GRAPHENE QUANTUM DOTS FROM STYROFOAM WASTE FOR MULTIDIMENSIONAL APPLICATIONS

DHEERAJ KUMAR

DEPARTMENT OF TEXTILE & FIBRE ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JULY 2024

GRAPHENE QUANTUM DOTS FROM STYROFOAM WASTE FOR MULTIDIMENSIONAL APPLICATIONS

by

DHEERAJ KUMAR

Department of Textile & Fibre Engineering

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

July 2024

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis titled "**Graphene Quantum Dots from Styrofoam Waste for Multidimensional Applications**", being submitted by **Dheeraj Kumar** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a record of bonafide research work carried out by him. He has worked under my guidance and fulfilled the requirements for submission of the thesis which has attained the standard required for a Ph.D. degree of this Institute.

The results contained in this thesis have not been submitted, in part or in full, to any other university or institute for the award of any degree or diploma.

Prof. Rajiv K. Srivastava

Department of Textile and Fibre Engineering

Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi - 110016, India

Date: 15/07/2024

Place: New Delhi

ACKNOWLEDGEMENTS

I am immensely grateful to Prof. Rajiv K. Srivastava for his invaluable guidance, support, and profound expertise throughout my doctoral journey. His insightful feedback, encouragement, and mentorship have been instrumental in shaping my research and academic development. Prof. Srivastava's dedication to excellence, depth of knowledge, and genuine passion for the subject have inspired me to strive for higher standards and to push the boundaries of my own capabilities. I am deeply indebted to him for his generosity with time, wisdom, and encouragement, which have been indispensable in navigating thez challenges of this endeavor. His belief in my potential has been a constant source of motivation, and I am truly fortunate to have had the opportunity to learn from him. I extend my heartfelt gratitude to him for his guidance, mentorship, and unwavering support, which have been integral to the successful completion of this thesis.

I extend my sincere appreciation to the members of my student research committee (SRC) - Prof. Manjeet Jassal, Prof. B. S. Butola, and Prof. B. P. Tripathi, for their helpful contributions to my doctoral journey. Their time-to-time constructive evaluation of my research work, along with their insightful remarks and suggestions, have played a pivotal role in refining the quality and depth of my thesis.

In addition, I express my sincere gratitude to Prof. R. Alagirusamy, the Head of the Department, for his visionary leadership and tireless efforts in continuously upgrading the department with advanced research facilities and improved infrastructure. I would also like to express my heartfelt thanks to all the faculty members and supporting staff of the department for their unwavering support and encouragement throughout my doctoral journey. Special appreciation goes to Mr. Rohit Kumar Chikara, Mr. Rajinder Khatter, Dr. Veerender Sharma, and Mr. Rajkumar Tejania for their exceptional assistance and support. I am highly grateful to the members of the central research facility (CRF) and nano research

facility (NRF) of IIT Delhi for their prompt and invaluable support in the analysis of samples, which significantly contributed to the success of my research.

It has been an immense pleasure collaborating with my laboratory members, who have not only been exceptional colleagues but also great friends. I am deeply grateful for the all-round support from Dr. Sajan, Dr. Anilkumar, Dr. Avinash, Dr. Sanchayan, Mr. Promod, Ms. Sumana, Mrs. Ekta, Ms. Vanshika, Mr. Aashish, Mr. Advitiya, Ms. Rosemary, Ms. Meenal, Mr. Arvind, and Mr. Sagnik. Their dedication, encouragement, and collective efforts have been invaluable throughout my research journey. Additionally, I would like to express my gratitude to my other friends who provided both scientific and emotional support during my PhD, namely Mr. Peeyush, Mr. Pranay, Ms. Hema, Ms. Jayashree, Ms. Vandana, Mrs. Pratibha, Mrs. Ankita, and Mr. Dinesh Dixit. A special thanks to Mr. Blesson for helping me in various laboratory work. Their friendship and support have been a source of strength and motivation, enriching my experience and contributing to the successful completion of my thesis.

Last but not the least, I express my deepest gratitude towards my beloved mother Mrs. Santosh Devi, my father Mr. Chander Pal, and my family members, Mr. Neeraj, Mrs. Anu, Mrs. Bhavna, and in-laws for their constant support. A special thanks to my beautiful wife Mrs. Sweety Rani and world's sweetest daughter Ms. Dhrity Kuntal for their love in all the ups and downs of my life.

Finally, I thank God for all his blessings!

Dheeraj Kumar

Dheeraj Kumar

ABSTRACT

Plastic pollution has become a pressing global concern, necessitating innovative solutions for waste management. Among the various forms of plastic waste, Styrofoam® presents a particularly challenging concern due to its high volume, low value, and non-biodegradable nature. Efforts to address this problem have led to the exploration of conventional and advanced methods for converting plastic waste into valuable materials. In this regard, the synthesis of nanomaterials from plastic waste holds significant promise. Nanomaterials offer unique properties and applications, and their synthesis from plastic waste presents a dual benefit of waste management and material valorization. Carbon nanomaterials, in particular, have gained much attention for their versatility and potential applications across diverse fields. Techniques for synthesizing carbon nanomaterials from plastic waste, including both bottom-up and top-down approaches, have been investigated extensively.

In this study, conversion of Styrofoam waste into valorized nanomaterials i.e. graphene quantum dots (GQDs) have been carried out using microwave and hydrothermal pyrolysis and suitability of non-polar and polar GQDs thus synthesized is assessed for advanced applications. Simulation studies were first carried out in understanding and elucidating the mechanism involved in the conversion of Styrofoam to GQDs. Combining simulation methodologies with experimental techniques provided detailed insights for the conversion process of GQDs, facilitating optimization and functionalization strategies. Microwave and hydrothermal pyrolysis methods were selectively explored to synthesis nonpolar and polar GQDs, respectively, from the Styrofoam waste. Morphological and size characterization of GQDs was performed via TEM, while hybridization was confirmed through fringe data and SAED patterns. Functionalities, purity, and yield of GQDs were assessed using XPS and FTIR analyses. GQDs synthesized via microwave pyrolysis were nonpolar in nature, thus adequately soluble in solvents such as toluene and chloroform.

Conversely, GQDs synthesized through hydrothermal method were polar due to presence of hydroxyl, carboxyl, and amine functionalities, as confirmed using XPS, thereby showing solubility in aqueous medium. GQDs exhibited a notably high quantum yield attributed to the phenomenon of multiple excitation generation. Both, microwave and hydrothermal, methods offered efficient and environmentally friendly routes to synthesize GQDs with controlled properties and dimensions.

The synthesized GQDs from Styrofoam waste exhibited remarkable properties that enabled their suitability for application across diverse fields. The GQDs were utilized as coatings, imparting durable hydrophobicity and excellent self-cleaning properties to fabrics. Through the formation of a thin, uniform layer, GQDs effectively repelled water and prevented the adhesion of dirt and stains, thus enhancing the longevity and cleanliness of textiles. Furthermore, GQDs served as crucial components in security ink formulations, offering a solution to combat counterfeit currencies, falsified documents, and tampered goods. GQD-based security inks exhibited high resolution and stability, providing reliable authentication measures for a wide range of applications. In energy storage systems, such as supercapacitors, GQDs played a pivotal role in enhancing capacitance and energy density. When incorporated into electrode materials, GQDs facilitated efficient charge transfer and ion diffusion, resulting in improved electrochemical performance. GQDs-based supercapacitors demonstrated exceptional cycling stability, retaining their capacitive behavior over thousands of charge-discharge cycles. Additionally, GQDs were employed as labeled sensors for metal ion detection, thereby offering selective and sensitive metal ion detection capabilities. Through surface functionalization, GQDs could selectively bound to specific metal ions, leading to distinct changes in their optical or electrical properties. A rapid and accurate detection of metal ions in various environments, including different water sources and industrial processes was thus enabled. Lastly, the development

of an app for on-site detection of colorimetric elements enhanced the practical utility of the technology. A mobile phone based user-friendly platform provided cost-efficient alternative to conventional spectroscopic methodologies, thereby enabling real-time monitoring and analysis across a wide spectrum of materials and surfaces. The synthesis and applications of GQDs synthesized from Styrofoam waste presented a significant advancement not only for plastic waste management but also for the development of advanced nanomaterials for diverse advanced applications.

सारांश

प्लास्टिक प्रदूषण एक वैश्विक चिंता का विषय बन गया है, जिससे अपशिष्ट प्रबंधन के लिए नवीन समाधानों की आवश्यकता है। विभिन्न प्रकार के प्लास्टिक कचरे में से, स्टायरोफोम® एक विशेष रूप से चुनौतीपूर्ण समस्या प्रस्तुत करता है क्योंकि इसका आयतन अधिक होता है, इसका मूल्य कम होता है, और यह गैर-बायोडिग्रेडेबल होता है। इस समस्या के समाधान के प्रयासों ने प्लास्टिक कचरे को मूल्यवान सामग्री में बदलने के पारंपरिक और उन्नत तरीकों के अन्वेषण की दिशा में प्रेरित किया है। इस संदर्भ में, प्लास्टिक कचरे से नैनोमटेरियल्स का संश्लेषण महत्वपूर्ण संभावनाएं रखता है। नैनोमटेरियल्स अद्वितीय गुण और अनुप्रयोग प्रदान करते हैं, और प्लास्टिक कचरे से उनका संश्लेषण अपशिष्ट प्रबंधन और सामग्री मूल्यवर्धन का दोहरा लाभ प्रस्तुत करता है। विशेष रूप से, कार्बन नैनोमटेरियल्स ने अपनी बहुमुखी प्रतिभा और विविध क्षेत्रों में संभावित अनुप्रयोगों के लिए काफी ध्यान आकर्षित किया है। प्लास्टिक कचरे से कार्बन नैनोमटेरियल्स के संश्लेषण के लिए बॉटम-अप और टॉप-डाउन दृष्टिकोणों सहित विभिन्न तकनीकों की व्यापक जांच की गई है।

इस अध्ययन में, स्टायरोफोम कचरे को मूल्यवान नैनोमटेरियल्स, जैसे कि ग्राफीन क्वांटम डॉट्स (जीक्यूडीएस), में बदलने के लिए माइक्रोवेव और हाइड्रोथर्मल पायरोलिसिस का उपयोग किया गया है और इस प्रकार संश्लेषित गैर-ध्रुवीय और ध्रुवीय जीक्यूडीएस की उन्नत अनुप्रयोगों के लिए उपयुक्तता का आकलन किया गया है। स्टायरोफोम को जीक्यूडीएस में बदलने में शामिल तंत्र को समझने और स्पष्ट करने के लिए पहले सिमुलेशन अध्ययन किए गए। सिमुलेशन विधियों को प्रयोगात्मक तकनीकों के साथ मिलाने से जीक्यूडीएस के संश्लेषण की प्रक्रिया के लिए विस्तृत अंतर्दृष्टि मिली, जिससे अनुकूलन और कार्यात्मकरण रणनीतियों की सुविधा मिली। स्टायरोफोम कचरे से गैर-ध्रुवीय और ध्रुवीय जीक्यूडीएस को संश्लेषित करने के लिए क्रमशः माइक्रोवेव और हाइड्रोथर्मल पायरोलिसिस विधियों का चयनित अन्वेषण किया गया। जीक्यूडीएस के रूपात्मक और आकार संबंधी विश्लेषण को ट्रांसमिशन इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी (टीईएम) के माध्यम से किया गया, जबकि हाइब्रिडाइजेशन को फ्रिंज डेटा और सिलेक्टेड एरिया इलेक्ट्रॉन डिफ्रेक्शन (एसएईडी) पैटर्न के माध्यम से पुष्टि की गई। जीक्यूडीएस की कार्यक्षमताओं, शुद्धता,

और उपज का आकलन एक्स-रे फोटोइलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रोस्कोपी (एक्सपीएस) और फोरियर ट्रांसफॉर्म इंफ्रारेड (एफटीआईआर) विश्लेषणों का उपयोग करके किया गया। माइक्रोवेव पायरोलिसिस के माध्यम से संश्लेषित जीक्यूडीएस गैर-ध्रुवीय थे, इस प्रकार टोल्यून और क्लोरोफॉर्म जैसे सॉल्वेंट्स में घुलनशील थे। इसके विपरीत, हाइड्रोथर्मल विधि के माध्यम से संश्लेषित जीक्यूडीएस ध्रुवीय थे, क्योंकि उनमें हाइड्रॉक्सिल, कार्बोक्सिल, और अमाइन कार्यात्मकताएं थीं, जैसा कि एक्सपीएस के माध्यम से पुष्टि की गई, इस प्रकार वे जलीय माध्यम में घुलनशील थे। जीक्यूडीएस ने कई उत्तेजना जनरेशन के घटना के कारण उल्लेखनीय रूप से उच्च क्वांटम यील्ड प्रदर्शित की। माइक्रोवेव और हाइड्रोथर्मल दोनों विधियों ने नियंत्रित गुणों और आयामों के साथ जीक्यूडीएस को संश्लेषित करने के लिए कुशल और पर्यावरणीय रूप से अनुकूल मार्ग प्रदान किए।

स्टायरोफोम कचरे से संश्लेषित जीक्यूडीएस ने उल्लेखनीय गुण प्रदर्शित किए, जिन्होंने उन्हें विविध क्षेत्रों में अनुप्रयोग के लिए उपयुक्त बनाया। जीक्यूडीएस का उपयोग कोटिंग्स के रूप में किया गया, जिससे कपड़ों को टिकाऊ हाइड्रोफोबिसिटी और उत्कृष्ट आत्म-सफाई गुण प्राप्त हुए। एक पतली, समान परत के निर्माण के माध्यम से, जीक्यूडीएस ने प्रभावी रूप से पानी को विकर्षित किया और गंदगी और दागों के चिपकने को रोका, जिससे कपड़ों की लंबी उम्र और स्वच्छता बढ़ गई। इसके अलावा, जीक्यूडीएस को सुरक्षा स्याही निर्माण में महत्वपूर्ण घटकों के रूप में उपयोग किया गया, जो नकली मुद्राओं, जाली दस्तावेजों, और छेड़छाड़ किए गए सामानों से लड़ने का समाधान प्रदान करते हैं। जीक्यूडीएस-आधारित सुरक्षा स्याही ने उच्च रिज़ॉल्यूशन और स्थिरता प्रदर्शित की, जो विभिन्न अनुप्रयोगों के लिए विश्वसनीय प्रमाणीकरण उपाय प्रदान करते हैं। ऊर्जा भंडारण प्रणालियों, जैसे कि सुपरकैपेसिटर में, जीक्यूडीएस ने धारिता और ऊर्जा घनत्व को बढ़ाने में महत्वपूर्ण भूमिका निभाई। इलेक्ट्रोड सामग्री में शामिल होने पर, जीक्यूडीएस ने कुशल चार्ज ट्रांसफर और आयन डिफ्यूजन की सुविधा दी, जिसके परिणामस्वरूप उन्नत इलेक्ट्रोकेमिकल प्रदर्शन हुआ। जीक्यूडीएस-आधारित सुपरकैपेसिटर ने असाधारण साइक्लिंग स्थिरता प्रदर्शित की, अपने धारिता व्यवहार को हजारों चार्ज-डिस्चार्ज चक्रों पर बनाए रखा। इसके अतिरिक्त, जीक्यूडीएस का उपयोग धातु आयन डिटेक्शन के लिए लेबल सेंसर के रूप में किया गया, जिससे चयनात्मक और संवेदनशील धातु आयन

डिटेक्शन क्षमताएं प्राप्त हुईं। सतह कार्यात्मककरण के माध्यम से, जीक्यूडीएस विशिष्ट धातु आयनों से चयनात्मक रूप से बंध सकते थे, जिससे उनके ऑप्टिकल या विद्युत गुणों में विशिष्ट परिवर्तन होते थे। विभिन्न पर्यावरणों, जिसमें विभिन्न जल स्रोत और औद्योगिक प्रक्रियाएं शामिल हैं, में धातु आयनों की तीव्र और सटीक डिटेक्शन को सक्षम किया गया। अंत में, रंगमितीय तत्वों की ऑन-साइट डिटेक्शन के लिए एक ऐप के विकास ने तकनीक की व्यावहारिक उपयोगिता को बढ़ाया। एक मोबाइल फोन आधारित उपयोगकर्ता-मित्र प्लेटफार्म ने पारंपरिक स्पेक्ट्रोस्कोपिक विधियों के लिए एक किफायती विकल्प प्रदान किया, इस प्रकार विभिन्न सामग्रियों और सतहों पर रियल-टाइम मॉनिटरिंग और विश्लेषण को सक्षम किया। स्टायरोफोम कचरे से संश्लेषित जीक्यूडीएस का संश्लेषण और अनुप्रयोग न केवल प्लास्टिक कचरे के प्रबंधन के लिए बल्कि विविध उन्नत अनुप्रयोगों के लिए उन्नत नैनोमटेरियल्स के विकास के लिए एक महत्वपूर्ण प्रगति प्रस्तुत करता है।

Table of Contents

List of Figures

Page

List of Tables

Page

List of Symbols

®	Registered trademark symbol
%	Percentage
°	Degrees
±	Plus, or minus
50X	50 times
2θ	2 times theta
δ	Delta
nm	Nanometers
mm	Millimeters
cm	Centimeters
cm^{-1}	Centimeters inverse
cm^2	Centimeters square
°C	Degrees Celsius
K	Kelvin
s	Seconds
min	Minutes
fs	Femtoseconds
ns	Nanoseconds
ps	Picoseconds
°C/min	Degrees Celsius per minute
scans/min	Scans per minute
g	Grams
mg	Milligrams

mL	Milliliters
µL	Microliters
mL/hr	Milliliters per hour
eV	Electron volts
M	Molar
M_w	Weight-average molecular weight
M_n	Number- average molecular weight
M_z	Z-average molecular weight
M_p	Peak molecular weight
g/mol	Grams per mole
I	Current
C	Capacitance
V	Volts
E	Energy
t	Time
mV	Millivolts
mW	Milliwatts
Ω	Ohms
Hz	Hertz
GHz	Gigahertz
kHz	Kilohertz
kW	Kilowatts
kWh	Kilowatt-hours
Δt (s)	Change in time in seconds
ΔV (V)	Change in potential in volts

$mAcm^{-2}$	Milliamperes per square centimeter
$mFcm^{-2}$	Millifarads per square centimeter
Fg^{-1}	Farads per gram
$\mu Whcm^{-2}$	Microwatt-hours per square centimeter
μWcm^{-2}	Microwatts per square centimeter
mVs^{-1}	Millivolts per second
Re(z)/Ohm	Real part of impedance per Ohm
-Im(Z)/Ohm	Negative imaginary part of impedance per Ohm
ϕ_s	Quantum yield of sample
ϕ_r	Quantum yield of reference
PL_r	Photoluminescence of reference
PL_s	Photoluminescence of sample
UV_s	Ultraviolet spectrum of sample
UV_r	Ultraviolet spectrum of reference
η_s	Refractive index of sample
η_r	Refractive index of reference
p/p_0	Pressure ratio
$p/V(p_0-p)$	Pressure-volume ratio
Cu^{1+}	Cuprous ion
Cu^{2+}	Cupric ion
MgO	Magnesium oxide
$Mg(OH)_2$	Magnesium hydroxide
Fe	Iron
KOH	Potassium hydroxide
KOAc	Potassium acetate

H_2SO_4	Sulfuric acid
$ZnCl_2$	Zinc chloride
TiO_2	Titanium dioxide
H_2O_2	Hydrogen peroxide
Hg	Mercury
Hg^{2+}	Mercuric ion
Cu	Copper
Ag	Silver
AgCl	Silver chloride
KCl	Potassium chloride
Pb	Lead
Pb^{2+}	Lead ion
CdTe	Cadmium telluride
CdS	Cadmium sulfide
$CDCl_3$	Deuterated chloroform
C-O	Carbon-oxygen bond
C=O	Carbon-double bond oxygen
C-N	Carbon-nitrogen bond
C=C	Carbon-double bond carbon
C-C	Carbon-carbon bond
$C\text{-}NH_2$	Amino group attached to carbon

List of Abbreviations

1D	One dimensional
2D	Two dimensional
3D	Three dimensional
MW	Microwave
USD	United States dollar
NNI	National nanotechnology initiative
USEPA	United States environmental protection agency
PC	Personal computer
HTML	Hypertext markup language
CSS	Cascading style sheets
a.u.	Arbitrary units
Conc.	Concentration
sols	Solutions
RGB	Red, green, and blue
RGBGr	Red, green, blue, and gray
QDs	Quantum dots
GQDs	Graphene quantum dots
CQDs	Carbon quantum dots
GO	Graphene oxide
SDS	Sodium dodecyl sulfate
PVC	Polyvinyl chloride
LDPE	Low-density polyethylene
PU	Polyurethane

PS	Polystyrene
PET	Polyethylene terephthalate
THF	Tetrahydrofuran
cPAN	Carbonized polyacrylonitrile
CNTs	Carbon nanotubes
CNS	Carbon nanosheets
DNA	Deoxyribonucleic acid
MOFs	Metal-organic frameworks
UV	Ultraviolet
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
TEM	Transmission electron microscopy
SAED	Selected area electron diffraction
DLS	Dynamic light scattering
PL	Photoluminescence
XRD	X-ray diffraction
FTIR	Fourier transform infrared
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
NMR	Nuclear magnetic resonance
TGA	Thermogravimetric analysis
GC-MS	Gas chromatography-mass spectroscopy
BET	Brunauer-Emmett-Teller
AAS	Atomic absorption spectroscopy
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectroscopy
GPC	Gel permeation chromatography

OCA	Optical contact angle
ID/IG	Intensity of defect band / intensity of graphitic band
CVD	Chemical vapor deposition
DP	Degrees of polymerizations
GCD	Galvanostatic charge–discharge
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
Rs	Series resistance
Rct	Charge transfer resistance
EDL	Electrochemical double-layer
EDLCs	Electrochemical double-layer capacitors
MD	Molecular dynamics
ReaxFF	Reactive force field
LAMMPS	Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator
.traj	Trajectory
NVT	Number, volume, and temperature