 49(6), pp. 3520–3532. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07992-4>.
- Singh, R.P., Handa, R. and Manchanda, G. (2021) 'Nanoparticles in sustainable agriculture: An emerging opportunity,' *Journal of Controlled Release*, 329, pp. 1234–1248. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.10.051>.
- Soffian, M.S. *et al.* (2022) 'Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment,' *Environmental Advances*, 9, p. 100259. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100259>.
- Song, J. *et al.* (2014) 'Superior carbon-based CO<sub>2</sub> adsorbents prepared from poplar anthers,' *Carbon*, 69, pp. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.024>.
- Szczyński, B. *et al.* (2020) 'Recent advances in the development and applications of biomass-derived carbons with uniform porosity,' *Journal of Materials Chemistry A*, 8(36), pp. 18464–18491. <https://doi.org/10.1039/d0ta05094f>.
- Tang, X. *et al.* (2021) 'Research advances in biomass-derived nanostructured carbons and their composite materials for electrochemical energy technologies,' *Progress in Materials Science*, 118, p. 100770. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100770>.

- Thaha, Y.N. *et al.* (2024) 'Synthesis of superhydrophobic carbon sphere by pyrolysis of heavy oil fraction of coal tar/ferrocene mixture and their magnetic nanostructure,' *Diamond and Related Materials*, 142, p. 110796. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110796>.
- The Editors of Encyclopaedia Britannica (2024) *Cellulose | Definition, Uses, & Facts*.  
<https://www.britannica.com/science/cellulose>.
- Thompson, M. *et al.* (2021) 'A review on biomass-derived hard carbon materials for sodium-ion batteries,' *Materials Advances*, 2(18), pp. 5881–5905. <https://doi.org/10.1039/d1ma00315a>.
- Tuerhong, M., Xu, Y. and Yin, X.-B. (2017) 'Review on carbon dots and their applications,' *Fenxi Huaxue*, 45(1), pp. 139–150. [https://doi.org/10.1016/s1872-2040\(16\)60990-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2040(16)60990-8).
- Vanholme, R. *et al.* (2010) 'Lignin biosynthesis and structure,' *PLANT PHYSIOLOGY*, 153(3), pp. 895–905.  
<https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>.
- Verma, S. *et al.* (2021) 'Synthesis of advanced asbestos-free material using rice husk ash and marble waste for thermal insulation applications,' *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(10), pp. 8985–8998.  
<https://doi.org/10.1007/s13399-021-01950-8>.
- View of Biomass-Derived Porous Carbon: Synthesis and application for energy conversion and storage* (no date). <https://ojs.omniscient.sg/index.php/amst/article/view/11809/12649>.
- Vijayaram, S. *et al.* (2023) 'Applications of green synthesized metal nanoparticles — a review,' *Biological Trace Element Research*, 202(1), pp. 360–386. <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03645-9>.
- Vinosh, M. *et al.* (2019) 'Biogenic synthesis of gold nanoparticles from *Halymenia dilatata* for pharmaceutical applications: Antioxidant, anti-cancer and antibacterial activities,' *Process Biochemistry*, 85, pp. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.07.013>.
- Wang, G. *et al.* (2016) 'Biomass-derived porous heteroatom-doped carbon spheres as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction,' *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(32), pp. 14101–14110. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.023>.
- Wang, R. *et al.* (2024) 'Towards the sustainable production of biomass-derived materials with smart functionality: A tutorial review,' *Green Chemistry* [Preprint]. <https://doi.org/10.1039/d4gc01771d>.

- Wang, S. *et al.* (2016) 'One-step fabrication of high quantum yield sulfur- and nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective detection of Cr(vi),' *RSC Advances*, 6(109), pp. 107717–107722.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra21059g>.
- Wang, Y. *et al.* (2020) 'Hydrothermal synthesis and applications of advanced carbonaceous materials from biomass: a review,' *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 3(3), pp. 267–284.  
<https://doi.org/10.1007/s42114-020-00158-0>.
- Wang, Y. *et al.* (2021) 'Biomass-Derived carbon materials: controllable preparation and versatile applications,' *Small*, 17(40). <https://doi.org/10.1002/sml.202008079>.
- Winter, B., Meys, R. and Bardow, A. (2021) 'Towards aromatics from biomass: Prospective Life Cycle Assessment of bio-based aniline,' *Journal of Cleaner Production*, 290, p. 125818.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125818>.
- Xie, W. *et al.* (2022) 'Biomass-Based N-Rich Porous Carbon Materials for CO<sub>2</sub> Capture and in-situ Conversion,' *ChemSusChem*, 15(18). <https://doi.org/10.1002/cssc.202201004>.
- Xu, L. *et al.* (2023) 'A mushroom derived biomass carbon as high-stability anode for potassium ion battery,' *Journal of Alloys and Compounds*, 934, p. 167820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167820>.
- Xu, S. *et al.* (2023) 'Synthesis of ordered mesoporous silica from biomass ash and its application in CO<sub>2</sub> adsorption,' *Environmental Research*, 231, p. 116070. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116070>.
- Yang, X. *et al.* (2020) 'Recent progress in preparation and application of Nano-Chitin materials,' *Energy & Environment Materials*, 3(4), pp. 492–515. <https://doi.org/10.1002/eem2.12079>.
- Yang, X. *et al.* (2021) 'Construction and preparation of nitrogen-doped porous carbon material based on waste biomass for lithium-ion batteries,' *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(33), pp. 17267–17281. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.131>.
- Yao, F. *et al.* (2023) 'Preparation of activated biochar with adjustable pore structure by hydrothermal carbonization for efficient adsorption of VOCs and its practical application prospects,' *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), p. 109611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109611>.

- Yeleuov, M. *et al.* (2021) 'Synthesis of graphene-like porous carbon from biomass for electrochemical energy storage applications,' *Diamond and Related Materials*, 119, p. 108560.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108560>.
- Zahoor, M. *et al.* (2021) 'A review on silver nanoparticles: classification, various methods of synthesis, and their potential roles in biomedical applications and water treatment,' *Water*, 13(16), p. 2216.  
<https://doi.org/10.3390/w13162216>.
- Zhang, Y. *et al.* (2020) 'Waste eggshell membrane-assisted synthesis of magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials with multifunctional properties (adsorptive, catalytic, antibacterial) for water remediation,' *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, p. 125874.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125874>.
- Zhu, J. *et al.* (2020) 'Biomass-Derived carbons for Sodium-Ion batteries and Sodium-Ion capacitors,' *ChemSusChem*, 13(6), pp. 1275–1295. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902685>.
- Zhu, Z. and Xu, Z. (2020) 'The rational design of biomass-derived carbon materials towards next-generation energy storage: A review,' *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, p. 110308.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110308>.