

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΠΕΡΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΚΥΤΟΧΡΩΜΑΤΟΣ C ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ LANGMUIR-SCHAEFER ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΒΙΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Ν. Χαλμπές^{1*}, Μ. Πατήλα², Κ. Σπύρου¹, Χ. Γιώτη¹, Α. Κουλουμπής¹, Χ. Αλατζόγλου², Κ. Χ. Βασιλόπουλος¹, Ι. Γεντεκάκης³, Μ. Καρακασίδης¹, Χ. Σταμάτης², Ρ. Rudolf⁴, Δ. Γουρνής¹

¹Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα

²Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας, Τμήμα Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα

³Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη

⁴Zernike Institute for Advanced Materials University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747, AG, Groningen, The Netherlands
(*chalmpesnikos@gmail.com)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γραφένιο έχει προσελκύσει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας της εξωτικής του φύσης και των εξαιρετικών του ιδιοτήτων (ηλεκτρονικών, μηχανικών, θερμικών και οπτικών) καθιστώντας το, ιδανικό υποψήφιο για χρήση σε υβριδικές υπερδομές με καλά διατεταγμένες διαστάσεις. Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι η παραγωγή ενός νέου τύπου υβριδικών υλικών με βάση το γραφένιο που συνδυάζουν την τεχνική Langmuir-Schaefer με τη διαδικασία της αυτό-οργάνωσης (self-assembly). Σε αυτή τη μελέτη, πραγματοποιήθηκε η ένθεση μορίων του κυτοχρώματος-c στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Οι συγκεκριμένες υβριδικές νανοδομές δύναται να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές όπως στον τομέα της οπτο-ηλεκτρονικής, στην ανίχνευση αερίων και στην βιο-απεικόνιση. Τα υβριδικά πολυστρωματικά υμένα παρασκευάστηκαν σε διαφόρων τύπων υποστρώματα (Si-wafer, mylar) και μελετήθηκαν ως προς τη δομή, τη μορφολογία και τη χημική σύσταση με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού όπως: ανακλαστικότητα ακτίνων-X (XRR), περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), φασματοσκοπία μ-Raman, φασματοσκοπία αποσβεννύμενης ολικής αντανάκλασης (ATR) και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιτυχής απομόνωση του γραφενίου, το 2004, από τους Geim και Novoselov θεωρείται ο ακρογωνιαίος λίθος της ανάπτυξης των δισδιάστατων υλικών. Αξιοσημείωτο επιστημονικό ενδιαφέρον έχει αφιερωθεί και σε πολλά δισδιάστατα υλικά εκτός του γραφενίου, όπως το γερμανάνιο (GeH), το σιλισάνιο (SiH) και το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου (h-BN-γνωστό και ως λευκό γραφένιο) εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους (υψηλή ειδική επιφάνεια, ηλεκτρονική αγωγιμότητα) και τις πιθανών εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς όπως στη νανο-ηλεκτρονική (αγώγιμα μελάνια, ηλεκτρικά κυκλώματα, διαφανή ηλεκτρόδια), στο διαχωρισμός αερίων. Εκτός από τις εξαιρετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, η επιστημονική κοινότητα υλοποιεί μια σημαντική προσπάθεια προκειμένου τα 2D υλικά να χρησιμοποιηθούν σε βιολογικές εφαρμογές^[1].

Προς το σκοπό αυτό, έχουν διεξαχθεί μέχρι στιγμής σημαντικές μελέτες για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων 2D υλικών / πρωτεϊνών. Πιο συγκεκριμένα, αυτά τα συστήματα έχουν διερευνηθεί ευρέως χρησιμοποιώντας ως μήτρα φύλλα γραφενίου^[2,3]. Η ακινητοποίηση της λακκάσης σε χημικά τροποποιημένο οξύδιο του γραφενίου με τερματικές αμινομάδες έδειξε υψηλότερη θερμική και λειτουργική σταθερότητα από ότι το ελεύθερο ένζυμο, υποδεικνύοντας ότι αυτό το υβριδικό σύστημα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως νανο-βιοκαταλυτικό σύστημα σε κυψέλες βιο-καυσίμων. Σε ένα παρόμοιο παράδειγμα, το κυτόχρωμα c ακινητοποιήθηκε σε

φυλλίδια οξειδίου του γραφενίου (GO) και σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (r-GO). Το ποσοστό φόρτωσης του ενζύμου ήταν μειώμενο με τη χρήση r-GO ως μήτρα υποδοχής. Επιπλέον, η προσρόφηση της καταλάσης στο οξείδιο του γραφενίου βελτίωσε τη βιωσιμότητα των κυττάρων μετά την έκθεση σε υπεροξείδιο του υδρογόνου. Επιπλέον, η παρουσία μαγνητικών νανοσωματιδίων για την ακινητοποίηση κυτταρίνης σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου επιταχύνει την επαναχρησιμοποίηση του ενζύμου σε πολλαπλούς κύκλους.

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την ανάπτυξη επίπεδο με επίπεδο (layer-by-layer) υβριδικών λεπτών υμενίων, η οποία συνδυάζει την τεχνική Langmuir-Schaefer με την αυτο-οργάνωση για την παραγωγή της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής γραφενίου-κυτοχρώματος c. Τα φυλλίδια του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρα υποδοχής για την ενσωμάτωση των μορίων της πρωτεΐνης στον ενδοστρωματικό τους χώρο. Πιο συγκεκριμένα, ως υποφάση στην συσκευή Langmuir-Blodgett (LB) τοποθετήθηκε υδατικό αιώρημα (20ppm) οξειδίου του γραφενίου. Μετά τον σχηματισμό του Langmuir layer στην διεπιφάνεια αέρα-νερού (οριζόντια εναπόθεση - Langmuir-Schaefer τεχνική) σε υδρόφιλο υπόστρωμα, το επόμενο στάδιο ήταν η προς τα κάτω εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα κυτοχρώματος c, ώστε να πραγματοποιηθεί το στάδιο της αυτό-οργάνωσης και να επιτευχθεί η χημική προσκόλληση των μορίων της πρωτεΐνης στα φυλλίδια του οξειδίου του γραφενίου^[4].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

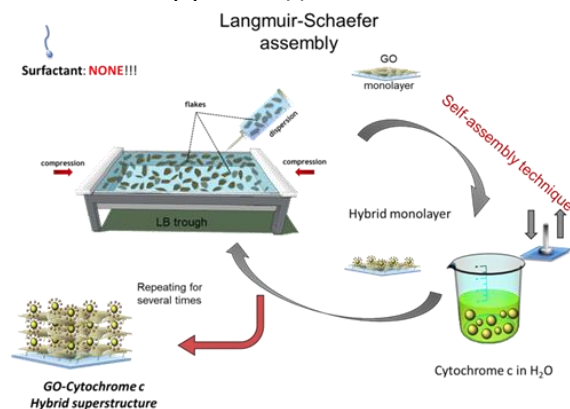
Για την σύνθεση του GO ακολουθήσαμε την εξής πειραματική πορεία: Σε μία σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10g γραφίτη, 200mL HNO₃ 65% κ.β. και 400mL πυκνό H₂SO₄ 95-97%κ.β., ακολούθησε ανάδευση για 30 λεπτά με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στους 0°C (χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιέχει πάγο). Στη συνέχεια προστέθηκαν σε πολύ μικρές δόσεις 200g KClO₃ και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση για 18 ώρες. Έπειτα, το μίγμα αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό και το στερεό συλλέχθηκε με φυγοκέντριση, εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές μέχρι το pH να φτάσει στη τιμή 6-7. Τέλος, το στερεό (οξείδιο του γραφενίου, GO) απλώνεται σε ύαλο και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Σύνθεση υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων ODA-GO-Cytochrome c και GO-Cytochrome c.

Υδατικό αιώρημα (20ppm) GO τοποθετήθηκε ως υποφάση στην συσκευή LB. Στην συνέχεια στην επιφάνεια του αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου προστέθηκαν 200μL διαλύματος οκταδεκυλαμίνης (octadecylamine-ODA) συγκέντρωσης 0.2 mg/mL σε CHCl₃/EtOH και το σύστημα αφέθηκε για 30 λεπτά ώστε να εξατμιστούν οι διαλύτες και να 'υβριδοποιηθεί' η τασιενεργή ένωση με τις επιφάνειες των νανο-φυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου. Ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση 20 mN m⁻¹. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμβάπτιση (LS) του υδρόφοβου υποστρώματος (πλακίδιο πυριτίου, Si-wafer) στην επιφάνεια του υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος σε υπερκάθαρο νερό και η ξήρανσή του σε αέριο άζωτο. Στο επόμενο στάδιο ακολούθησε μία εμβάπτιση του υποστρώματος σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε διάλυμα cytochrome c σε υπερκάθαρο νερό, συγκέντρωσης 0.2 mg/mL. Τέλος, το υμένιο εκπλύθηκε 2 φορές σε υπερκάθαρο νερό και ξηράνθηκε με αέριο άζωτο. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε 60 φορές για την δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων.

Για την κατασκευή της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO-Cytochrome c, τοποθετήθηκαν στάγδην 18 mL οξειδίου του γραφενίου στην επιφάνεια του της υποφάσης (υπερφάση) το οποίο είχε διασπαρθεί σε μεθανόλη:νερό, με αναλογία διαλυτών 5:1 κατ'όγκον. Μετά από χρόνο αναμονής 20 λεπτών για να επιτραπεί η εξάτμιση του διαλύτη και η σταθεροποίηση της επιφανειακής πίεσης σχηματίστηκε ένα φιλμ στη διεπιφάνεια αέρα-νερού. Η όλη πειραματική διαδικασία διεξήχθη σε επιφανειακή πίεση 15 mN m⁻¹. Όλες οι άλλες παράμετροι στα επόμενα βήματα ήταν οι ίδιες με αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ίδιο πείραμα διεξήχθη επίσης με διαφορετικά υποστρώματα (τροποποιημένο Si-

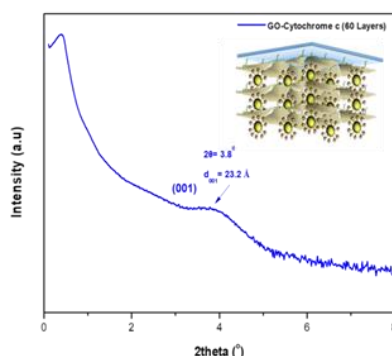
wafer και πολυμερικό υπόστρωμα από mylar) και διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος του κυτοχρώματος c στο στάδιο αυτο-οργάνωσης.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO-cytochrome c.

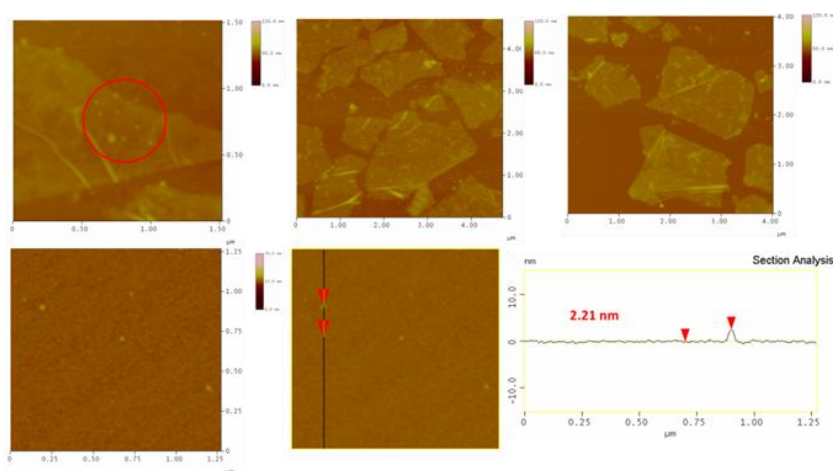
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 2 παρατίθενται το διάγραμμα ανακλαστικότητας ακτίνων-X (XRR) του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου GO-cytochrome c. Η 001 ανάκλαση εμφανίζεται στις 3.8° που αντιστοιχεί σε απόσταση $d_{001} = 23.2 \text{ \AA}$. Η τιμή αυτή υποδηλώνει ότι τα μόρια της πρωτεΐνης, βρίσκονται εντεθειμένα εντός των φύλλων του GO. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κορυφή που εμφανίζεται στις 0.3° αποτελεί την κρίσιμη γωνία.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ανακλαστικότητας ακτίνων-X (XRR) του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου GO-cytochrome c (60 στρώματα).

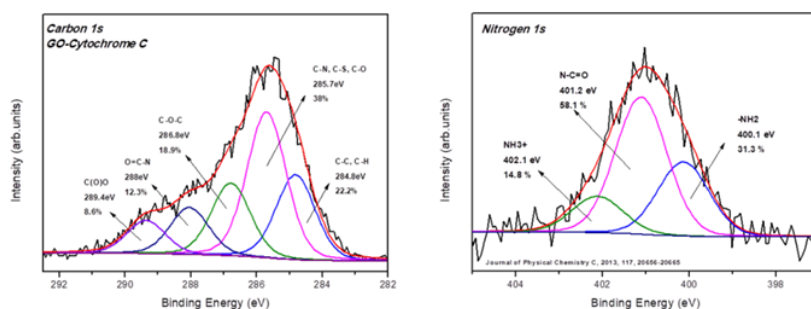
Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υβριδικών υμενίων του συστήματος GO-cytochrome c, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή τάση 15 mN m^{-1} και μετά σε υδατικό διάλυμα του ενζύμου cytochrome c (στάδιο αυτό-οργάνωσης, self-assembly). Από τις εικόνες AFM του ύψους διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών, τα οποία καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα μεγέθη κυμαίνονται μεταξύ 50 και 500 nm, ενώ κάποια (σχετικά λίγα) έχουν μεγαλύτερα μεγέθη και τα οποία φτάνουν μέχρι και το 2 μm . Τα εμφανή στίγματα στην επιφάνεια των φύλλων οξειδίου του γραφενίου αποδίδονται στην παρουσία του κυτοχρώματος c. Από τις εικόνες AFM του τοπογραφικού προφίλ παρατηρείται ότι το μέγεθος αυτών των κηλίδων κυμαίνεται από 2 nm έως 2.5 nm που αντιστοιχούν στο ακριβές μέγεθος των μορίων του κυτοχρώματος c.



Σχήμα 3. Εικόνες ύψους AFM του υβριδικού μονοστρωματικού υμενίου GO-cytochrome c (επάνω) και εικόνα του τοπογραφικού προφίλ του κυτοχρώματος c (κάτω).

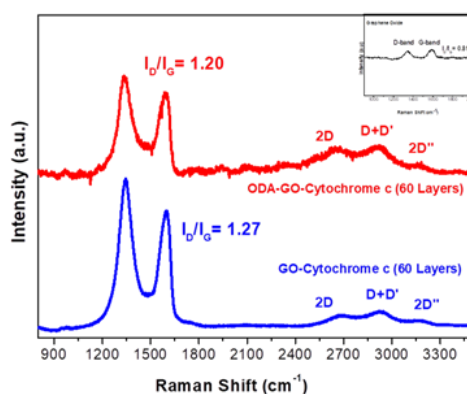
Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η παρουσία του κυτοχρώματος c στο οξύδιο του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μελέτη με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ. Στο σχήμα 5 παρατίθενται τα φάσματα XPS στην περιοχή C1s και N1s της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO-cytochrome c. Η κορυφή στα 284.6 eV οφείλεται στους δεσμούς C-C και C-H, ενώ η κορυφή στα 285.7 eV (38%) οφείλεται στους C-N και C-S δεσμούς του κυτοχρώματος c καθώς και στους δεσμούς C-O από το GO. Η κορυφή στα 286.8 eV προέρχεται από τις εποξυ- ομάδες του GO και αντιπροσωπεύει το 18.9% της συνολικής ποσότητας άνθρακα. Η ύπαρξη αυτής της κορυφής είναι μια ένδειξη ότι οι εποξυ-ομάδες δεν συμμετείχαν στην αντίδραση διάνοιξης του δακτυλίου με τις τερματικές αμινομάδες του κυτοχρώματος c. Στα 288 eV παρατηρείται η κορυφή που προκύπτει από τις αμιδικές ομάδες του κυτοχρώματος (12.3%), γεγονός που αποτελεί μια σαφής ένδειξη ότι το κυτόχρωμα συνυπάρχει με τα φύλλα του γραφενίου. Τέλος, στα 289.4 eV παρατηρείται η κορυφή λόγω της ύπαρξης των καρβοξυλικών ομάδων του GO και του κυτοχρώματος c.

Η περιοχή N1s, αποκαλύπτει τους διαφορετικούς χημικούς δεσμούς του αζώτου στο κυτόχρωμα c. Η κορυφή στα 400.1 eV οφείλεται στις αμινομάδες που αντιπροσωπεύουν το 31.3% της ποσότητας του αζώτου. Μια δεύτερη κορυφή που βρίσκεται στα 401.2 eV προέρχεται από τον σχηματισμό αμιδίου του κυτοχρώματος (58.1%). Τέλος, η τελευταία κορυφή που αντιπροσωπεύει το 14.8% της συνολικής ποσότητας αζώτου οφείλεται σε πρωτονιωμένες αμίνες. Μέσω της προσαρμογής βέλτιστων δεδομένων (fitting) αποδεικνύεται ότι ο τύπος της αλληλεπίδρασης μεταξύ του γραφενίου και του κυτοχρώματος είναι ηλεκτροστατικός. Δεν υπάρχουν ενδείξεις χημικής πρόσδεσης στις εποξυ-ομάδες, οι οποίες δημιουργούν δεσμούς C-N-C. Η αναλογία άνθρακα προς άζωτο στο τελικό νανο-σύστημα είναι περίπου 10 ($C / N \sim 10$), δηλαδή για κάθε άτομο άνθρακα υπάρχει ένα άτομο αζώτου.



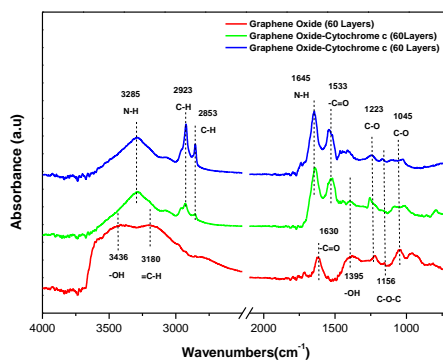
Σχήμα 4. Φάσματα XPS στην περιοχή C1s και N1s της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής GO-cytochrome c.

Τα γραφικά χαρακτηριστικά του πολυστρωματικού υμενίου ODA-GO-cytochrome c (60 στρώματα) και του GO-cytochrome c μελετήθηκαν με φασματοσκοπία μ -Raman (σχήμα 5). Στα φάσματα Raman σε γραφικά υλικά εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές G και D μπάντες στα 1600 και 1350 cm^{-1} αντίστοιχα. Η G band αντιστοιχεί σε ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η D band αντιστοιχεί σε άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό λόγω ατελειών ή της στρέβλωσης του γραφτικού κρυσταλλικού πλέγματος. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), αποκαλύπτει τον βαθμό της αταξίας του γραφτικού πλέγματος. Ο λόγος του γραφτικού πλέγματος για το GO βρέθηκε 0.81 (σχήμα 5, ένθετο). Αντίθετα, η επίδραση του κυτοχρώματος c αυξάνει σημαντικά τον λόγο I_D/I_G , καθώς τα μόρια της πρωτεΐνης προσκολλώνται στα φύλλα του οξειδίου του γραφένιου επιβεβαιώνοντας τη χημική τροποποίηση του οξειδίου του γραφένιου. Ο λόγος των εντάσεων του πολυστρωματικού υμενίου ODA-GO-cytochrome c προέκυψε $I_D/I_G = 1.20$, ενώ στο σύστημα GO-cytochrome c ο λόγος ανέρχεται σε 1.27.



Σχήμα 5. Φάσματα μ -Raman του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου ODA-GO-cytochrome c (60 στρώματα) και του GO-cytochrome c (60 στρώματα). Στο ένθετο παρουσιάζεται το φάσμα μ -Raman του GO.

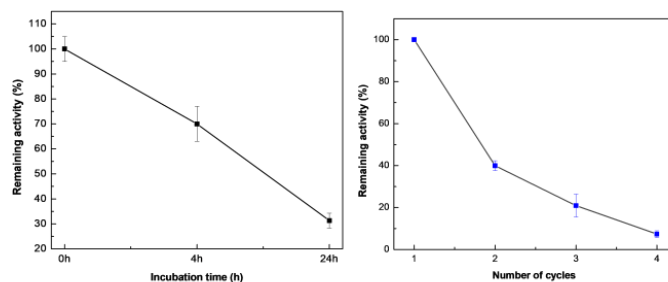
Μια περαιτέρω επιβεβαίωση της ενσωμάτωσης του κυτοχρώματος c δίνεται από την φασματοσκοπία ATR. Στο φάσμα του GO, οι κορυφές στα 1045, 1223 και 1630 cm^{-1} οφείλονται στις εκτάσεις των δεσμών C-O, -C=O. Οι κορυφές στα 3180 και 3436 cm^{-1} αποδίδονται στην έκταση των δεσμών =C-H και -OH, ενώ η κορυφή στα 1395 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης των -OH. Η ενσωμάτωση του κυτοχρώματος c επιβεβαιώνεται από την παρουσία των δεσμών έκτασης και κάμψης των αμινομάδων στα 3285 και 1645 cm^{-1} , αντίστοιχα.



Σχήμα 6. Φάσματα ATR των υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων ODA-GO-cytochrome c και GO-cytochrome c, και GO με τον ίδιο αριθμό στρωμάτων (60 layers).

Η σταθερότητα της πολυστρωματικής υπερδομής GO-cytochrome c διερευνήθηκε μετά από επώαση του μέχρι και 24 ώρες σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών στους 60°C και τα

αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7. Το υβριδικό αυτό σύστημα είναι ικανό να διατηρήσει τη δραστηριότητά του μέχρι και 70% μετά από 4 ώρες επώασης, ενώ η εναπομένουσα δραστηριότητά του φτάνει το 31% της αρχικής του μετά από 24 ώρες, αποδεικνύοντας ότι το GO προστατεύει το κυτόχρωμα c από θερμική απενεργοποίηση. Επίσης, το ίδιο σύστημα μελετήθηκε για τον προσδιορισμό της ικανότητας του να επαναχρησιμοποιείται σε συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους, μέσω της οξείδωσης του ABTS. Η υβριδική υπερδομή διατηρεί το 40% της αρχικής της ενεργότητας κατά το δεύτερο κύκλο αντίδρασης, ενώ μετά από τέσσερις συνεχόμενους κύκλους η εναπομένουσα δραστηριότητα της μειώθηκε στο 7%. Η παρατηρούμενη αυτή μείωση της δραστηριότητας είναι πιθανό να οφείλεται στην απομάκρυνση της πρωτεΐνης από το υμένιο λόγω των εκπλύσεων που πραγματοποιήθηκαν ανάμεσα σε κάθε καταλυτικό κύκλο.



Σχήμα 7. Σταθερότητα και επαναχρησιμοποίηση σε συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους, μέσω της οξείδωσης του ABTS της πολυστρωματικής υπερδομής GO-cytochrome c.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μία χαμηλού κόστους και εξαιρετικά ελεγχόμενης ανάπτυξης επίπεδο με επίπεδο (layer-by-layer) τεχνική, για την παραγωγή μιας νέας κατηγορίας υβριδικών νανοδομών γραφένιου. Τα υβριδικά πολυστρωματικά υμένια αποτελούμενα από φύλλα οξειδίου του γραφενίου στον ενδοστρωματικό χώρο των οποίων έχουν εντεθεί μόρια του κυτοχρώματος c συντέθηκαν με επιτυχία συνδυάζοντας τη μέθοδο Langmuir-Schaefer με την τεχνική αυτό-οργάνωσης. Αυτό το νέο υβριδικό σύστημα δύναται να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές όπως στον τομέα των νανο-αισθητήρων, ως διαφανές ηλεκτρόδιο καθώς και στον τομέα της στοχευόμενης μεταφοράς φαρμάκων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Karageorgou D, Thomou E, Vourvou N, Lyra, K.M, Chalmpes N, Enotiadis A, Spyrou K, Katapodis P, Gournis D, Stamatis H. ACS Omega, 4, (2019) 4991.
- [2] Kouloumpis A, Thomou E, Chalmpes N, D,mos K, Spyrou K, Bourlinos A.B, Koutselas I, Gournis D, Rudolf P. ACS Omega, 2 (5), (2018) 2090-2099.
- [3] Kouloumpis A, Vourdas N, Zygouri P, Chalmpes N, Potsi G, Kostas V, Spyrou K, Stathopoulos V. N, Gournis D, Rudolf P. Journal of Colloid and Interface Science, 524, (2018) 388-398.
- [4] Tsirka K, Katsiki A, Chalmpes N, Gournis D, Paipetis A. S. Frontiers in Materials 5:37 (2018).