



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

**Ημερίδα: Σύνθεση και φυσικοχημεία προηγμένων
οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών**

**Παρασκευή 14 Φεβρουαρίου 2020
Αμφιθέατρο ΕΙΕ**

Λεωφόρος Βασιλέως Κωνσταντίνου 48, Αθήνα

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΗΜΕΡΙΔΑΣ

- 10:00 – 10:40 Δρ. Γ. Ανυφαντής, “Σύνθεση και χαρακτηρισμός υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών για στοχευμένες εφαρμογές”
- 10:40 – 11:20 Δρ. Α. Καλτζόγλου, “Νέα περοβσκιτικά υλικά για προηγμένες οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές”
- 11:20 – 12:00 Δρ. Ν. Καρούσης, “Σχεδιασμός, σύνθεση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών βασισμένων σε νανοδομές άνθρακα. Χρήση σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές και προοπτικές για το μέλλον”
- 12:00 – 13:00 Ελαφρύ γεύμα
- 13:00 – 13:40 Δρ. Ι. Καρτσωνάκης, “Multifunctional materials and structures for self-healing applications”
- 13:40 – 14:20 Δρ. Γ. Ρώτας, “Manipulating light: Design, synthesis and photophysics of advanced photoactive small molecules and hybrid materials for energy conversion schemes”
- 14:20 – 15:00 Δρ. Θ. Σκαλτσάς, “Ανάπτυξη και μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων φωτοδραστικών ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών με στόχο φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου”
- 15:00 – 15:40 Δρ. Θ. Τσούφης, “Synthesis and physical-chemical characterization of advanced multi-functional inorganic-organic hybrid materials and their potential applications”.

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Υβριδικών Οργανικών-Ανόργανων Υλικών για Στοιχευμένες Εφαρμογές

Δρ. Ανυφαντής Γεώργιος
R&D Department – Solar Coatings Division, NanoPhos S.A.

Με τον όρο υβριδικά οργανικά-ανόργανα υλικά αναφερόμαστε σε μία κατηγορία υλικών τα οποία προκύπτουν από τον συνδυασμό οργανικών και ανόργανων συστατικών, με απώτερο στόχο την δημιουργία νέων υλικών με καινοτόμες ιδιότητες. Οι ιδιότητες που προκύπτουν είναι απόρροια του συνδυασμού των δομικών στοιχείων τους. Σκοπός της παρούσης ομιλίας είναι η παρουσίαση του ερευνητικού μου έργου, με ιδιαίτερη έμφαση στην σύνθεση και στον χαρακτηρισμό νέων υβριδικών υλικών. Τα εν λόγω υλικά δύναται να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ενότητες:

- Μαγνητικά υβριδικά νανοσωματίδια και
- Υβριδικά πολυμερικά υλικά.

Τα μαγνητικά υβριδικά νανοσωματίδια είναι κυρίως οξειδία του σιδήρου. Εκτενής αναφορά θα πραγματοποιηθεί στα πρωτόκολλα παρασκευής νανοσωματιδίων αποτελούμενα από έναν πυρήνα και ένα περίβλημα με χημική σύσταση $Fe_{1-x}O$ (κυρίως βουστίτης) και $Fe_{3-δ}O_4$ (κυρίως μαγνητίτης), αντίστοιχα. Η υβριδική φύση των νανοσωματιδίων προσδίδει στο σύστημα ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, (ο πυρήνας είναι αντισιδηρομαγνητικός και το περίβλημα σιδηριμαγνητικό), το οποίο αποτελεί αντικείμενο μελέτης για μαγνητική υπερθερμία^[1], μεταφοράς φαρμάκων^[2] και τοξικότητας^[3]. Η ικανότητα σύμπλεξης των νανοσωματιδίων με βιολογικά μόρια, η σύνθεση διμερών ή τριμερών συσσωματωμάτων με την κατάλληλη επιλογή επιφανειοδραστικών μορίων καθιστούν τα υλικά κατάλληλα για βιο-εφαρμογές.

Τα πολυμερικά υβριδικά υλικά αποτελούνται από πολυμερικές μήτρες και νανοσωματίδια. Στα συστήματα που θα παρουσιαστούν τα νανοσωματίδια είναι α) μαγνητικά, κυρίως οξειδία του σιδήρου^[4] και β) μεταλλικά, χρυσού^[5] και αργύρου^[6]. Η διασπορά των νανοσωματιδίων στις πολυμερικές μήτρες προσδίδει ιδιότητες όπως μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, διαβροχής. Οι προκύπτουσες ιδιότητες θα εξεταστούν βάσει της δυναμικής τους σε στοιχευμένες εφαρμογές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί πολυμερικό υβριδικό σύστημα με ελεγχόμενες ιδιότητες υδροφοβικότητας και ελαιοαπορροφητικότητας που το καθιστούν ιδανικό σύστημα για διαχωρισμό του νερού από έλαια, με κύρια εφαρμογή του τον καθαρισμό θαλάσσιων υδάτων από μόλυνση πετρελαιοκηλίδων^[7].

Η ποικιλομορφία των υβριδικών συστημάτων σε συνδυασμό με την πληθώρα των πολυμερικών μητρών και νανοσωματιδίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, είναι υπό συνεχή μελέτη παρέχοντας ελεγχόμενες ιδιότητες για στοιχευμένες εφαρμογές σε τομείς όπως νανοτεχνολογία, περιβάλλον, ενέργεια, οπτική.

[1] D. Niculaes, A. Lak, G. C. Anyfantis, S. Nitti, S. Marras, O. Laslett, D. Serantes, O. Hovorka, R. Chantrell, and T. Pellegrino. *ACS Nano* **2017**, *11*(12), 12121-12133.

[2] A. Lak, D. Niculaes, G. C. Anyfantis, G. Bertoni, M. J. Barthel, S. Marras, M. Cassani, S. Nitti, A. Athanassiou, C. Giannini and T. Pellegrino *Scientific Reports* **2016**, *6*, 33295.

[3] M. A. Malvindi, V. De Matteis, A. Galeone, V. Brunetti G. C. Anyfantis, A. Athanassiou, R. Cingolani, P. P. Pompa, *PLoS ONE* **2014**, *9*(1): e85835.

[4] D. Lorenzo, D. Fragouli, G. Bertoni, C. Innocenti, G. C. Anyfantis, P. D. Cozzoli, I. S. Bayer, R. Cingolani and A. Athanassiou, *Journal of Applied Physics* **2012**, *112*, 083927.

[5] G. C. Anyfantis, M. Scotto, A. Scarpellini, F. Pignatelli, S. M. Toussi, R. Ruffilli, L. Martiradonna and A. Athanassiou. *Particle & Particle Systems Characterization* **2015**, *32*, 389-397.

[6] V. Caramia, I. S. Bayer, G. C. Anyfantis, R. Ruffilli, F. Ayadi, L. Martiradonna, R. Cingolani and A. Athanassiou, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 055602.

[7] P. Calcagnile, D. Fragouli, I. S. Bayer, G. C. Anyfantis, L. Martiradonna, P. D. Cozzoli, R. Cingolani and A. Athanassiou, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5413-5419.

Νέα Περοβσκιτικά Υλικά για Προηγμένες Οπτοηλεκτρονικές Εφαρμογές

Δρ. Α. Καλτζόγλου

Οι χημικές ενώσεις με δομή περοβσκίτη και ημιαγώγιμες ιδιότητες έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της χρήσης τους σε φωτοβολταϊκές διατάξεις τρίτης γενιάς. Η απόδοση των περοβσκιτικών ηλιακών κελιών (perovskite solar cells) φτάνει σήμερα το 25%. Ωστόσο, η τεχνολογία τους δε βρίσκεται ακόμα σε επίπεδο εμπορευματοποίησης, κυρίως λόγω της αστάθειας των υβριδικών περοβσκιτών (π.χ. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, η έρευνα στρέφεται προς νέες χημικές ενώσεις με μεγαλύτερη σταθερότητα και χαμηλότερη τοξικότητα. Στην παρουσίαση θα αναπτυχθούν οι ακόλουθες ενότητες:

(1) Σύνθεση και χαρακτηρισμός περοβσκιτών του τύπου ABX_3 ($\text{A} = \text{Cs}$, οργανικό κατιόν, $\text{B} = \text{Sn}$, Pb και $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) και A_2SnX_6 ($\text{A} = \text{Cs}$ και $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I). Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στο τριμεθυλοσουλφόνυλο κατιόν, $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+$, που μελετάται για πρώτη φορά στις περοβσκιτικές δομές και προσδίδει σημαντικά μεγαλύτερη αντοχή στην υδρόλυση έναντι των αμινο-κατιόντων.

(2) Προσδιορισμός των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων (π.χ. ενεργειακό χάσμα, φωταύγεια) και της χημικής σταθερότητας των ενώσεων. Ο συσχετισμός χημικής σύστασης - κρυσταλλικής δομής (π.χ. 0D, 1D, 2D και 3D) - φυσικών ιδιοτήτων των περοβσκιτών αναλύεται με τη βοήθεια πλήθους τεχνικών όπως η περίθλαση ακτίνων-X, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθώς επίσης με φασματοσκοπίες υπεριώδους-ορατού, υπερύθρου και Raman σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας.

(3) Κατασκευή και αξιολόγηση της απόδοσης των αντίστοιχων ηλιακών κυψελίδων.

Σχεδιασμός, σύνθεση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών βασισμένων σε νανοδομές άνθρακα. Χρήση σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές και προοπτικές για το μέλλον

Δρ. Ν. Καρούσης

Οι νανοδομές άνθρακα έχουν κεντρίσει το ισχυρό ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας των εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρονιακών και θερμικών ιδιοτήτων τους, έχοντας αποσπάσει δύο βραβεία Nobel (Χημείας 1996 και Φυσικής 2010) τα τελευταία 25 χρόνια. Η παρούσα διάλεξη αποτελεί μία ανασκόπηση ερευνητικών αποτελεσμάτων που αφορούν τη χημική τροποποίηση νανοδομών άνθρακα (φουλλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα, νανοκέρατα άνθρακα και αποφλοιωμένο γραφένιο), η οποία συνοδεύεται από πλήρη φυσικοχημικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των νέων υβριδικών υλικών με συμπληρωματικές φασματοσκοπικές και θερμικές τεχνικές καθώς και με τεχνικές μικροσκοπίας. Η χημική τροποποίηση των νανοδομών άνθρακα έχει διττό στόχο, αφενός τη διαλυτοποίησή τους για την καλύτερη μελέτη των ιδιοτήτων τους και αφετέρου την αλληλεπίδρασή τους με κατάλληλες ομάδες για έλεγχο αυτών των ιδιοτήτων τους. Σε αυτό πλαίσιο αρχικά παρουσιάζονται οι πτυχές σύνθεσης υβριδικών υλικών βασισμένων σε νανοδομές άνθρακα τα οποία είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες ή σε νερό. Τα διαλυτά υβριδικά υλικά αποτέλεσαν ιδανικά υποστρώματα είτε για εναπόθεση μετάλλων ή για περαιτέρω χημική τροποποίηση με οργανοκαταλύτες και χρήση αυτών σε εκλεκτικές καταλυτικές αντιδράσεις σύζευξης. Επιπρόσθετα, παρουσιάζεται η χημική τροποποίηση των νανοδομών άνθρακα, είτε μέσω ομοιοπολικής πρόσδεσης, είτε μέσω υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων με φωτοενεργές οργανικές ενώσεις, όπως κατάλληλα υποκατεστημένες πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες και περυλένια, προς το σχηματισμό νέων συστημάτων δότη-δέκτη ηλεκτρονίων. Αυτά τα υβριδικά υλικά είναι ικανά να απορροφούν το ηλιακό φως και να διεγείρονται από την ακτινοβολία του ορατού φάσματος εμφανίζοντας φαινόμενα φωτο-επαγόμενης μεταφοράς φορτίου. Οι φωτοφυσικές ιδιότητες αυτών των υβριδικών υλικών μελετήθηκαν με την κατασκευή πρωτότυπων φωτοηλεκτροχημικών διατάξεων. Θεωρείται δεδομένο ότι ο εξαιρετικός συνδυασμός ιδιοτήτων των νανοδομών άνθρακα και των υβριδικών υλικών που προέρχονται από τη χημική τους τροποποίηση τους επιτρέπει να βρουν χρήση σε μία μεγάλη γκάμα εφαρμογών. Σε αυτό το πλαίσιο, η δυνατότητα παρασκευής τους σε μεγάλη κλίμακα και η καλύτερη αξιοποίηση των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους σε καθημερινές εφαρμογές αποτελεί την πρόκληση της επόμενης ημέρας για τα υλικά αυτά.

Multifunctional materials and structures for self-healing applications

Dr. I.A. Kartsonakis

Research Unit of Advanced, Composite, Nano-Materials and Nanotechnology,
School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens,
9 Heron Polytechniou St., Zographos, GR-15773 Athens, Greece; ikartso@chemeng.ntua.gr

The possibility of producing materials able to **perform different functions** and **respond to external stimuli** will undoubtedly be an extremely important research area for the foreseeable future. These new materials will play a crucial role, for example in additive manufacturing, since they will be designed and structured to perform specific operations and adapt autonomously to external conditions and variables, without the need for additional devices. These so-called '**intelligent**' materials meet application demands of multi-functionality and adaptability, dramatically reducing the complexity of systems and making solutions simpler to implement. This consequently renders materials the enabler for many expected developments, promoting creativity and innovation across many different fields.

Multifunctional Material Systems approach the concept of ideality by being more autonomous and polyvalent than their counterpart monofunctionals. A multifunctional material system should **integrate in itself the functions** of two or more different components and/or composites/materials/structures increasing the total system's efficiency (Figure 1).

The purpose of this study is to present the **design, development** and **validation** of **multifunctional material** systems that can perform functions in several fields of applications such as Concrete [1], Corrosion protective Coatings [2-4], Antifouling coatings, Shipping, Aviation, Automotive industry and Drug delivery. The technology description of these materials comprises the categories of Core-shell materials, Hollow containers, Mesoporous spheres and Layered Double Hydroxides. These materials were fabricated via combination of **sol-gel technique** together with **radical polymerization**. Furthermore, the synthesis, application and characterization of **intrinsic self-healing coatings** for corrosion protection of metal alloys is described (Figure 2). The protective and self-healing ability of intact and scribed coatings as well as their **responsiveness** and their ability to **restore** their anticorrosion properties after thermal treatment are studied.

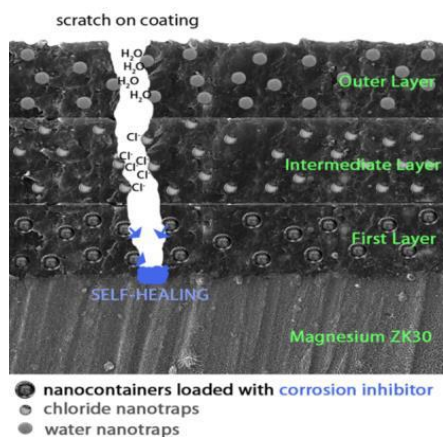


Figure 1. Multifunctional composite [2].

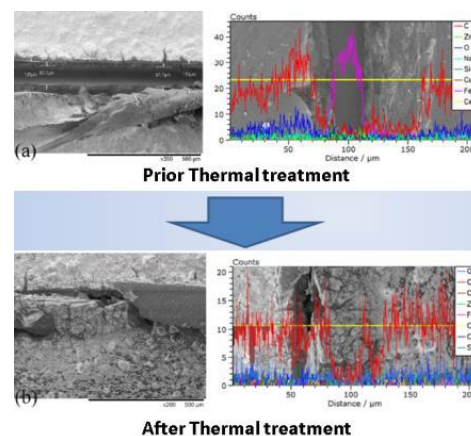


Figure 2. SEM surface images and line elemental analysis of the scribed coatings[3].

- [1] I. Kanellopoulou, E.K. Karaxi, A. Karatza, I.A. Kartsonakis, C.A. Charitidis, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* (2019) 1-16.
- [2] I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, G. Kordas, *Journal of Nanoparticle Research* (2013) 15:1871.
- [3] E.K. Karaxi, I.A. Kartsonakis, C.A. Charitidis, *Frontiers in Materials* (2019) 6:222.
- [4] I.A. Kartsonakis, E. Athanasopoulou, D. Snihirova, B. Martins, M.A. Koklioti, M.F. Montemor, G. Kordas, C.A. Charitidis, *Corrosion Science* (2014) 85, 147-159.

Manipulating light: Design, synthesis and photophysics of advanced photoactive small molecules and hybrid materials for energy conversion schemes.

Dr. Georgios Rotas

Laboratory of Organic Chemistry, Department of Chemistry, University of Athens

Photoactive molecules and materials are in the forefront of research in the broader field of energy conversion, finding applications in photovoltaics, photomedicine, sensors or smart materials. Incorporation of photoactive entities as components in hybrid materials, results in the formation of novel constructions with unique characteristics, beyond the simple sum up of their individual components' properties. Thus, chemical synthesis of carefully designed photoactive compounds with regards to active center, solubility or connection site is the first step towards the realization of unique uniform hybrid materials. In this respect, the design, synthesis and photophysics of photoactive small molecules and materials are presented. Particularly, a variety of donor-acceptor hybrid materials, consisting of organic small molecules attached via covalent, non-covalent or coordination bonding to mainly carbon nanostructures, or metal nanoparticles is shown, and their intra-hybrid excited state electronic interactions are evaluated. Additionally, the design and synthesis of novel biologically oriented chemiluminescent molecular derivatives, aiming at both efficient light production as well as organelle targeting is demonstrated.

Ανάπτυξη και μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων φωτοδραστικών ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών με στόχο φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

Δρ. Θ. Σκαλτσάς

Διανύοντας τον 21^ο αιώνα η ανάγκη για χρήση εναλλακτικών μορφών καυσίμου γίνεται ολοένα και πιο έντονη. Τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων μειώνονται συνεχώς, αδυνατώντας να καλύψουν την αυξανόμενη ανάγκη του σύγχρονου κόσμου για ενέργεια, ενώ σε συνδυασμό με τις εκπομπές ρύπων μετά την καύση τους θέτουν μια νέα πρόκληση στην επιστημονική κοινότητα: την ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων.

Προς αυτή την κατεύθυνση, το υδρογόνο αποτελεί εξαιρετική καύσιμη ύλη, με υψηλή απόδοση και μηδενικούς ρύπους. Παρ' όλα αυτά η παραγωγή του με τις συμβατικές μεθόδους είναι δαπανηρή και εξαιρετικά επικίνδυνη. Όμως, πίσω στο 1972 οι Fujishima και Honda [*Nature* **1972**, 238, 37-38.] κατάφεραν να επιτύχουν παραγωγή υδρογόνου μέσω διάσπασης του νερού σε ρίζες υδρογόνου και υδροξυλίων χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη τιτανία και διέγερση με ηλιακή ακτινοβολία. Έχοντας υπόψη ότι η τιτανία απορροφά υπεριώδες φως, το μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φωτός μένει ανεκμετάλλευτο, δημιουργώντας την ανάγκη για αποδοτικούς φωτοκαταλύτες που όμως απορροφούν στο ορατό.

Στο κύριο μέρος της παρουσίασης, αναφέρεται η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός δύο διαφορετικών συστημάτων ανόργανων-οργανικών υβριδικών νανοϋλικών που απορροφούν στο ορατό φάσμα. Αρχικά, τριαδικό νανοκρύσταλλο Σουλφιδίου Αργύρου-Ινδίου (AgInS_2) αναπτύχθηκαν πάνω σε παράγωγο γραφενίου ή νιτριδίου άνθρακα (C_3N_4). Μετά τον εκτενή χαρακτηρισμό των υλικών, ακολούθησε η χρήση αυτών ως φωτοκαταλύτες με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου, όπου διαπιστώθηκε η αύξηση του ποσού του παραγόμενου υδρογόνου στο υβριδικό σύστημα σε σχέση με το αμιγώς ανόργανο AgInS_2 . Στη συνέχεια, επιτεύχθηκε η σύνθεση φωτοευαίσθητοποιημένης τιτανίας και πιο συγκεκριμένα μπρουκίτη με σειρά οργανικών χρωστικών, δημιουργώντας ένα υβριδικό υλικό που δύναται να απορροφήσει μεγάλο μέρος του ορατού φάσματος. Πράγματι, ο υβριδικός φωτοκαταλύτης παρουσίασε αυξημένη ποσότητα υδρογόνου σε σύγκριση με τον μπρουκίτη, πιστοποιώντας την επιτυχή παρουσία των χρωστικών στην τιτανία.

Τέλος, παρουσιάζονται μελλοντικά πλάνα για περαιτέρω διερεύνηση και βελτίωση μεθόδων ανάπτυξης ανόργανων-οργανικών υλικών και χρήση αυτών σε εφαρμογές συγκομιδής ηλιακής ακτινοβολίας.

Synthesis and physical-chemical characterization of advanced multi-functional inorganic-organic hybrid materials and their potential applications

Dr. Tsoufis Theodore

In order to effectively exploit the full potential of organic-inorganic hybrid materials, a critical milestone involves much more than just a physical mixture of the constituting counterparts. On the contrary, advanced hybrid materials include the underlying use and the explicit search for synergistic effects between the organic and inorganic components. Within this concept, the hierarchical control of their nano-structure and in particular the development of strong synergy created by an extensive hybrid interface is the challenge to be met. The inorganic-organic interface (including the type of interactions present) plays a critical role in modulating a large series of the final properties, allowing the optimization of the hybrid's performance. Due to its importance, the nature of this interface between the inorganic and the organic constituents has been well-accepted and widely-used for the classification of hybrid materials into two distinct classes. *Class I* corresponds to hybrid systems where the organic and inorganic components interact by weak bonds (e.g. Van der Waals, Electrostatic or hydrogen bonds), while *Class II* corresponds to hybrid materials in which these components are linked by stronger interactions (e.g. covalent bonds).

The prime focus of the talk will involve different characteristic show-cases from novel, functional, organic-inorganic hybrid materials belonging to both above-mentioned classes, which I have synthesized up-to-day. I will also discuss details regarding the various, different synthetic strategies that have been employed for their synthesis, alongside with the corresponding results derived from their physical-chemical characterization which was employed for their study. Examples will include (*but not only limited to*) i) pre- and post-hybridized nano-porous composites developed by bottom-up techniques, ii) well-defined assemblies of pre-formed, mono-dispersed, organically-modified crystalline nano-structures, iii) intercalation and pillaring reactions of layered nano-materials with organic species/molecules/functional dendrimers, iv) hybrid thin films, v) mixed matrix polymer-inorganic membranes and vi) polymer-mineral nanocomposites. Owing to the successful integration of the organic-inorganic counterparts in each case, and given the significantly improved properties/performance of the resulting hybrids, potential applications in diverse fields will be also briefly discussed. During the last part of the talk, I will present my plans and research priorities for the future.