

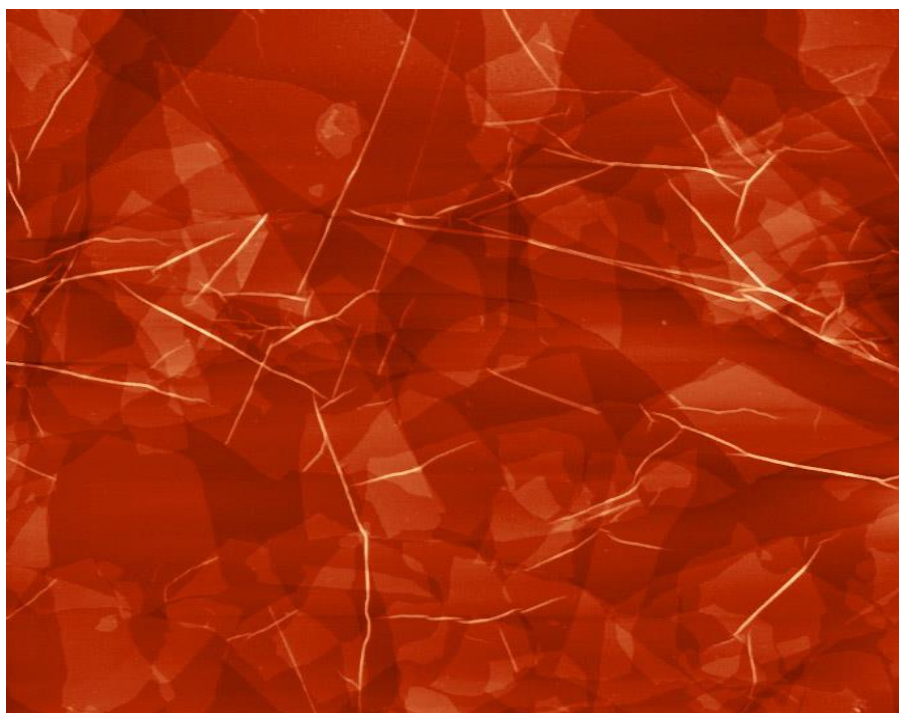


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Επισκόπηση μεθόδων και εφαρμογών της ενεργοποίησης του
γραφένιου και των παραγώγων του**



Απεικόνιση AFM οξειδίου του γραφένιου (GO) σε υπόστρωμα φυλλοπιριτικού ορυκτού

Αναστασία-Παρασκευή Ζαχαρία
Επιβλέπων Καθηγητής: Στυλιανός Χαμηλάκης

Αθήνα, 2014

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Στυλιανό Χαμηλάκη για την πολύτιμη συμβολή του, χωρίς την οποία η ολοκλήρωση της εργασίας αυτής δε θα ήταν εφικτή.

Επίσης ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Αθανάσιο Τσολομύτη για την ανάθεση του θέματος, αλλά και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον επίκουρο καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο και τον καθηγητή κ. Ζαφείρη Λοΐζο για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Σύνοψη

Τα τελευταία χρόνια το γραφένιο αποτελεί αναμφισβήτητα το επίκεντρο πολλών πειραματικών ερευνών και όχι άδικα. Με τις ποικιλόμορφες και εντυπωσιακές ιδιότητες του, όπως πρωτοφανή ηλεκτρική αγωγιμότητα και εξαιρετική μηχανική αντοχή, το δισδιάστατο αυτό υλικό μοιάζει ικανό να αντιμετωπίσει καίρια τεχνολογικά ζητήματα της σύγχρονης εποχής. Αποθήκευση υδρογόνου, υπερπυκνωτές, ελαστικές ηλεκτρονικές και βιονικές συσκευές είναι μόνο μερικές από τις πιθανές μελλοντικές εφαρμογές του. Όμως ο αρχικός ενθουσιασμός ακολουθείται από μερική απογοήτευση, καθώς οι ίδιες ιδιότητες που κάνουν το γραφένιο τόσο ξεχωριστό είναι και αυτές που δυσχεραίνουν σε εκτεταμένο βαθμό την πρακτική του χρήση. Έτσι γεννάται η ανάγκη της ενεργοποίησής του ώστε να διαμορφωθούν καινοφανή γραφενικά παράγωγα πιο κατάλληλα για εφαρμογές, τα οποία να διατηρούν εντούτοις τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του. Στην εργασία αυτή, αφού παρουσιάζονται τα ιδιαίτερα γνωρίσματα και ορισμένα συμπληρωματικά στοιχεία γύρω από το γραφένιο (κεφάλαιο 1), γίνεται μία σύντομη εισαγωγή στη χημεία ενεργοποίησής του και στις πιο σημαντικές κατηγορίες της (κεφάλαιο 2). Στη συνέχεια ακολουθεί μία γενική επισκόπηση πειραματικών διεργασιών που κινούνται προς αυτή την κατεύθυνση, ταξινομημένων με βάση τις προαναφερθείσες κατηγορίες (κεφάλαια 3-6). Τέλος αναφέρονται συνοπτικά ορισμένες μελλοντικές εφαρμογές που αφορούν αυτό το μοναδικό υλικό.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Γενικά στοιχεία για το γραφένιο

1.1 Περιγραφή και ιδιότητες γραφένιου	1
1.2 Συνθετικές οδοί	
1.2.1 Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη με ταινία (Scotch-tape technique).....	6
1.2.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD).....	7
1.2.3 Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων.....	7
1.2.4 Χημική τομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	8
1.2.5 Αναγωγή οξειδίου του γραφίτη.....	8
1.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού	
1.3.1 Οπτική μικροσκοπία.....	9
1.3.2 Ατομική μικροσκοπία δύναμης (AFM).....	10
1.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	10
1.3.4 Φασματοσκοπία Raman.....	10
1.3.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπό γωνία (ARPES).....	11
1.4 Ιστορική αναδρομή.....	12

Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στην ενεργοποίηση του γραφένιου

2.1 Αναγκαιότητα και περιπλοκές ενεργοποίησης.....	17
2.2 Χρήσιμα παράγωγα γραφένιου	
2.2.1 Οξείδιο του γραφένιου (GO) και ανηγμένο οξείδιο (RGO).....	18
2.2.2 Γραφάνιο.....	19
2.2.3 Φθορογραφένιο (fluorographene).....	22
2.3 Κύριες κατηγορίες ενεργοποίησης	
2.3.1 Ομοιοπολική ενεργοποίηση.....	25
2.3.2 Μη ομοιοπολική ενεργοποίηση.....	26
2.3.3 Εναπόθεση νανοσωματιδίων.....	27
2.3.4 Εμπλουτισμός (doping).....	28

Κεφάλαιο 3: Ομοιοπολική ενεργοποίηση

3.1 Οξείδιο και ανηγμένο οξείδιο του γραφένιου

3.1.1 Προσθήκη πολυμερών.....30

3.1.2 Προσθήκη χρωμοφόρων ομάδων.....34

3.1.3 Προσθήκη άλλων λειτουργικών ομάδων.....36

3.2 Αμιγές γραφένιο

3.2.1 Προσθήκη ελευθέρων ριζών.....39

3.2.2 Προσθήκη διενοφιλών.....40

Κεφάλαιο 4: Μη ομοιοπολική ενεργοποίηση

4.1 Αλληλεπίδραση με ετερο-πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις.....42

4.2 Αλληλεπίδραση με χρωστικές ουσίες.....45

4.3 Αλληλεπίδραση με πολυμερή.....46

4.4 Αλληλεπίδραση με βιολογικά μόρια.....50

4.5 Ειδική περίπτωση συνδυασμένης ενεργοποίησης.....52

Κεφάλαιο 5: Εναπόθεση νανοσωματιδίων

5.1 Εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων.....54

5.2 Εναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων.....57

Κεφάλαιο 6: Εμπλουτισμός

6.1 Εμπλουτισμός τύπου n.....62

6.2 Εμπλουτισμός τύπου p.....63

6.3 Ειδική περίπτωση συνδυασμένου εμπλουτισμού.....64

Κεφάλαιο 7: Μελλοντικές εφαρμογές γραφένιου

7.1 Ηλεκτρονικές εφαρμογές.....66

7.2 Ενεργειακές και περιβαλλοντολογικές εφαρμογές.....68

7.3 Εφαρμογές στη βιοϊατρική.....70

7.4 Εφαρμογές σε διάφορους τομείς.....72

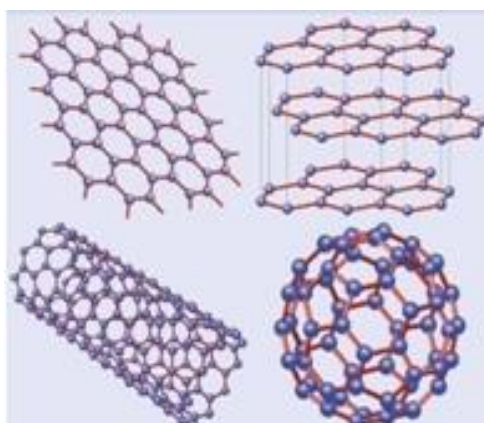
Αναφορές-Βιβλιογραφία.....74

Σημείωση: Όλες οι εικόνες που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία βρίσκονται στις παραπάνω αναφορές

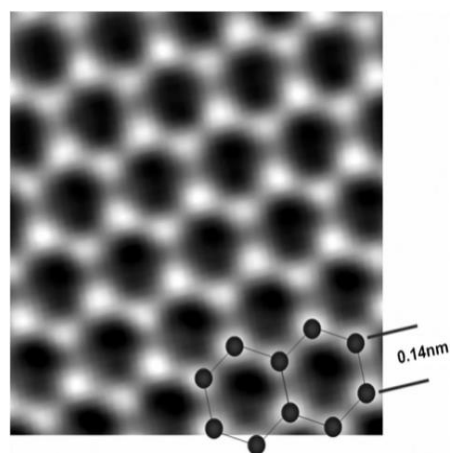
Κεφάλαιο 1: Γενικά για το γραφένιο

1.1 Περιγραφή και ιδιότητες γραφένιου

Το γραφένιο, μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, αποτελεί ουσιαστικά το πρώτο υλικό με δισδιάστατη κρυσταλλική δομή σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου, με πάχος ενός μόλις ατόμου. Είναι η βασική δομική μονάδα του γραφίτη, ο οποίος σχηματίζεται από φύλλα γραφένιου τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο, καθώς και η γενέτειρα άλλων δομών άνθρακα, όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Η δομή του γραφένιου προσομοιάζει με μία συνεχόμενη σύζευξη βενζολικών δακτυλίων που αναπτύσσεται στις δύο διαστάσεις. Τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται σε κατάσταση sp^2 υβριδισμού, με το ένα $2s$ τροχιακό και τα $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά του κάθε ατόμου να σχηματίζουν ένα σταθερό σύμπλεγμα από σ δεσμούς σε μία εξαγωνική επαναλαμβανόμενη διάταξη, χρησιμοποιώντας έτσι τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου. Η γωνία που ορίζουν τρία διαδοχικά άτομα είναι 120° και το μήκος του κάθε δεσμού $1,42 \text{ \AA}$. Εκατέρωθεν του βασικού γραφενικού επιπέδου βρίσκεται ένα εκτενές συζευγμένο σύστημα π δεσμών, λόγω των $2p_z$ τροχιακών που δε συμμετέχουν στο σ δεσμό και καθένα από αυτά διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Τα τροχιακά αυτά υβριδίζονται προς σχηματισμό π δεσμικών και π^* αντιδεσμικών ημισυμπληρωμένων τροχιακών τα οποία με τη σειρά τους συγχωνεύονται δημιουργώντας τη ζώνη σθένους (π ζώνη) και τη ζώνη αγωγιμότητας (π^* ζώνη). Αυτή η ιδιαίτερη και εξαιρετικά σταθερή δομή του γραφένιου είναι υπεύθυνη όχι μόνο και για τις ποικίλες ιδιότητές του, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις ξεπερνούν τις μετρήσιμες τιμές των περισσότερων γνωστών υλικών, αλλά και για την εμφάνιση ορισμένων εξεζητημένων φαινομένων που σχετίζονται με τις κβαντομηχανικές θεωρίες. Σε αυτή τη σταθερότητα του γραφένιου οφείλεται και η σχετική χημική αδράνεια που παρουσιάζει.

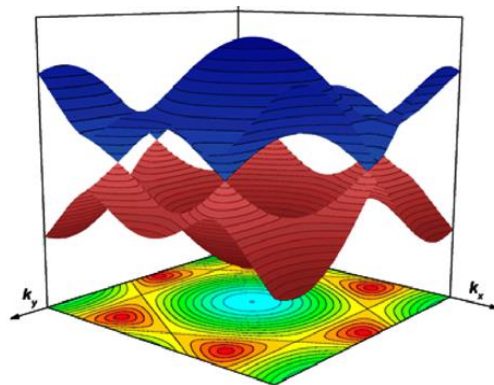
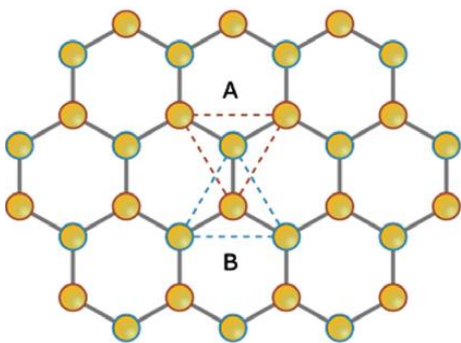


Εικόνα 1.1: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα με γενέτειρα το γραφένιο



Εικόνα 1.2: Απεικόνιση TEM της γραφενικής δομής

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφένιου έχουν απασχολήσει σε μεγάλο βαθμό την επιστημονική κοινότητα, τόσο από θεωρητικής όσο και από πειραματικής πλευράς. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση του γραφένιου αποκαλύπτει την ύπαρξη στη δομή του δύο αλληλοεπικαλυπτόμενων τριγωνικών υποπλεγμάτων με συμμετρία αναστροφής, αλλά και την ιδιόμορφη εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα του η οποία περιλαμβάνει δύο πανομοιότυπα άτομα ($1/3$ από 6 άτομα, 3 από κάθε υπόπλεγμα). Το προσεγγιστικό μοντέλο ισχυρού δεσμού (tight binding model) περιγράφει την ηλεκτρονιακή δομή και την ενεργειακή κατανομή συναρτήσει κυματοδιανυσμάτων γύρω από αυτήν την κυψελίδα, ή αλλιώς την πρώτη ζώνη Brillouin. Οι δύο ενεργειακές ζώνες του γραφένιου, π και π^* , κατανέμονται συμμετρικά άνω και κάτω από το επίπεδο της στάθμης Fermi (ενέργεια της υψηλότερης κατειλημμένης στάθμης) και έχουν κοινά σημεία μόνο τα έξι άκρα της κυψελίδας, όπου εκεί η ενέργεια μηδενίζεται. Αυτό σημαίνει ότι η απαιτούμενη ενέργεια για διέγερση ενός ηλεκτρονίου από μία ενεργειακή κατάσταση ελάχιστα κάτω από τη στάθμη Fermi σε μία λίγο πιο πάνω είναι μηδενική. Επομένως, το γραφένιο ορίζεται ως ημιμέταλλο, ή καλύτερα ως ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Στο διάγραμμα ενέργειας στις περιοχές χαμηλών τιμών γύρω από τα έξι άκρα της πρώτης ζώνης Brillouin, η ενεργειακή κατανομή δεν παρουσιάζει καμπυλότητα αλλά εμφανίζεται γραμμική και σχηματίζει τέλειους κώνους Dirac. Σύμφωνα με την εξίσωση Dirac σε αυτές τις περιοχές οι φορείς φορτίου, δηλαδή τα ηλεκτρόνια και οι οπές, που στο γραφένιο διαθέτουν τις ίδιες ιδιότητες λόγω συμμετρίας της ενεργειακής κατανομής, συμπεριφέρονται ως σωματίδια μηδενικής μάζας που κινούνται στο κενό όχι με την με ταχύτητα του φωτός αλλά με ταχύτητα $v_f=10^6$ m/s. Έτσι, τα δύο από τα έξι άκρα της πρώτης ζώνης Brillouin που δεν είναι κρυσταλλογραφικώς ισοδύναμα ορίζονται ως σημεία Dirac και οι φορείς σε εκείνες τις περιοχές ως φερμιόνια Dirac.

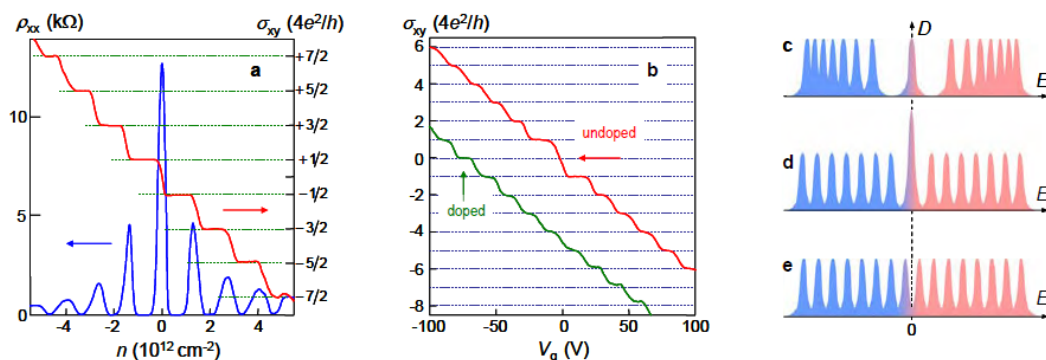


Εικόνα 1.3: Τα υποπλέγματα του γραφένιου

Εικόνα 1.4: Πρώτη ζώνη Brillouin και ενεργειακή κατανομή του γραφένιου

Το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται κατά αυτόν τον τρόπο στο γραφένιο και υπακούουν στην εξίσωση Dirac επιτρέπει την παρατήρηση διαφόρων φαινομένων που προβλέπονται και εξηγούνται με βάση τη σχετικιστική

κβαντομηχανική, καθιστώντας αυτό το υλικό ως ιδανική πειραματική βάση. Για παράδειγμα, το κβαντικό φαινόμενο Hall, ορόσημο για τη φυσική συμπυκνωμένης ύλης, παρατηρείται στο γραφένιο ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ σε άλλα υλικά απαιτούνται θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο βρασμού του υγρού ηλίου (4,2 K) για την εμφάνισή του. Το φαινόμενο αυτό στην απλή του εκδοχή αφορά την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού σε μεταλλική επιφάνεια όταν αυτή διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα κάθετης διεύθυνσης ως προς το μαγνητικό της πεδίο. Σε δισδιάστατα συστήματα ηλεκτρονίων όμως, τα οποία βρίσκονται σε μαγνητικά πεδία υψηλής έντασης και εξαιρετικά χαμηλής θερμοκρασίας, το φαινόμενο αποκτά κβαντομηχανικό χαρακτήρα, καθώς η αγωγιμότητα Hall σ παίρνει σαφείς διακριτές τιμές (ακέραια ή κλασματικά πολλαπλάσια της ποσότητας e^2/h). Αυτό εξηγείται μέσω των επιπέδων Landau, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες των τροχιακών κίνησης των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου. Στο κβαντικό φαινόμενο Hall, όπου κυριαρχούν ισχυρά μαγνητικά πεδία, οι στάθμες αυτές εκφυλίζονται και η καθεμία περιλαμβάνει πολλές καταστάσεις, έτσι ώστε να απαιτούνται λίγες μόνο στάθμες για να περιγράψουν τις ενεργειακές καταστάσεις όλων των ελεύθερων ηλεκτρονίων.



Εικόνα 1.5: Διαγράμματα της αγωγιμότητας Hall στο γραφένιο: *a*. Μετατόπιση των τιμών σ_{xy} κατά $\frac{1}{2}$, *b*. Κβαντικό φαινόμενο Hall για διστρωματικό και εμπλουτισμένο (*doped*) γραφένιο *c, d, e*. Κβάντωση Landau για μονοστρωματικό, διστρωματικό και *doped* γραφένιο

Η κβάντωση της αγωγιμότητας Hall είναι εξαιρετικά ακριβής και προσέφερε μία νέα και ανεξάρτητη μέθοδο προσδιορισμού της σταθεράς λεπτής υφής ($\alpha=1/137$, αδιάστατη), της πιο βασικής σταθεράς στην κβαντομηχανική φυσική. Το γραφένιο παρουσιάζει μία ιδιαίτερη εκδοχή αυτού του φαινομένου, το ημιακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall, όπου η ύπαρξη στάθμης Landau με μηδενική ενέργεια αυξάνει την κανονική ακέραια ακολουθία των τιμών κατά $\frac{1}{2}$. Στο γραφένιο επίσης παρατηρείται ένα σημαντικό φαινόμενο της κβαντικής ηλεκτροδυναμικής (QED-Quantum ElectroDynamics), το παράδοξο του Klein, το οποίο αναφέρεται στην απρόσκοπτη διάδοση των σχετικιστικών σωματιδίων μέσω φραγμάτων, ανεξάρτητα από το ύψος ή το πλάτος τους. Άλλα κβαντομηχανικά φαινόμενα

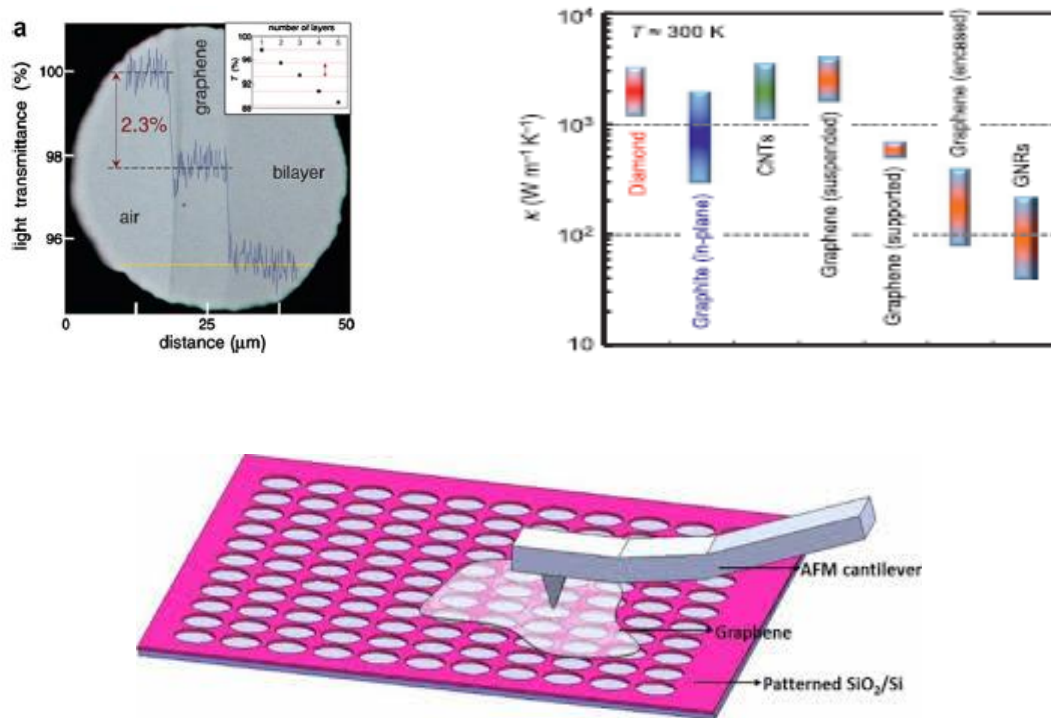
που θεωρητικά παρουσιάζουν τα σχετικιστικά σωματίδια, όπως το Zitterbewegung (trembling motion), και δεν έχουν ακόμα παρατηρηθεί πειραματικά πιστεύεται ότι μπορεί να γίνουν περισσότερο κατανοητά μέσω περαιτέρω ανάλυσης του γραφένιου.

Λόγω του εκτενούς συζευγμένου συστήματος π δεσμών που διαθέτει, το γραφένιο διαθέτει εξαιρετικά υψηλή κινητικότητα φορέων μ με αντιπροσωπευτική τιμή $15.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Οι φορείς επιτρέπονται να κινούνται για μεγάλες αποστάσεις χωρίς σκεδάσεις και έτσι στο γραφένιο παρουσιάζεται το φαινόμενο της βαλλιστικής διάδοσης. Επιπλέον, οι σκεδάσεις αποδίδονται κυρίως στις ατέλειες δομής και επομένως γραφένιο με μεγάλο βαθμό καθαρότητας μπορεί να εμφανίσει ιδιαίτερα αυξημένη κινητικότητα, που σε ειδικές περιπτώσεις φτάνει την τιμή $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, την υψηλότερη που έχει καταγραφεί ποτέ για ημιαγωγό.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ακόμα και οι οπτικές ιδιότητες του γραφένιου φαίνεται να ελέγχονται περισσότερο από τα κβαντομηχανικά φαινόμενα παρά από τις φυσικές παραμέτρους του ίδιου του υλικού. Για παράδειγμα, το μονοστρωματικό γραφένιο απορροφά 2,3% του λευκού φωτός, τιμή που εκτός του ότι είναι σχετικά υψηλή δεδομένου του εξαιρετικά περιορισμένου πάχους, ισούται και με π , όπου α η σταθερά λεπτής υφής. Περαιτέρω πειραματικές παρατηρήσεις δείχνουν ότι για αριθμό στρωμάτων μέχρι και πέντε η απορρόφηση εξαρτάται γραμμικά από αυτόν, δηλαδή το διστρωματικό γραφένιο απορροφά $4,6\% = 2\pi$ κ.ο.κ., καταδεικνύοντας έτσι ότι η σταθερά λεπτής υφής είναι αυτή που ορίζει ουσιαστικά την οπτική διαπερατότητα αυτού του υλικού.

Οι μηχανικές ιδιότητες του γραφένιου, αν και δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς όπως οι ηλεκτρονικές, είναι εντυπωσιακές, δεδομένου ότι αφορούν το λεπτότερο υλικό που έχει ανακαλυφθεί έως σήμερα, με πάχος $0,335 \text{ nm}$. Λόγω των έντονων σ δεσμών μεταξύ των ατόμων που αναπτύσσονται στο πλέγμα του και το μικρό αριθμό ατελειών στη δομή του, το καθαρό γραφένιο είναι το πιο ισχυρό υλικό που έχει μετρηθεί. Το μέτρο ελαστικότητας του Young σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς ισούται περίπου με 1 TPa , ενώ ο λόγος Poisson με $0,149$. Αν και οι τιμές αυτές είναι ενδεικτικές, πρόσφατες πειραματικές μετρήσεις μέσω της μεθόδου νανοσκληρομέτρησης (nanoidentation) επιβεβαιώνουν την εξαιρετική αντοχή που επιδεικνύει το γραφένιο. Παρουσιάζει υψηλή ελαστικότητα με δυνατότητα αύξησης μήκους έως και 20% του αρχικού, ενώ είναι και ένα αρκετά ελαφρύ υλικό, με τη θεωρητική τιμή της ειδικής επιφάνειάς του να αγγίζει τα $2630 \text{ m}^2/\text{gr}$. Συγχρόνως το γραφένιο μπορεί να αποτρέπει ακόμα και τα πιο μικρά αέρια μόρια (όπως το ήλιο) να διαπεράσουν την επιφάνειά του, καθιστώντας το έτσι μία εξαιρετικά λεπτή, ανθεκτική και τελείως αδιαπέραστη μεμβράνη. Αξιοσημείωτη είναι και η ικανότητά του να «αυτοθεραπεύεται», δηλαδή άτομα άνθρακα δύναται να συμπληρώσουν αυθόρμητα τα νανοκενά που

δημιουργούνται στη δομή του από δέσμη ηλεκτρονίων, επανασηματίζοντας ακόμα και τέλεια εξαγωνικά μοτίβα.



Εικόνες 1.6-1.8: Οπτική διαφάνεια μονοστρωματικού και ολιγοστρωματικού γραφένιου, Θερμική αγωγιμότητα διαφόρων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα και Πειραματική διάταξη ναοσκληρομέτρησης γραφένιου

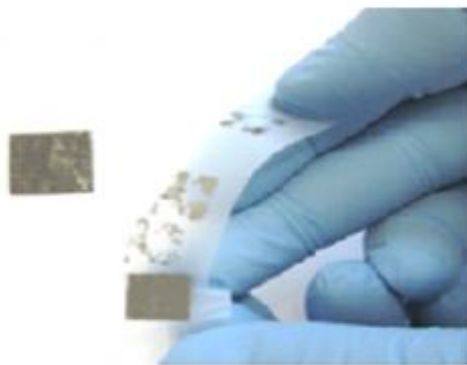
Η υψηλή θερμική αγωγιμότητα εντός του πεδίου του γραφένιου, η οποία μπορεί να φτάσει και την τιμή 5.300 W/mK, μία από τις υψηλότερες όλων των γνωστών υλικών, είναι και αυτή απόρροια των ισχυρών ομοιοπολικών σ δεσμών, όμως έχει δειχθεί ότι επηρεάζεται άμεσα από την καθαρότητα και από την ισοτοπική ομοιομορφία του γραφενικού δείγματος (isotopically purified sample). Η υψηλή καθαρότητα επιτυγχάνεται με χρήση κατάλληλων μεθόδων σύνθεσης γραφένιου, όπως η μηχανική αποφλοίωση, ενώ ο βαθμός της ισοτοπικής ομοιομορφίας μπορεί να αυξηθεί μέσω ειδικής επεξεργασίας ώστε το τελικό δείγμα να διαθέτει έως και 0,01% ¹³C αντί για 1,1%. Η αγωγιμότητα εκτός του πεδίου μπορεί να είναι και 100 φορές μικρότερη λόγω έλλειψης σ δεσμών. Για την ειδική θερμοχωρητικότητα του γραφένιου δεν έχει βρεθεί πειραματική τιμή, αλλά έχει υπολογιστεί θεωρητικά με βάση τις αντίστοιχες τιμές του γραφίτη. Η περαιτέρω μελέτη των μηχανισμών διάδοσης της θερμότητας στο γραφένιο κρίνεται απαραίτητη για τη διερεύνηση των δυνατοτήτων του για πρακτικές εφαρμογές και απαιτεί την πλήρη κατανόηση της κατανομής των φωνονίων, τα οποία ελέγχουν τελικά τα φαινόμενα μεταφοράς της θερμότητας. Για παράδειγμα, οι παραπάνω τιμές ισχύουν όταν οι διαστάσεις του υλικού θεωρούνται πολύ μεγαλύτερες από τη μέση ελεύθερη διαδρομή των φωνονίων, αλλιώς έχουμε το φαινόμενο της βαλλιστικής διάδοσης της θερμότητας και οι μετρήσεις διαφοροποιούνται.

1.2 Συνθετικές οδοί

Παρακάτω γίνεται αναφορά στις πιο βασικές μεθόδους παραγωγής γραφένιου και απλή περιγραφή της εκάστοτε πειραματικής διεργασίας. Η κάθε συνθετική οδός οδηγεί σε διαφορετικά προϊόντα που ποικίλουν σε μέγεθος, μορφή (γραφενικά φύλλα, νανολωρίδες, νανοπετάλια) και καθαρότητα, και επομένως προορίζεται για διαφορετικές μελλοντικές εφαρμογές.

1.2.1 Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη με ταινία (Scotch-tape technique)

Αυτή η επαναστατική μέθοδος αποτελεί την πρώτη και την απλούστερη συνθετική οδό μονοστρωματικού γραφένιου. Τα στρώματα του γραφένιου που συνθέτουν το γραφίτη είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals ενέργειας περίπου 2 eV/nm^2 , οπότε απαιτείται περιορισμένη δύναμη της τάξεως των $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ για την αποκόλληση τους. Αυτή αποτελεί μία διεργασία που πραγματοποιείται ακόμα και κατά τη διάρκεια γραφής με μολύβι, όπου πολλαπλά φύλλα γραφένιου αποσπώνται και μεταφέρονται στο χαρτί από το γραφίτη του μολυβιού. Σε μία πιο ειδική διαδικασία χρησιμοποιείται κολλητική ταινία προκειμένου να αποκοπούν στρώματα γραφένιου από τον κύριο όγκο πυρολυτικού γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας (HOPG-Highly Oriented Pyrolytic Graphite) και στη συνέχεια με επαναλαμβανόμενες αναδιπλώσεις της ταινίας τα φύλλα αυτά απλώνονται σε τέτοιο βαθμό ώστε σε ορισμένες περιοχές να σχηματίζεται ακόμα και μονοστρωματικό γραφένιο. Αν και αυτή αποτελεί τη βασική διεργασία για την απομόνωση του, απαιτείται και περαιτέρω επεξεργασία όπως εμβάπτιση της ταινίας σε ακετόνη για διάλυση των νιφάδων του γραφένιου και τοποθέτηση τους σε πυριτικό υπόστρωμα. Η εν λόγω μέθοδος δε δύναται να χρησιμοποιηθεί για μαζική παραγωγή λόγω των περιορισμένων διαστάσεων του τελικού προϊόντος, αλλά υπήρξε και είναι ακόμα άκρως χρήσιμη στην πειραματική έρευνα, καθώς, πέρα από την απλότητα και το χαμηλό της κόστος, οι νιφάδες γραφένιου που παράγει εμφανίζουν υψηλή καθαρότητα.



Εικόνα 1.9: Διεργασία μηχανικής αποφλοίωσης γραφίτη HOPG

1.2.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition)

Η συγκεκριμένη μέθοδος αφορά γενικότερα την εναπόθεση αερίου μείγματος αντιδρώντων πάνω σε υπόστρωμα, όπου τα αέρια τοποθετούνται σε κλίβανο σε αρχική θερμοκρασία δωματίου η οποία στη συνέχεια αυξάνεται ώσπου να συμβεί η επιθυμητή αντίδραση, καθώς τα αέρια έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα. Ειδικότερα για την παραγωγή γραφένιου η κύρια διαδικασία αποτελείται από δύο στάδια: την αρχική πυρόλυση υλικού κατά την οποία ελευθερώνονται άτομα άνθρακα στην αέρια φάση και τον τελικό σχηματισμό της δομής του γραφένιου, τη λεγόμενη επιταξιακή ανάπτυξη, από τα αποδεσμευμένα άτομα πάνω σε λεπτό μεταλλικό υπόστρωμα. Λόγω των εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για τη διεργασία αυτή (2.500°C) η χρήση καταλυτών είναι αναγκαία για μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης (1000°C), παρότι ενδεχομένως μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στο τελικό προϊόν, όπως για παράδειγμα να επηρεάσει τη διαλυτότητα του γραφένιου στο υπόστρωμα κατά τη ψυκτική φάση μετά την εναπόθεση. Η φάση αυτή ακολουθείται από τη διεργασία διαχωρισμού του γραφενικού φύλλου από το υπόστρωμα, η οποία παρουσιάζει αρκετές τεχνικές δυσκολίες, και την επανατοποθέτησή του σε ένα νέο, ανάλογα με τη μετέπειτα χρήση του. Η χημική εναπόθεση ατμών προς σχηματισμό γραφένιου είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος, αφού συμβιβάζει χαμηλό κόστος με υψηλό βαθμό καθαρότητας και διαθέτει προοπτικές για μαζική παραγωγή. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιείται κυρίως το μεθάνιο CH_4 , ενώ ως υποστρώματα προτιμούνται πλακίδια νικελίου Ni και χαλκού Cu. Μειονεκτήματα της μεθόδου πλέον αυτών που ήδη αναφέρθηκαν αποτελούν η σχετικά ανομοιόμορφη εναπόθεση στρώματος και η έντονη εξάρτηση της ποιότητας του τελικού προϊόντος από τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας, όπως για παράδειγμα το ρυθμό ψύξης του υποστρώματος μετά το στάδιο της εναπόθεσης.

1.2.3 Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων

Σε αυτή τη συνθετική οδό ο άνθρακας υπάρχει ήδη στο υπόστρωμα και δεν απαιτείται εξωτερική πηγή όπως στη χημική εναπόθεση ατμών. Η μέθοδος αυτή έχει αναπτυχθεί κυρίως για το καρβίδιο του πυριτίου SiC, για το οποίο η θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες 1000°C έως και 1500°C σε ενισχυμένο κενό αέρος (UHV-Ultra-High Vacuum) οδηγεί στην εξάχνωση των ατόμων του πυριτίου από το υλικό δημιουργώντας έτσι μία ελεύθερη επιφάνεια πλούσια σε άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης τα άτομα του άνθρακα αναδιοργανώνονται στο χώρο και τελικά για πολύ υψηλές θερμοκρασίες δύναται να σχηματίσουν τη γραφενική δομή. Η προετοιμασία των πλακιδίων SiC περιλαμβάνει ένα στάδιο οξειδωσης για βελτίωση της επιφάνειας και ένα στάδιο βομβαρδισμού ηλεκτρονίων για απομάκρυνση της οξειδωτικής στρώσης πριν την τελική θερμική επεξεργασία. Οι γραφενικές νιφάδες που παράγει η θερμική αποσύνθεση καρβιδίων κρίνονται κατάλληλες για χρήση

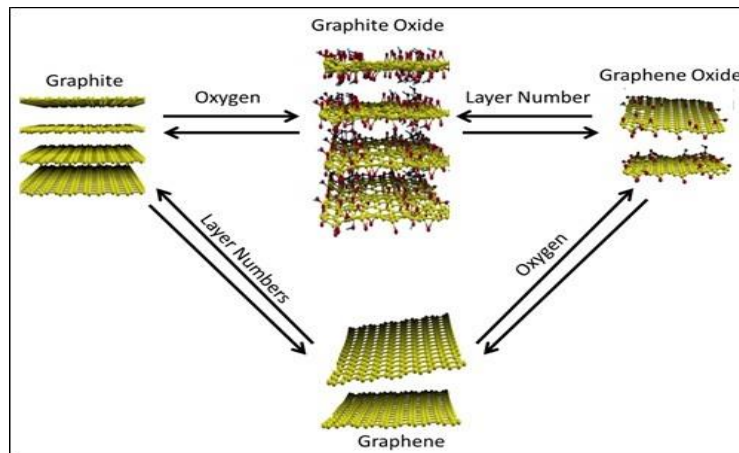
σε εφαρμογές ημιαγωγών, αν και ως διεργασία παρουσιάζει διάφορες δυσκολίες, όπως ο έλεγχος του αριθμού των σχηματιζόμενων γραφενικών στρωμάτων και των αλληλεπιδράσεων τους με το πυριτικό υπόστρωμα.

1.2.4 Χημική τομή νανοσωλήνων άνθρακα

Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην παραγωγή νανολωρίδων (nanoribbons) γραφένιου μέσω της χημικής επεξεργασίας νανοσωλήνων άνθρακα κατά την οποία η δομή τους διαταράσσεται και αρχίζει να «ξεδιπλώνεται» (unzipping) προς σχηματισμό γραφενικών πλεγμάτων. Πραγματοποιείται με την εναιώρηση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε διάλυμα θειϊκού οξέος H_2SO_4 και στη συνέχεια την κατεργασία με υπερμαγγανικό κάλιο $KMnO_4$, όπου παρατηρείται θραύση των κατά μήκος χημικών δεσμών των νανοσωλήνων και δημιουργία οξειδωμένων γραφενικών νανολωρίδων. Είναι απαραίτητη η μετέπειτα χημική τους αναγωγή η οποία όμως δεν απομακρύνει όλες τις οξυγονούχες ατέλειες, και επομένως τα προϊόντα αυτής της συνθετικής οδού δεν παρουσιάζουν τις αυξημένες ηλεκτρικές ιδιότητες του καθαρού μονοστρωματικού γραφένιου.

1.2.5 Αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη

Πρόκειται για μία διαδεδομένη συνθετική οδό καθώς το αρχικό προϊόν της, το οξείδιο του γραφένιου (GO), αποτελεί άκρως σημαντικό και χρήσιμο παράγωγο γραφένιου, ειδικά στην έρευνα της χημικής ενεργοποίησης. Το πρώτο στάδιο της μεθόδου αφορά την οξείδωση του γραφίτη σε διάλυμα θειϊκού οξέος προς σχηματισμό οξειδίου του γραφίτη, όπου τα δομικά στρώματα έχουν ήδη αρχίσει να απομακρύνονται. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η χημική αποφλοίωση του οξειδίου με τη χρήση διαφόρων διαλυτών, η οποία είναι εφικτή λόγω του πολικού πλέον χαρακτήρα του οξειδίου του γραφίτη που οφείλεται στην παρουσία των χαρακτηριστικών ομάδων $-O$ και $-OH$. Σε αυτό το στάδιο της χημικής επεξεργασίας που ονομάζεται παρεμβολή (intercalation) τα μόρια του διαλύτη εισχωρούν ανάμεσα στα οξειδωμένα γραφενικά επίπεδα και τα απομακρύνουν σε σημείο πλήρους διάρρηξης της γραφενικής δομής. Ο τελικός σχηματισμός και η διασπορά των νανοπεταλίων (nanoplatelets) του GO πραγματοποιείται μέσω κατεργασίας του διαλύματος με υπέρηχους (sonication) η οποία ακολουθείται από χημική αναγωγή συνήθως με υδραζίνη N_2H_4 , για την τελική παραγωγή του αιωρήματος των γραφενικών νανοπλακιδίων. Η αναγωγή είναι εφικτή και μέσω ηλεκτροχημικής, θερμικής ή φωτοκαταλυτικής κατεργασίας του διαλύματος. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η αναγωγή δεν παρουσιάζεται ποτέ πλήρης και οδηγεί σε μία γραφενική δομή με οξυγονούχες ομάδες, η οποία, όπως αναφέρθηκε και στη χημική τομή νανοσωλήνων άνθρακα, είναι κατώτερη ποιοτικά από το αμιγές μονοστρωματικό γραφένιο, αλλά ιδιαίτερα χρήσιμη στην πειραματική προσπάθεια ενεργοποίησής του.



Εικόνα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση της χημικής αποφλοΐωσης του γραφίτη προς σχηματισμό γραφενικών φύλλων

Οι παραπάνω συνθετικές οδοί είναι οι πιο διαδεδομένες αλλά όχι και οι μοναδικές. Όσο το γραφένιο παραμένει στο επίκεντρο του παγκόσμιου επιστημονικού ενδιαφέροντος τόσο αναπτύσσονται νέες πειραματικές διαδικασίες παραγωγής του, όπως η απευθείας σύνθεση γραφένιου σε αέρια φάση χωρίς την παρουσία υποστρώματος ή η ανάπτυξη γραφενικών στρωμάτων μέσω εναπόθεσης μοριακής δέσμης (MBD-Molecular Beam Deposition).

1.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Οι διάφορες τεχνικές που επιτρέπουν την παρατήρηση της γραφενικής δομής έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην πειραματική έρευνα του γραφένιου και ακόμα και σήμερα αποτελούν απαραίτητο εργαλείο για την ανάπτυξη νέων παραγωγικών μεθόδων και την περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων του επαναστατικού αυτού υλικού. Σε αυτή την παράγραφο γίνεται απαρίθμηση και σύντομη αναφορά των πιο χρήσιμων τεχνικών χαρακτηρισμού του γραφενικού επιπέδου.

1.3.1 Οπτική μικροσκοπία

Η παρατήρηση των φύλλων γραφένιου είναι εφικτή μέσω οπτικού μικροσκοπίου, εφόσον το υπόστρωμα παρουσιάζει μέγιστη οπτική αντίθεση σε σχέση με το γραφενικό επίπεδο για τιμή μήκους κύματος μέσα στο ορατό φάσμα. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συχνά σε δοκίμια γραφένιου που έχουν συντεθεί μέσω της μηχανικής αποφλοΐωσης γραφίτη τοποθετημένα σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου σε πυρίτιο SiO_2/Si το οποίο μεγιστοποιεί την ένταση της αντανakλώμενης ακτινοβολίας για μήκος κύματος $\lambda=550 \text{ nm}$. Σημαντικές παράμετροι αποτελούν επίσης το πάχος του υποστρώματος (το βέλτιστο πάχος για το SiO_2/Si έχει βρεθεί ίσο με 300 nm) και η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Δύναται με αυτήν την τεχνική η ταχεία και

εύκολη παρατήρηση τόσο των ολιγοστρωματικών όσο και των μονοστρωματικών γραφενικών δομών. Φύλλα γραφένιου έχουν παρατηρηθεί μέσω οπτικού μικροσκοπίου και για άλλα υποστρώματα, όπως το οξειδίο του αργιλίου Al_2O_3 (αλουμίνα) σε πυρίτιο με κατάλληλο πάχος 72nm και βέλτιστο μήκος κύματος 450 nm.

1.3.2 Ατομική μικροσκοπία δύναμης (AFM-Atomic Force Microscopy)

Η συγκεκριμένη αποτελεί την πρώτη τεχνική μέσω της οποίας επιβεβαιώθηκε ότι το πολύ λεπτό γραφενικό φύλλο που παρατηρήθηκε οπτικά όντως αποτελεί μονοστρωματικό γραφένιο πάχους ενός ατόμου, το οποίο παραδόξως μετρήθηκε ίσο με 0,8 έως 1,2 nm. Κάθε παραπάνω γραφενικό στρώμα προσθέτει 0,35 nm, όσο έπρεπε θεωρητικά να είναι και το πάχος του μονοστρωματικού γραφένιου, και ακόμα και αν ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση του γραφένιου με το πυριτικό υπόστρωμα (δυνάμεις van der Waals) δε μπορεί να εξηγήσει την τόσο μεγάλη απόκλιση. Μία πιθανή ερμηνεία θα μπορούσε να είναι η ενδεχόμενη τριχοειδής συμπύκνωση ατμοσφαιρικών υδρογονανθράκων ανάμεσα στο πυριτικό και το γραφενικό υπόστρωμα. Παρότι είναι μία αργή και περιοριστική ως προς το μέγεθος του δοκιμίου τεχνική, αποτελεί την πιο κατάλληλη για ενδελεχή διερεύνηση της τοπολογικής ποιότητας δειγμάτων γραφένιου.

1.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM-Transmission Electron Microscopy)

Η μικροσκοπία αυτή άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως στο χαρακτηρισμό της γραφενικής δομής μετά την ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής ελεύθερου γραφένιου (free-standing, γραφένιο χωρίς τη στήριξη υποστρώματος), καθώς χρησιμεύει στο χαρακτηρισμό και τη μελέτη αυτής της μορφής του γραφένιου δίνοντας τη δυνατότητα λεπτομερούς απεικόνισης της γραφενικής δομής σε ατομικό επίπεδο. Είναι κατάλληλη για την παρατήρηση δομικών ατελειών και προσροφημένων ατόμων, όπως το υδρογόνο, στο γραφενικό στρώμα και προσφέρει μια ποιοτική διάκριση μεταξύ μονοστρωματικού και διστρωματικού γραφένιου. Με την τεχνική αυτή έγινε αντιληπτό ότι το γραφένιο, ακόμα και χωρίς την παρουσία υποστρώματος, παρουσιάζει αυξημένη κρυσταλλική τάξη σε εκτεταμένο βαθμό.

1.3.4 Φασματοσκοπία Raman

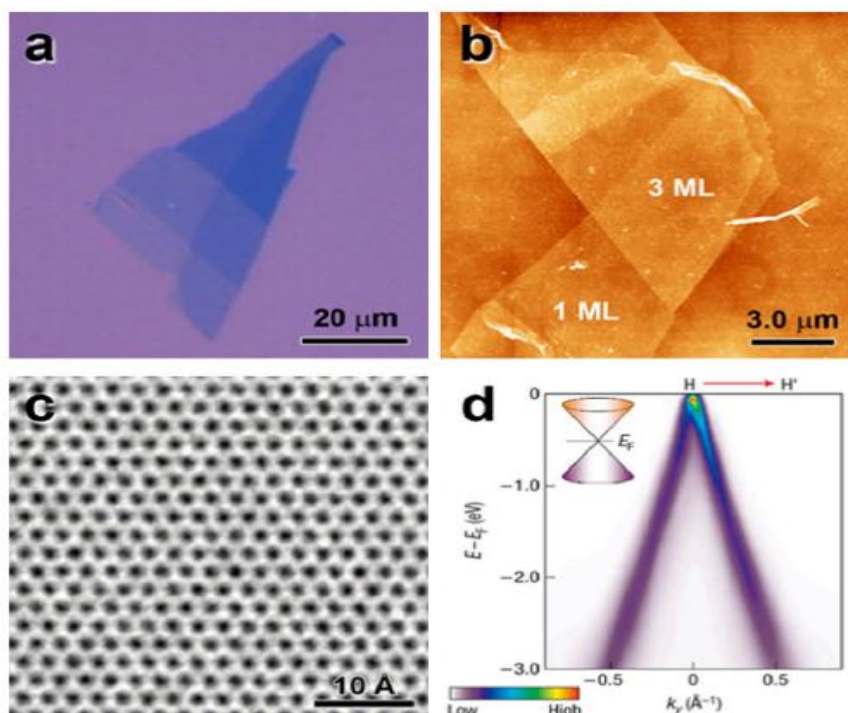
Τα περισσότερα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτενώς μέσω αυτής της τεχνικής, η οποία αποτελεί μία ταχεία, μη καταστρεπτική και άμεση μέθοδο για διερεύνηση του φάσματος των φωνονίων στο γραφενικό πλέγμα και μελέτη της ιδιαίτερης δομής του. Στο φάσμα που παρέχεται από τη φασματοσκοπία Raman το γραφένιο και άλλες μορφές δομών άνθρακα παρουσιάζουν τρεις χαρακτηριστικές κορυφές: την G στα 1580 cm^{-1} , την D στα 1350 cm^{-1} και την 2D στα 2680 cm^{-1} . Η G κορυφή είναι χαρακτηριστική για

όλα τα γραφιτικά υλικά και αντιπροσωπεύει τις δονήσεις των sp^2 ατόμων άνθρακα στις γραφιτικές δομές. Η D κορυφή είναι εξέχουσας σημασίας για τα γραφενικά πλέγματα, καθώς η έντασή της είναι ανάλογη της παρουσίας ατελειών και προσμίξεων. Για παράδειγμα η κορυφή αυτή για το υψηλής καθαρότητας γραφένιο που παράγεται από μηχανική αποφλοίωση είναι δυσδιάκριτη. Όσον αφορά την 2D κορυφή, το σχήμα, η ακριβής θέση και η έντασή της είναι ενδεικτικά του αριθμού των στρωμάτων του γραφένιου. Για το μονοστρωματικό γραφένιο η κορυφή αυτή είναι μορφής Lorentz, απότομη, συμμετρική και υπερδιπλάσιας έντασης συγκριτικά με την D κορυφή. Στο φάσμα Raman όσο αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων του γραφένιου η ένταση ελαττώνεται, η βάση της κορυφής απλώνεται και η συμμετρία εξαλείφεται, ενώ η κορυφή γραφένιου πέντε στρωμάτων προσομοιάζει τελικά με αυτή του γραφίτη, διευκολύνοντας έτσι τη διάκριση μεταξύ μονοστρωματικού, διστρωματικού και ολιγοστρωματικού γραφένιου.

1.3.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπό γωνία (ARPES-Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy)

Η συγκεκριμένη φασματοσκοπία αποτελεί μία ειδική βελτιωμένη τεχνική που ανήκει στη γενική κατηγορία των φασματοσκοπιών φωτοηλεκτρονίων, οι οποίες παρέχουν άμεσα πληροφορίες για την κατανομή των ενεργειακών ζωνών των στερεών. Σε αντίθεση με τις περισσότερες τεχνικές αυτής της κατηγορίας που παρουσιάζουν ευαισθησία στη δομή του κυρίως όγκου του εκάστοτε υλικού, η φασματοσκοπία ARPES περιγράφει την ηλεκτρονική κατανομή των επιφανειών των υλικών και έτσι αποτελεί την πλέον κατάλληλη μέθοδο για τη μελέτη του δισδιάστατου γραφένιου. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει το βομβαρδισμό της επιφάνειας του δοκιμίου με φωτόνια επαρκούς ενέργειας (10-100 eV) ώστε να μπορέσουν να διεγείρουν μέσω σύγκρουσης ηλεκτρόνια που θα αποσπαστούν τελείως από το υλικό και θα φτάσουν έως και τον ανιχνευτή της συσκευής ARPES. Ο ανιχνευτής αυτός μετρά απευθείας τη γωνία της ηλεκτρονικής εκπομπής και την ενέργεια του ηλεκτρονίου, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα υπολογισμού της ορμής του πριν τη σύγκρουση και καταγραφής της σχέσης της με την ενέργειά του. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό της τεχνικής αυτής που συμβάλει στη λεπτομερέστερη διερεύνηση του γραφένιου αποτελεί η δυνατότητα ανίχνευσης, η οποία για το εύρος 10-100 eV είναι περίπου 5\AA , γεγονός που σημαίνει ότι δύναται να μελετήσει μόνο τα άκρα εξωτερικά στρώματα της επιφάνειας και επομένως δεν επηρεάζεται από το υπόστρωμα που φέρει το γραφένιο. Καθώς η φασματοσκοπία ARPES απαιτεί διάταξη συγχρότρου για παραγωγή ακτινών X, δεν είναι συμφέρουσα οικονομικά και επομένως χρησιμοποιούνται στο χαρακτηρισμό του γραφενικού πλέγματος νέες πιο εύχρηστες τεχνικές, με την ίδια αρχή αλλά με διαφορετική πηγή φωτονίων, όπως η Angle-Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (ARUPS), για

την οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία απλή εργαστηριακή διάταξη υπεριώδους ακτινοβολίας ως πηγή φωτονίων.



Εικόνες 1.11-1.15: Τεχνικές χαρακτηρισμού γραφένιου-*a*. Οπτική μικροσκοπία, *b*. AFM, *c*. TEM, *d*. ARPES, *e*. Φασματοσκοπία Raman

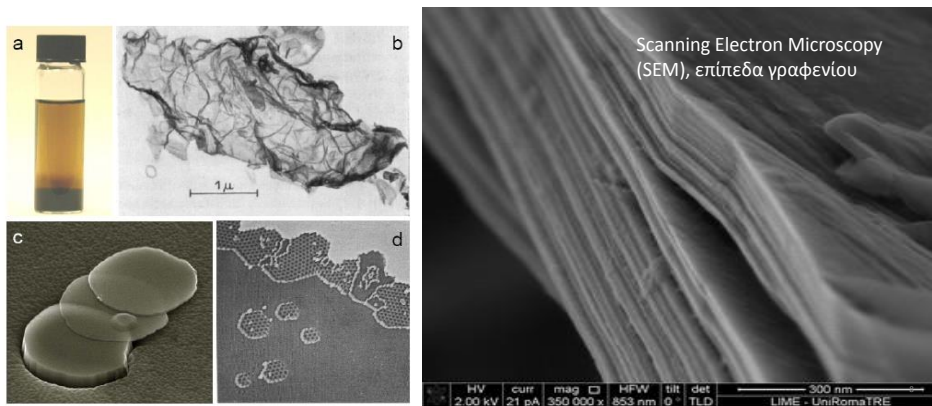
1.4 Ιστορική αναδρομή

Αν και η απομόνωση μονοστρωματικού γραφένιου ήρθε το 2004 με τα πειράματα του Novoselov και του Geim που οδήγησαν στην πρωτοποριακή μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης γραφίτη, άλλες γραφενικές μορφές είχαν κάνει την εμφάνισή τους από το 1840. Εκείνη τη χρονιά ο χημικός Schafhaeutl επιχείρησε τη χημική διεργασία που σήμερα είναι γνωστή ως παρεμβολή με τη διάλυση γραφίτη σε θειικά και νιτρικά οξέα, συνθέτοντας έτσι για πρώτη φορά ενώσεις παρεμβολής γραφίτη (GICs-Graphite Intercalation Compounds). Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται εν μέρει από γραφενικά στρώματα και έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ανακάλυψη του γραφένιου. Ακόμα και ο όρος «γραφένιο»-«graphene» (συνδυασμός της λέξης «γραφίτης»-«graphite» και της κατάληξης «-ένιο»-«-ene» που χαρακτηρίζει τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες) χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την περιγραφή των γραφενικών στρωμάτων αυτών των ενώσεων, όπου μόρια μιας ουσίας εισχωρούν ανάμεσα τους αφήνοντάς τα κατά μεγάλο ποσοστό ανεπηρέαστα. Εξελίσσοντας την ιδέα και τις πειραματικές συνθήκες του Schafhaeutl, ο Brodie εν αγνοία του κατάφερε

να συνθέσει αιώρημα με μικροσκοπικούς κρυστάλλους GO, αφού οι οξειδωτικές ουσίες όπως το χλωρικό κάλιο $KClO_3$ που χρησιμοποίησε σε συνδυασμό με τα οξέα επέφεραν την οξείδωση των γραφενικών στρωμάτων που ήδη είχαν απομακρυνθεί λόγω της χημικής παρεμβολής. Αυτή η πειραματική μέθοδος του 1859 αποτέλεσε πρόδρομο της σύγχρονης συνθετικής οδού του γραφένιου μέσω της αναγωγής χημικά αποφλοιωμένου οξειδίου του γραφίτη.

Χρειάστηκε να περάσουν 90 χρόνια ώσπου να επιτευχθεί η ανάλυση αυτών των διεσπαρμένων γραφενικών μορφών σε ατομικό επίπεδο, με τους Ruess και Vogt να παρατηρούν νιφάδες GO πάχους μόλις λίγων νανομέτρων σε παρεμφερή αιωρήματα με αυτά του Brodie, ξηραίνοντας σταγονίδια τους και τοποθετώντας τα σε μικροσκόπιο TEM. Χρησιμοποιώντας την ίδια μικροσκοπία το 1962 ο Boehm και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν πυκνομετρία στο λεπτό γραφενικό υλικό που απομονώθηκε από χημικά ανηγμένο (κυρίως με υδραζίνη) αιώρημα GO και επιχείρησαν να καθορίσουν τον αριθμό των στρωμάτων. Παρότι οι μετρήσεις υπόκειντο σε εκτεταμένο πειραματικό σφάλμα, το συμπέρασμα του Boehm, ο οποίος υπήρξε και ο εισηγητής του όρου «γραφένιο» 24 χρόνια μετά, που θεώρησε ότι τα λεπτότερα δείγματα αποτελούνταν από ένα μόνο ατομικό στρώμα άνθρακα υπήρξε καθοριστικό για τη μετέπειτα έρευνα. Το λεπτό γραφενικό υλικό της ομάδας του Boehm ήταν μία μορφή που σήμερα ονομάζεται ανηγμένο οξείδιο του γραφένιου (RGO-Reduced Graphene Oxide) και είναι ένα από τα βασικά παράγωγα του που χρησιμοποιείται ευρέως στην πειραματική απόπειρα ενεργοποίησης του δισδιάστατου υλικού.

Ίχνη μονοστρωματικών και ολιγοστρωματικών πλεγμάτων που προσομοιάζουν με το γραφένιο βρέθηκαν και σε μία τελείως διαφορετική χημική διεργασία από την παρεμβολή, όταν το 1968 ο Morgan και ο Somorjai μελέτησαν την προσρόφηση διαφόρων αέριων οργανικών ενώσεων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα CO και το αιθένιο C_2H_4 , πάνω σε επιφάνεια λευκόχρυσου Pt και σε υψηλή θερμοκρασία. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED-Low-Energy Electron Diffraction), ενώ η ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων ήρθε ένα χρόνο αργότερα, οπότε και ένας άλλος επιστήμονας, ο May, συμπέρανε την παρουσία των γραφενικών δομών στη λευκόχρυση επιφάνεια.



Εικόνες 1.16-1.20: *a.* Αιώρημα γραφένιου που πιθανώς παρατήρησε ο Brodie, *b.* TEMεικόνα γραφιτικών νιφάδων του 1960, *c.* SEMεικόνα γραφιτικών πεταλίων, *d.* STMεικόνα γραφένιου ανεπτυγμένου σε Pt, *f.* SEM εικόνα γραφενικών επιπέδων

Στο ίδιο κλίμα ο Blakely και οι συνεργάτες του μελέτησαν εκτενώς την επιφανειακή απόμιξη (segregation) φύλλων άνθρακα από κρυσταλλικές φάσεις διαφόρων μετάλλων μετάπτωσης όπως το νικέλιο και ο λευκόχρυσος. Η ύπαρξη των μονοστρωματικών και ολιγοστρωματικών ανθρακικών μορφών επιβεβαιώθηκε με την τεχνική LEED και την ηλεκτρονική φασματοσκοπία Auger (AES-Auger Electron Spectroscopy). Αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν και από την ερευνητική ομάδα του van Bommel το 1975 για την ανάλυση της εξάχνωσης του πυριτίου από κρυσταλλικά δείγματα SiC και το σχηματισμό γραφενικών πλεγμάτων σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και κενού αέρος UHV, μιας πρωταρχικής δηλαδή μορφής της θερμικής αποσύνθεσης καρβιδίων. Ο Badami, σε μια προσπάθεια να εξηγήσει αυτό το φαινόμενο, πρότεινε ένα μοντέλο σύμφωνα με το οποίο κατά τη διάρκεια της εξάχνωσης των ατόμων του πυριτίου τρία στρώματα του άνθρακα που παραμένει στην επιφάνεια του καρβιδίου καταρρέουν το ένα πάνω στο άλλο και δημιουργούν ένα νέο γραφενικό φύλλο. Με τη χρήση φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (XRD-X-Ray Diffraction) έδειξε επίσης ότι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο νέο στρώμα έχουν απόσταση $1,42 \text{ \AA}$, όσο είναι και η αντίστοιχη στο αμιγές γραφένιο.

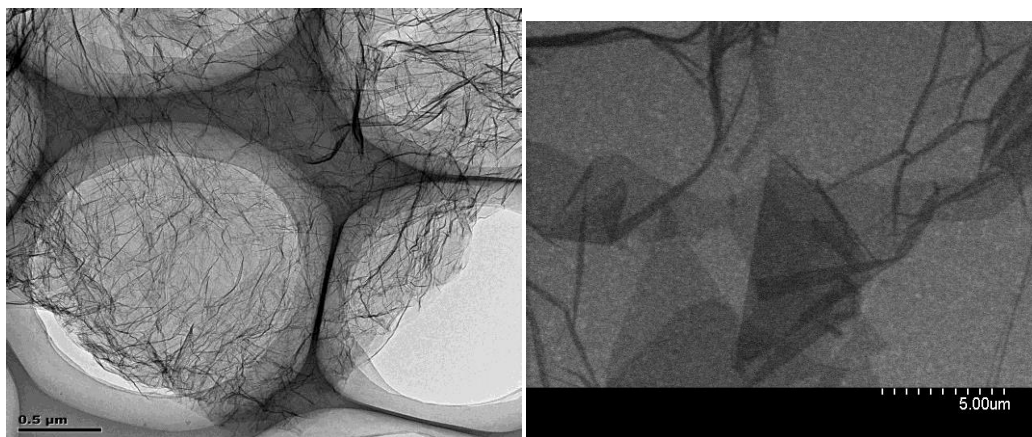
Το επόμενο κρίσιμο βήμα στην πορεία προς την απομόνωση του γραφένιου έγινε το 1990 όταν ο Kurz και οι συνεργάτες του επιχείρησαν την αποφλοίωση λεπτών γραφιτικών φύλλων για να μελετήσουν την κινητικότητα φορέων στο γραφίτη. 5 χρόνια μετά, οι Ebbesen και Hiura ανέφεραν το σχηματισμό γραφενικών δομών πάνω στην επιφάνεια HOPG γραφίτη που παρατήρησαν μέσω μικροσκοπίας AFM. Προσπάθεια για μηχανική αποφλοίωση έκανε και η ομάδα του Ruoff η οποία κατάφερε το 1999 να απομονώσει και να απεικονίσει με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-Scanning Electron Microscope) πολύ λεπτά πετάλια αποτελούμενα από πολλαπλά φύλλα γραφένιου. Το 2001 τρεις διαφορετικές ομάδες, του WaldeHeer, του Enoki και του Kim συνέθεσαν και αυτές γραφενικά πλέγματα διαφόρων μορφών μέσω θερμικής αποσύνθεσης SiC, θερμικής

μετατροπής νανοσωματιδίων διαμαντιού και μηχανικής αποφλοίωσης αντίστοιχα, ενώ το 2003 ο Gan παρατήρησε μονοστρωματικό γραφένιο μέσω σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας (STM-Scanning Tunnelling Microscopy) κατά την αποκοπή του από γραφίτη HOPG.

Το γραφένιο όμως δεν έχει απασχολήσει στο παρελθόν μόνο τον πειραματικό τομέα, αλλά επιστήμονες το έχουν χρησιμοποιήσει και ως εργαλείο σε θεωρητικές έρευνες. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η θεωρητική μελέτη των δισδιάστατων κρυστάλλων των Landau και Peierls το 1930 είχε αποδείξει ότι τέτοια υλικά δε δύναται να υπάρχουν απομονωμένα, καθώς είναι εξαιρετικά ασταθή από θερμοδυναμικής πλευράς. Μετά όμως από την τελική απομόνωση του γραφένιου, η θερμοδυναμική του σταθερότητα αποδόθηκε στις εσωτερικές αναδιπλώσεις που παρουσιάζει. Το 1947 ο Wallace, σε μια προσπάθεια να ερμηνεύσει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφίτη, πραγματοποίησε θεωρητικούς υπολογισμούς της ενεργειακής κατανομής του γραφένιου με το μοντέλο ισχυρού δεσμού, ενώ ο Semenoff και ο Haldane το 1984 και το 1988 αντίστοιχα αντιμετώπισαν το γραφένιο ως ιδεατό μοντέλο για περαιτέρω διερεύνηση των διαφόρων ερωτημάτων που εγείρει η κβαντομηχανική ηλεκτροδυναμική, συμβάλλοντας έτσι στη διάδοσή του ως θεωρητικό υπόβαθρο.

$$E(\mathbf{k}) = E_F \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

Εικόνα 1.21: Η εξίσωση ενεργειακής κατανομής στην οποία κατέληξε ο Wallace



Εικόνες 1.22-1.23: TEM και SEM απεικονίσεις γραφένιου με ευδιάκριτες τις αναδιπλώσεις

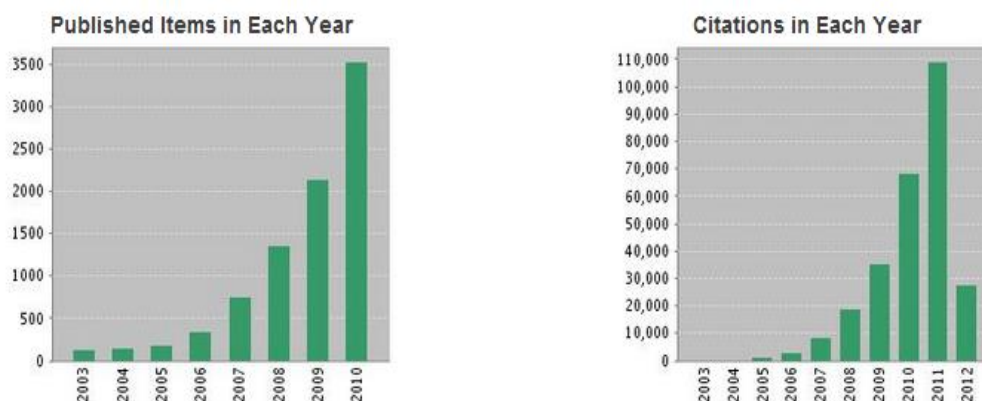
Όλες αυτές οι πειραματικές και θεωρητικές μελέτες οδήγησαν στην τελική απομόνωση του αμιγούς μονοστρωματικού γραφένιου μέσω της επαναστατικής τεχνικής scotch-tape που ανέπτυξαν οι Novoselov και Geim, οι οποίοι μετά την παρατήρηση του δισδιάστατου υλικού το 2004 πραγματοποίησαν εκτεταμένη έρευνα ως προς τις ιδιότητες του (κυρίως τις ηλεκτρονικές) και την προώθησαν έτσι ώστε και άλλοι ερευνητές, ανάμεσά

τους και αρκετοί Έλληνες, να ασχοληθούν με αυτό το πολλά υποσχόμενο υλικό.



Εικόνα 1.24: Οι Andre Geim και Konstantin Novoselov

Η εφευρετικότητά τους και η ενδελεχής πειραματική τους μελέτη ανταμείφθηκαν το 2010 με το Νόμπελ Φυσικής, οπότε και το γραφένιο άρχισε να αποτελεί το επίκεντρο της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας. Όροι όπως «το θαυματουργό υλικό» χρησιμοποιούνται πλέον για την περιγραφή του, ενώ η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ενέκρινε τον Ιανουάριο του 2013 κονδύλι ύψους ενός δισεκατομμυρίου ευρώ για τη χρηματοδότηση ερευνών που σχετίζονται με το γραφένιο. Έχουν αναπτυχθεί ακόμα και θεωρίες συνωμοσίας που υποστηρίζουν ότι το υλικό αυτό σχετίζεται με την υπόθεση Roswell, όπου υποτίθεται συνετρίβη UFO το 1947, τη χρονιά που ο Wallace δημοσίευσε την εργασία του. Υπάρχει βέβαια και μερίδα επιστημόνων που θεωρούν ότι το γραφένιο δε θα μπορέσει να ανταποκριθεί στις υψηλές προσδοκίες που συνεχώς αυξάνονται όσο αποκαλύπτονται νέες ιδιότητες του και πιθανές εφαρμογές .

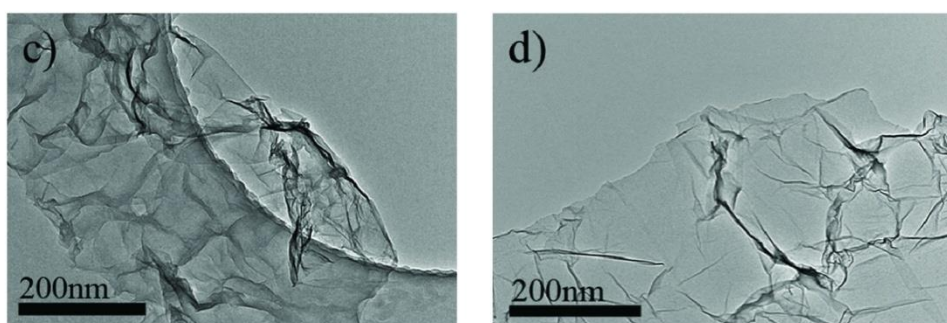


Εικόνα 25: Διαγράμματα άρθρων σχετικά με το γραφένιο

Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στην ενεργοποίηση του γραφένιου

2.1 Αναγκαιότητα και περιπλοκές ενεργοποίησης

Οι επιφυλάξεις ως προς τις δυνατότητες του γραφένιου για ολοκληρωμένες εφαρμογές και μαζική παραγωγή είναι εν μέρει δικαιολογημένες, καθώς στις πειραματικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση αυτή έχουν προκύψει αρκετές δυσκολίες. Μερικές από τις εντυπωσιακές ιδιότητες του δισδιάστατου αυτού υλικού λειτουργούν πολλές φορές αρνητικά όσον αφορά τον έλεγχο και το χειρισμό του. Για παράδειγμα, η εξαιρετική σταθερότητα της κρυσταλλικής του δομής το καθιστά χημικά αδρανές και κατά συνέπεια σχετικά δύσχρηστο σε διεργασίες που απαιτούν τη συμμετοχή του σε χημικές αντιδράσεις. Ως υδρόφοβη ουσία δεν παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα σε πολλούς πολικούς διαλύτες δυσχεραίνοντας ακόμη περισσότερο τη χρήση του σε διεργασίες διαλυμάτων. Το μηδενικό χάσμα ζωνών που παρουσιάζει αποτελεί ουσιαστικά τροχοπέδη στη χρησιμοποίησή του σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως η κατασκευή τρανζίστορ, επειδή τα ηλεκτρόνια καταφέρνουν να διαπερνούν τα γραφενικά υλικά σε οποιαδήποτε τιμή ενέργειας και έτσι δεν υπάρχει η δυνατότητα διακοπής της διόδου του ηλεκτρικού ρεύματος (on-off switch). Συγχρόνως η ιδιαιτερότητα της δισδιάστατης δομής εντείνει το πρόβλημα της προσαρμογής του γραφένιου σε διάφορες συσκευές, αλλά και την παραγωγή δειγμάτων με επαρκείς διαστάσεις και σε αυξημένη ποσότητα. Η ανάγκη λοιπόν για την ενεργοποίηση του γραφένιου ώστε να τροποποιηθεί ελεγχόμενα και να αποτελεί ένα ανταγωνιστικό υλικό σε πολλαπλές εφαρμογές είναι επιτακτική και προς αυτή την κατεύθυνση έχουν κινηθεί πολλές ερευνητικές ομάδες.



Εικόνες 2.1-2.2: Απεικονίσεις TEM γραφένιου και ενεργοποιημένου γραφένιου με οξείδιο τετρα-κυανο-αιθυλενίου (TCNEO)

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων όμως η ενεργοποίηση μεταβάλλει και τις εκάστοτε επιθυμητές ιδιότητες του γραφένιου, οδηγώντας στη σύνθεση νέων υλικών με περιορισμένες δυνατότητες σε σχέση με την αμιγή του μορφή. Καθώς η χημική διεργασία της τροποποίησης επεμβαίνει στη δομή του και

διαταράσσει το κρυσταλλικό του πλέγμα, δε μπορεί παρά να επηρεάσει και τα άλλα χαρακτηριστικά του γραφένιου με αποτέλεσμα να αδυνατεί να καταλήξει σε καινοφανείς γραφενικές μορφές κατάλληλες για χρήση σε σύγχρονες εφαρμογές. Επομένως το ζήτημα που προκύπτει αφορά την ενεργοποίηση του γραφένιου στον κατάλληλο βαθμό ώστε να μην αλλοιώνονται τα επιθυμητά του γνωρίσματα. Αυτή ακριβώς είναι και η επόμενη πρόκληση που καλούνται να αντιμετωπίσουν οι πειραματικοί ερευνητές πριν καταφέρουν να εκμεταλλευτούν πλήρως τις δυνατότητες του «θαυματουργού υλικού».

2.2 Χρήσιμα παράγωγα γραφένιου

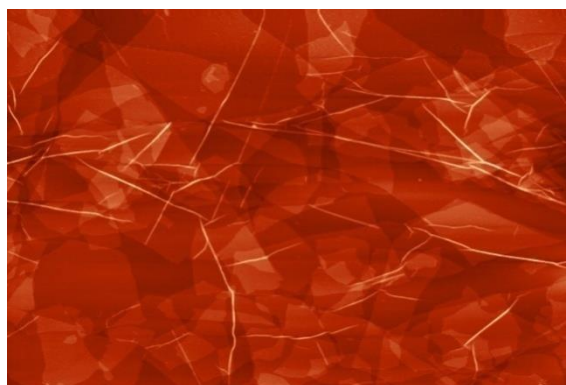
Η πειραματική μελέτη του γραφένιου και η προσπάθεια ενεργοποίησης του έχει οδηγήσει στο σχηματισμό νέων γραφενικών δομών, κάποιες από τις οποίες έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμες. Παρακάτω παρουσιάζονται τα τρία πιο σημαντικά παράγωγα του γραφένιου, οι ξεχωριστές ιδιότητες τους και μερικές από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σύνθεσής τους.

2.2.1 Οξείδιο του γραφένιου (GO) και ανηγμένο οξείδιο (RGO)

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, το GO αποτελεί την πρώτη ιστορικά μορφή γραφένιου και ίσως και την πιο σημαντική για την πειραματική έρευνα και την ενεργοποίηση. Αν και η δομή του και οι διάφορες μορφές της δεν έχουν διασαφηνιστεί πλήρως, το οξείδιο του γραφένιου περιγράφεται ως ένα μοναδιαίο γραφενικό στρώμα με συνδεδεμένες ομάδες καρβονυλίου ($-C=O$) και καρβοξυλίου ($-COOH$) που ενώνονται συνήθως στα άκρα του και ομάδες υδροξυλίου ($-OH$) και εποξειδίου ($-I>O$) που εντοπίζονται εκατέρωθεν του βασικού επιπέδου. Η σύνδεση των δραστικών αυτών ομάδων διαταράσσει το υβριδικό sp^2 σύμπλεγμα του γραφένιου και δημιουργεί εκτεταμένες περιοχές πάνω στο επίπεδο του με υβριδισμό sp^3 .

Η πιο καίρια διαφοροποίηση του GO σε σχέση με το γραφένιο είναι η αυξημένη δραστηριότητα λόγω της παρουσίας των οξυγονούχων ομάδων, οι οποίες αλληλεπιδρούν με πλήθος άλλων οργανικών μορίων σχηματίζοντας γραφενικά παράγωγα. Σημαντική ιδιότητα του GO που δε διαθέτει το αμιγές γραφένιο είναι και η διαλυτότητα, αφού το οξείδιο παρουσιάζει υδρόφιλο χαρακτήρα και δυνατότητα διασποράς στο νερό και σε άλλους πολικούς διαλύτες [δι-μεθυλο-φορμαμίδιο (DMF), N- μεθυλο-2-πυρρολιδόνη (NMP), τετρα-υδροφουράνιο (THF)], διευκολύνοντας έτσι σε μεγάλο βαθμό τη μελέτη της χημικής συμπεριφοράς της γραφενικής δομής σε περιβάλλον διαλύματος. Εντούτοις, τα φύλλα του GO εμφανίζουν μεγάλη τάση για επανασύνδεση μέσω π αλληλεπιδράσεων (π-π stacking) προς σχηματισμό εκτεταμένων γραφενικών συσσωματωμάτων, η οποία μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση διαφόρων προστατευτικών παραγόντων που σταθεροποιούν το

διάλυμα. Η οκταδεκυλαμίνη $C_{18}H_{39}N$ (ODA), το πολυστυρένιο (PS) αλλά και το DNA είναι μερικές από τις ουσίες που χρησιμοποιούνται για αυτή τη σταθεροποίηση, όμως σε γενικές γραμμές η παρουσία τους αλλοιώνει τη φύση του διαλύματος και συχνά αποφεύγεται στις πειραματικές προσπάθειες για τεχνολογικές εφαρμογές. Λόγω της έλλειψης του εκτεταμένου sp^2 δικτύου, το GO δε διατηρεί τις σπάνιες ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφένιου και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα παρουσιάζεται μειωμένη. Όμως τα διάφορα γραφενικά παράγωγα που προκύπτουν από την αντίδραση του GO με δραστικές οργανικές ομάδες που ενώνονται ομοιοπολικώς στην επιφάνεια του δεν εμφανίζουν περαιτέρω διαταραχές του sp^2 πλέγματος από το αρχικό οξείδιο, όπως υποδεικνύει η ανάλυση των φασμάτων Raman.



Εικόνα 2.3: Απεικόνιση AFM του GO σε υπόστρωμα φυλλοπυριτικού ορυκτού

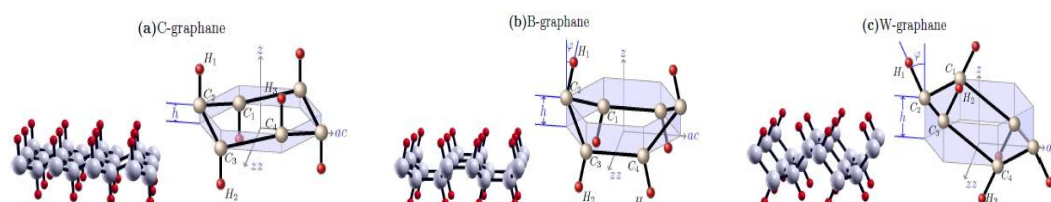
Η πιο γνωστή και η παλαιότερη μέθοδος σύνθεσης του οξειδίου του γραφένιου είναι η οξείδωση του γραφίτη με ισχυρά οξειδωτικά μέσα και η μετέπειτα αποφλοΐωση των οξειδωμένων γραφιτικών στρωμάτων μέσω ηλεκτροχημικής, θερμικής ή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

Στην προσπάθεια αναγωγής του GO προς απομάκρυνση όλων των οξυγονούχων ομάδων και επανασχηματισμό της αμιγούς γραφενικής δομής, οι πειραματικές δοκιμές ποικίλουν από την πιο αποτελεσματική αναγωγική μέθοδο με υδραζίνη έως και την εναλλακτική οδό αναγωγής με βακτηριδιακή κατεργασία. Όμως καμία δεν οδηγεί στην πλήρη αναγωγή του οξειδίου με αποτέλεσμα τελικά τη σύνθεση μίας νέας γραφενικής δομής που περιλαμβάνει περιορισμένο αριθμό ομάδων οξυγόνου, το ανηγμένο οξείδιο του γραφένιου (RGO-Reduced Graphene Oxide). Το RGO είναι λιγότερο δραστικό από το GO αλλά παρουσιάζει αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα.

2.2.2 Γραφάνιο

Το γραφάνιο ορίζεται ως το πλήρως υδρογονωμένο γραφένιο που σχηματίζεται από την ομοιοπολική σύνδεση υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα της γραφενικής δομής. Τα άτομα του υδρογόνου εντοπίζονται πάνω και κάτω από το γραφενικό επίπεδο και, ενώ δε μεταβάλλουν το βασικό εξαγωνικό του

πλέγμα, κάμπτουν τη δισδιάστατη δομή του, ανατρέπουν το εκτενές συζευγμένο σύστημα π δεσμών και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητές του. Ο δομικός προσανατολισμός των δεσμών C-H δεν είναι μονοσήμαντος και έτσι θεωρητικά προκύπτει ο σχηματισμός διαφόρων πιθανών διαμορφομερών, όπως το C-γραφάνιο (chair), το B-γραφάνιο (boat) και το W-γραφάνιο (washboard) τα οποία ονομάστηκαν με βάση το σχήμα τους.



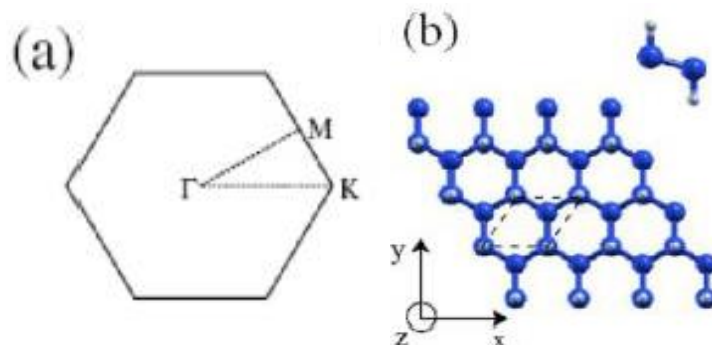
Εικόνες 2.4-2.6: Απεικονίσεις της δομής γνωστών γραφανικών διαμορφομερών

Η μετατροπή του υβριδικού χαρακτήρα από sp^2 σε sp^3 στο γραφάνιο μειώνει την κινητικότητα των φορέων κατά τρεις τάξεις μεγέθους, επιδρά στη γωνία C-C-C, μειώνοντάς κατά 10,5 μοίρες (γραφένιο- 120° , γραφάνιο- $109,5^\circ$), αλλά και στο μήκος δεσμού το οποίο αυξάνει από 1,42 σε 1,56 Å. Επίσης, η ανάλυση αυτού του γραφενικού παραγώγου μέσω της φασματοσκοπίας Raman αποκαλύπτει την ύπαρξη επιπλέον κορυφής στα 1620cm^{-1} (D') και την αναμενόμενη εκτεταμένη διεύρυνση της D κορυφής (1350cm^{-1}) λόγω της παρεμβολής στο σύστημα των sp^2 δεσμών.

Το γραφάνιο είναι ιδιαίτερος σημαντικό στην έρευνα των ηλεκτρονικών εφαρμογών κυρίως διότι η παρουσία των νέων δεσμών με το υδρογόνο εξαλείφει τη ζώνη αγωγιμότητας του γραφένιου και δημιουργεί το επιθυμητό ενεργειακό χάσμα ζωνών που στερείται το γραφένιο. Θεωρητικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της συναρτησιακής θεωρίας πυκνότητας (DFT-Density Functional Theory) με γενικευμένη προσέγγιση βαθμίδας (GGA-Generalized Gradient Approximation) έχουν μετρήσει το εν λόγω χάσμα ίσο με 3,5 eV. Οι θεωρίες τέτοιου τύπου που ονομάζονται *ab initio* (διότι στηρίζονται στις αρχικές αρχές της κβαντομηχανικής) αποτελούν πολύ βασικό θεωρητικό εργαλείο της κβαντικής και ουσιαστικά επιχειρούν να υπολογίσουν συναρτήσεις για την περιγραφή της κίνησης των ηλεκτρονίων σε υπερμοριακά συστήματα. Είναι γνωστό όμως ότι οι τιμές της μεθόδου DFT είναι μικρότερες από τις πραγματικές και πιο εξελιγμένες και πολύπλοκες μέθοδοι που συνυπολογίζουν και τις ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις έχουν υπολογίσει τιμές από 4,5 έως 5,7 eV.

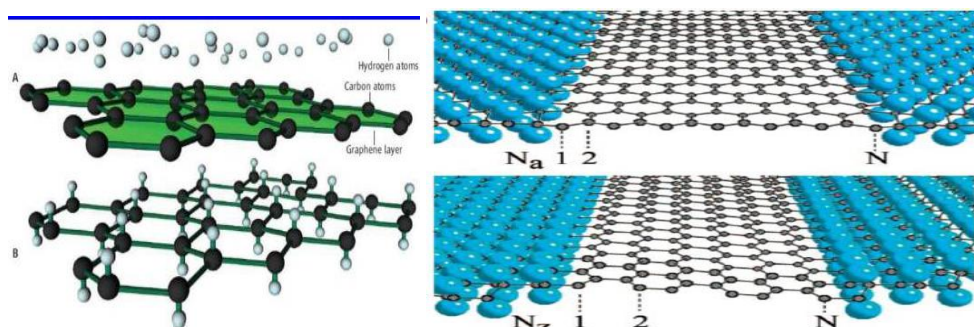
Η προσάρτηση των ατόμων υδρογόνου στο γραφενικό επίπεδο προς σύνθεση γραφάνιου πραγματοποιείται μέσω αλληλεπίδρασης του γραφένιου με ψυχρό πλάσμα υδρογόνου. Η διαδικασία αυτή, γνωστή και ως υδρογόνωση του γραφένιου, είναι αντιστρεπτή, και η αρχική γραφενική δομή δύναται να

επανασχηματιστεί με κατεργασία του γραφάνιου σε ατμόσφαιρα αργού (Ar) και σε θερμοκρασία 450°C.



Εικόνες 2.7-2.8: a) Πρώτη ζώνη Brillouin για το γραφάνιο, b) Μοναδιαία κυψελίδα γραφάνιου

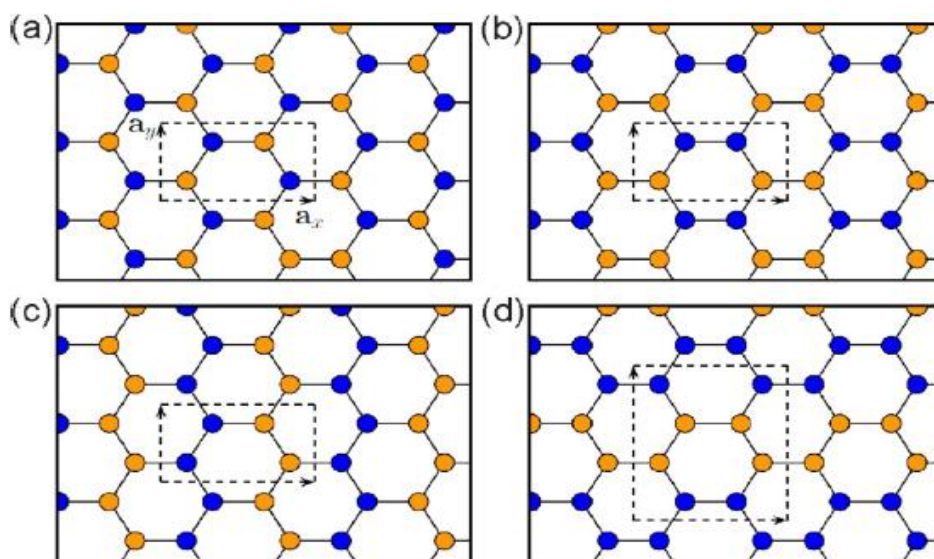
Το αμιγές γραφάνιο, παρά τη χρησιμότητά του, δεν έχει καταφέρει να υπερπηδήσει όλες τις ερευνητικές δυσκολίες. Το ενεργειακό χάσμα ζωνών του, αν και αποτελεί ένα σημαντικό δείγμα προόδου, παρουσιάζεται σχετικά ανεπαρκές για την εφαρμογή του σε διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές, και σε συνδυασμό με τη μονωτική του συμπεριφορά που πηγάζει από την εξαιρετικά μειωμένη κινητικότητα φορέων, κάνουν το γραφάνιο λιγότερο ανταγωνιστικό υλικό στον τομέα των ηλεκτρονικών. Η πειραματική του μελέτη όμως οδήγησε στην έρευνα ορισμένων νέων, μερικώς υδρογονωμένων γραφενικών υλικών των οποίων οι ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες εξαρτώνται από το βαθμό υδρογόνωσης. Τέτοιες υβριδικές γραφενικές δομές και τα τυπικά τους γνωρίσματα έχουν εξεταστεί θεωρητικά, όπως οι γραφενικές νανοζώνες (nanoroads) που αποτελούν λεπτές λωρίδες αμιγούς γραφένιου εγκλωβισμένες εν μέσω δύο περιοχών γραφάνιου. Το είδος του προσανατολισμού (zigzag ή armchair) και το πλάτος των νανοζωνών φαίνεται να επιδρά και αυτό σε διάφορες ιδιότητές τους και τελικώς συμπεραίνεται ότι οι νανοζώνες συμπεριφέρονται ως νανολωρίδες γραφένιου.



Εικόνες 2.9-2.10: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των ατόμων υδρογόνου από ψυχρό πλάσμα στο γραφενικό επίπεδο και απεικόνιση νανοζωνών με προσανατολισμό armchair και zigzag

2.2.3 Φθορογραφένιο (fluorographene)

Η ονομασία φθορογραφένιο χρησιμοποιείται επισήμως για την περιγραφή του παραγώγου γραφένιου όπου ένα άτομο φθορίου συνδέεται με κάθε ένα άτομο άνθρακα του γραφενικού πλέγματος. Στη μορφή αυτή, όπου τα άτομα του φθορίου εντοπίζονται εκατέρωθεν της γραφενικής δομής σε κυρίαρχη στοιχειομετρία 1:1, οι άλλοι δεσμοί που εμφανίζονται σε μικρό ποσοστό (C-F₂ σε 12% και C-F₃ σε 2%) δημιουργούνται λόγω της παρουσίας ατελειών στο γραφενικό επίπεδο, όπως ορισμένα κενά και ελεύθερα άκρα. Εντούτοις, ο όρος φθορογραφένιο να αναφέρεται και γενικότερα στις διάφορες δομές που μπορούν να προκύψουν από την προσάρτηση ατόμων φθορίου στο γραφενικό επίπεδο. Για παράδειγμα, υπάρχει η μονόπλευρη μορφή φθορογραφένιου όπου μόνο το άνω μέτωπο του γραφενικού επιπέδου προσβάλλεται από άτομα φθορίου καταλήγοντας σε ένα φθοριωμένο παράγωγο γραφένιου με επικρατούσα αναλογία C:F ίση με 4:1. Όπως και για το γραφάνιο, έχουν βρεθεί και μελετηθεί θεωρητικά διάφορα διαμορφωμερή φθορογραφένιου ανάλογα με το δομικό προσανατολισμό των δεσμών C-F. Οι θεωρητικές αυτές έρευνες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το πραγματικό φθορογραφένιο αποτελεί ένα συνδυασμό όλων αυτών των πιθανών διαμορφωμερών.

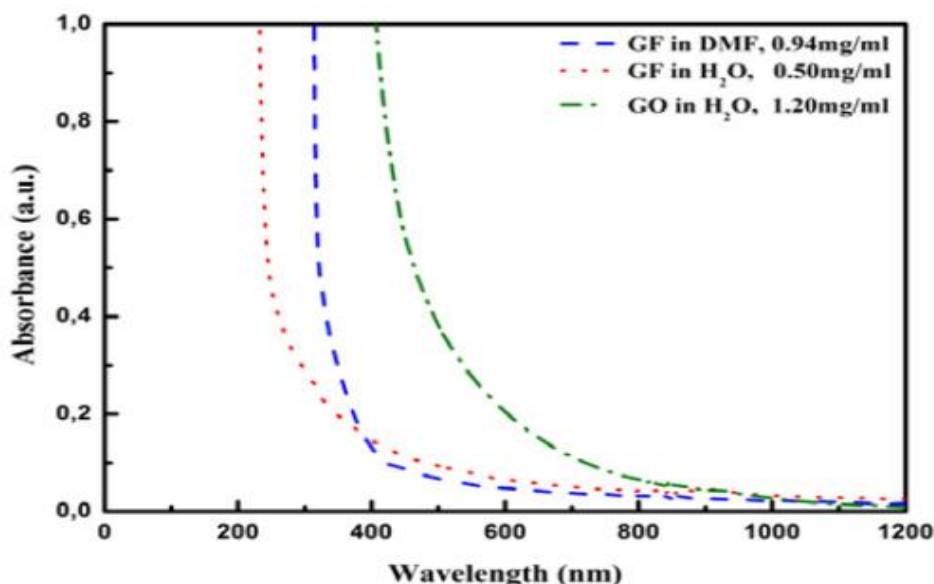


Εικόνες 2.11-2.14: Απεικονίσεις διαφόρων διαμορφωμερών φθορογραφένιου, όπου τα μπλε άτομα συμβολίζουν τα άτομα φθορίου επάνω και τα κίτρινα εκείνα κάτω από το βασικό επίπεδο: a) chair, b) boat, c) zigzag, d) armchair

Οι αλλοιώσεις στο πλέγμα και στις ιδιότητες του γραφένιου λόγω της παρουσίας του φθορίου και της μετατροπής του υβριδισμού από sp^2 σε sp^3 είναι ακόμα πιο έντονες από τις αντίστοιχες που προκαλούνται από το υδρογόνο. Η δισδιάστατη δομή παραμορφώνεται και κάμπτεται σε εκτεταμένο βαθμό, το μήκος δεσμού C-C φτάνει το 1,59 Å και του δεσμού C-F είναι έως και 1,45 Å. Αξιοσημείωτη είναι η ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας

Ramanτου στοιχειομετρικού φθορογραφένιου (C_1F_1), το οποίο ακυρώνει ουσιαστικά το σήμα και δεν εμφανίζει καμία διακριτή κορυφή. Αντίθετα το φάσμα του μονόπλευρου φθορογραφένιου (C_4F) είναι αντίστοιχο του γραφάνιου με πιο διευρυμένες όμως τις χαρακτηριστικές κορυφές εξαιτίας της πιο εκτεταμένης μεταβολής.

Το φθορογραφένιο, όπως άλλωστε και το γραφάνιο, συμπεριφέρεται ως μονωτικό υλικό με αυξημένη τιμή αντίστασης έως και 10 Ω , ενώ παρουσιάζει μη μηδενικό ενεργειακό χάσμα το οποίο, σύμφωνα με υπολογισμούς μέσω της μεθόδου GGA DFT, είναι περίπου ίσο με 3,1 eV. Άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα αποτελεί η ανισοτροπία της κολοσιαιίας μαγνητοαντίστασης που εμφανίζει το διαλυτοποιημένο φθορογραφένιο αλλά και μία ασυνήθιστη εξάρτηση μορφής αυξητικού βήματος (staircaselike) του μαγνητικού πεδίου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από 5K). Το φθορογραφένιο έχει αποδειχθεί αδρανές και θερμοσταθερό έως και τους 400°C, όπως άλλωστε και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο ή τέφλον [PTFE-(C_2F_4) $_n$], που θεωρείται το τρισδιάστατο ομόλογο του. Το φθορογραφένιο προβάλλει και μη γραμμική οπτική απόκριση όπως φαίνεται από τα φάσματα υπεριώδους-ορατού-εγγύς υπέρυθρου (UV-Vis-NIR). Ακόμη και μερική κάλυψη της γραφενικής δομής με φθόριο είναι αρκετή για να μεταβάλει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του αμιγούς γραφένιου, καταλήγοντας έτσι σε εύχρηστες οδούς χημικής ενεργοποίησης του γραφένιου χρήσιμες σε οπτικές, ηλεκτρονικές και άλλες εφαρμογές. Επίσης η φθοριωμένη γραφενική μορφή, αντίστοιχα με το γραφάνιο, έχει χρησιμοποιηθεί και αυτή ως μήτρα για τη μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων νανοδομών.



Εικόνα 2.15: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis-NIR διαλυμένου φθορογραφένιου σε DMF, σε νερό και διαλυμένου GO σε νερό

Η προσθήκη των ατόμων φθορίου στο γραφενικό πλέγμα είναι εφικτή μέσω διαφόρων χημικών επεξεργασιών. Η κατεργασία γραφένιου που έχει συντεθεί μέσω CVD σε φύλλο χαλκού με διφθοριούχο ξένο (XeF_2) σε θερμοκρασία δωματίου δυνητικά οδηγεί στο σχηματισμό και των δύο μορφών φθορογραφένιου, ανάλογα με το υλικό του υποστρώματος. Το χάλκινο υπόστρωμα καταλήγει σε μονόπλευρη φθορίωση (fluorination) ενώ η επεξεργασία γραφένιου σε υπόστρωμα πυριτίου σχηματίζει τελικά την αμφίπλευρη μορφή του. Μονόπλευρη φθορίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω ακτινοβολήσης με laser γραφένιου (σε φύλλο χαλκού) που τοποθετείται σε πυριτικό υπόστρωμα εμβαπτισμένο σε ένα άμορφο φθοροπολυμερές, το Cytop. Άλλη επιτυχημένη μέθοδος σύνθεσης αυτού του γραφενικού παραγώγου αποτελεί η μηχανική αποφλοιώση φθοριούχου γραφίτη, σε αντιστοιχία με τη μηχανική αποφλοιώση γραφίτη προς παραγωγή γραφένιου. Και σε αυτή την περίπτωση ο αρχικός γραφίτης είναι HOPG ο οποίος προσβάλλεται από αέριο φθόριο σε θερμοκρασία 600°C και πίεση 1 atm και στη συνέχεια αποφλοιώνεται για τον τελικό σχηματισμό φθορογραφένιου αναλογίας $\text{C}_1\text{F}_{0,7}$. Η χημική αποφλοιώση φθορωμένου γραφίτη μέσω κατεργασίας διαλύματος σουλφολάνης (sulfolane) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ με υπέρηχους στους 80°C οδηγεί και αυτή στη σύνθεση κολλοειδούς διαλύματος φθορογραφένιου χωρίς να απαιτεί τις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στη μηχανική αποφλοιώση, οι οποίες δημιουργούν εκτεταμένες περιοχές ατελειών στο τελικό προϊόν και είναι προτιμότερο να αποφεύγονται. Η απομάκρυνση των ατόμων του φθορίου είναι δυνατή με θερμική αναγωγή σε θερμοκρασίες $300-600^\circ\text{C}$, κατά τη διάρκεια της οποίας αφαιρούνται και άτομα άνθρακα με αποτέλεσμα την παραμόρφωση του γραφενικού πλέγματος και την παραγωγή άλλων υλικών άνθρακα-φθορίου ($\text{CF}_4, \text{C}_2\text{F}_4$ κ.α.). Αντίθετα, η αποφθορίωση (defluorination) μέσω χημικής αναγωγής με ατμό υδραζίνης σε $100-200^\circ\text{C}$ παρουσιάζεται πιο αποτελεσματική καθώς απομακρύνει τα άτομα φθορίου χωρίς να επηρεάζει το βασικό γραφενικό πλέγμα.

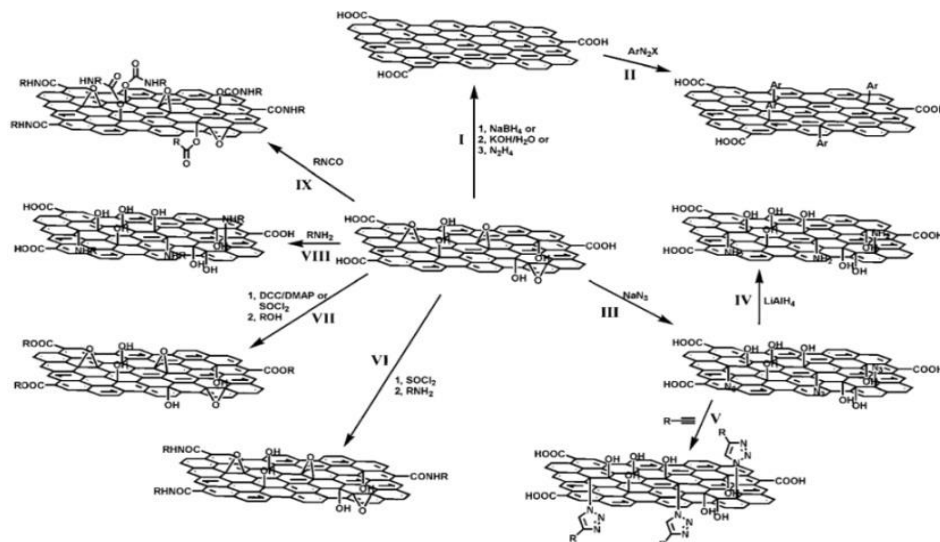
Προσπάθειες για σύνθεση και άλλων αλογονιδίων γραφένιου και κυρίως του χλωρογραφένιου που έχουν πραγματοποιηθεί κατά καιρούς οδήγησαν στην παραγωγή χλωριωμένου παραγώγου γραφένιου κατά 8% με αναλογία $\text{C}:\text{Cl}=16:1$, μέσω φωτοχημικής κατεργασίας. Η στοιχειομετρική μορφή του C_1Cl_1 δε φαίνεται να είναι εφικτή, αφού η απαιτούμενη αρχική χλωριωμένη δομή του γραφίτη δεν υφίσταται σε θερμοκρασίες άνω των 0°C . Τα άλλα αλογονίδια γραφένιου είναι ακόμη πιο ασταθή, όπως για παράδειγμα το ιωδογραφένιο, το οποίο θεωρείται ότι σχηματίζεται κατά την αποφθορίωση του φθορογραφένιου σε διάλυμα σουλφολάνης παρουσία ιωδιούχου καλίου KI και αυθόρμητα διασπάται προς επαναδημιουργία του γραφενικού επιπέδου, όπως δείχνει και η παροδική εμφάνιση C-I δονήσεων στο υπέρυθρο φάσμα.

2.3 Κύριες κατηγορίες ενεργοποίησης

Παρακάτω γίνεται μία εισαγωγή στις πιο θεμελιώδεις κατηγορίες που αφορούν την ενεργοποίηση του γραφένιου καθώς και μία απλή αναφορά των πιο χαρακτηριστικών τους γνωρισμάτων και των πιο διαδεδομένων πειραματικών τους δειγμάτων.

2.3.1 Ομοιοπολική ενεργοποίηση

Αυτού του είδους η ενεργοποίηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ανθρακικών ατόμων του γραφένιου και άλλων μορίων και δραστικών ομάδων. Η ομοιοπολική αυτή σύνδεση στο γραφενικό πλέγμα σχεδόν πάντα διαταράσσει την αρωματική του φύση και μεταλλάσσει τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών από sp^2 σε sp^3 , επηρεάζοντας έτσι σε εκτεταμένο βαθμό διάφορες ιδιότητές του, όπως έχει ήδη αναφερθεί.



Εικόνα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων τύπων ομοιοπολικής ενεργοποίησης χρησιμοποιώντας ως αρχικό υλικό το GO

Οι μεταβολές αυτές είναι αρκετά έντονες και έτσι η ομοιοπολική ενεργοποίηση δεν είναι πλήρως αντιστρεπτή, αφήνοντας πάντα ίχνη από sp^3 δεσμούς στην επανασχηματιζόμενη γραφενική δομή. Αποτελεί μία διεργασία χημικού χαρακτήρα που δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης και χειρισμού και των ιδιοτήτων του γραφένιου, ειδικά των ηλεκτρονικών, και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στην κύρια επιφάνεια είτε στα άκρα του γραφενικού πλέγματος.

Η πειραματική μελέτη που είχε προηγηθεί ως προς την ομοιοπολική ενεργοποίηση της συγγενικής δομής των νανοσωλήνων άνθρακα υπήρξε η αφετηρία για την αντίστοιχη διερεύνηση του γραφένιου και επιτάχυνε κατά πολύ την ανάπτυξή της. Τα πιο χρήσιμα γραφενικά παράγωγα που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο αποτελούν και τα τρία

χαρακτηριστικά παραδείγματα ομοιοπολικής ενεργοποίησης, τα οποία συχνά προτιμούνται από το αμιγές γραφένιο ως αρχικά υλικά για περαιτέρω χημική τροποποίηση. Παρά τα μειονεκτήματά της, είναι ομολογουμένως η πιο διαδεδομένη μέθοδος και παρουσιάζει την πιο ευρεία και ανεπτυγμένη πειραματική έρευνα, ενισχύοντας έτσι τις απόπειρες για σύνθεση ανταγωνιστικών γραφενικών παραγώγων, ιδιαίτερα στον τομέα των ηλεκτρονικών εφαρμογών.

2.3.2 Μη ομοιοπολική ενεργοποίηση

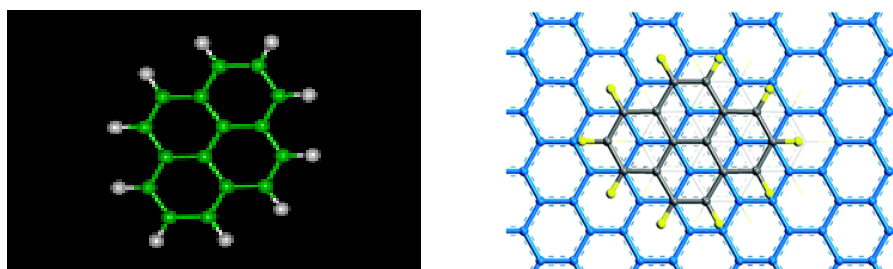
Η ενεργοποίηση αυτή αναφέρεται στην προσάρτηση διαφόρων χημικών λειτουργικών ομάδων στη γραφενική δομή μέσω ασθενών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, όπως οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οι δυνάμεις van der Waals. Η θεμελιώδης διαφορά της από την ομοιοπολική έγκειται στο γεγονός ότι αποτελεί μία φυσική διεργασία που επιτρέπει την τροποποίηση της γραφενικής μορφής χωρίς να επεμβαίνει στον υβριδικό sp^2 χαρακτήρα της, προκαλώντας ελάχιστες και παροδικές μεταβολές στο ηλεκτρονιακό του δίκτυο.

Το φαινόμενο της π-π στοίβαξης που συμβαίνει όταν φύλλα γραφένιου αιωρούνται σε διάλυμα και εμφανίζουν έντονη τάση για επανασχηματισμό της γραφενικής δομής μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση της μη ομοιοπολικής ενεργοποίησης, αφού οι προσαρτώμενες στο γραφενικό πλέγμα δραστικές ομάδες αποτρέπουν αυτού του είδους τη συσσωμάτωση των στρωμάτων γραφένιου. Έτσι μπορεί εν δυνάμει να αποτελέσει μία μέθοδο ρύθμισης των ιδιοτήτων μεταφοράς του γραφένιου στην υγρή φάση, ενώ έχει ήδη αποδειχθεί άκρως χρήσιμη στην προσπάθεια χειρισμού των γραφενικών διαλυμάτων. Λόγω της ασθενούς της επιρροής, η μη ομοιοπολική ενεργοποίηση είναι θεωρητικά αντιστρέψιμη για τις περισσότερες λειτουργικές ομάδες σε μεγαλύτερο βαθμό από την ομοιοπολική, η οποία επιδρά μόνιμα στη γραφενική δομή.

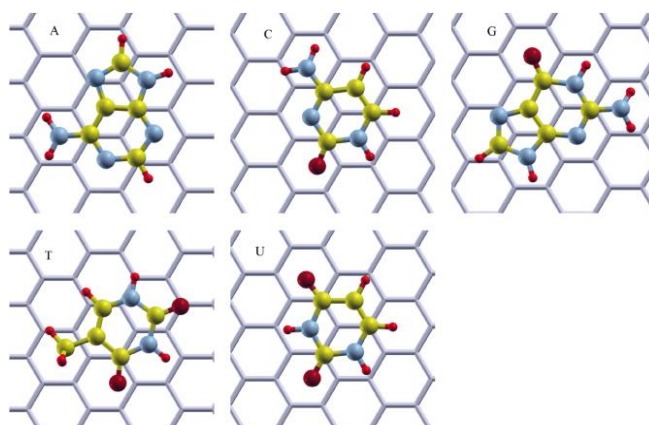
Η διεξοδική θεωρητική μελέτη των αλληλεπιδράσεων του π συζευγμένου συστήματος του γραφένιου με άλλα χημικά δομικά στοιχεία έχει οδηγήσει στην κατηγοριοποίησή τους σε διάφορες ομάδες ανάλογα με το είδος του υποκατάστατη, όπως αλληλεπιδράσεις ανιόντος-π, κατιόντος-π, υδρογόνου-π και π-π αλληλεπιδράσεις. Η τελευταία αυτή κατηγορία αφορά τις ελκτικές δυνάμεις μη ομοιοπολικού χαρακτήρα που αναπτύσσονται μεταξύ αρωματικών δακτυλίων που είναι και οι πιο καίριες στη χημεία του γραφένιου, με σημαντική επιρροή στην ενεργειακή κατάσταση και τη γεωμετρική διαμόρφωση των παραγώγων του.

Αντίστοιχα με την ομοιοπολική, τις βάσεις για τις πειραματικές προσπάθειες και της μη ομοιοπολικής ενεργοποίησης του γραφένιου τις έθεσε η προγενέστερη έρευνα σχετικά με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Γνωστές

λειτουργικές ομάδες που ενώνονται με το γραφενικό πλέγμα μέσω αλληλεπιδράσεων π-π είναι οι ετερο-πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις, όπως παράγωγα του πυρένιου $C_{16}H_{10}$, λόγω του εκτενούς π δικτύου που διαθέτουν και οι δύο αυτές δομές. Αν και δεν έχει μελετηθεί ενδελεχώς από πειραματική σκοπιά, τα παράγωγα της μη ομοιοπολικής ενεργοποίησης του γραφένιου κατέχουν ενεργό ρόλο σε πιθανές εφαρμογές, όπως σε διάφορες ιατρικές συσκευές και μεθόδους απομάκρυνσης οργανικών ρύπων από διαλύματα.



Εικόνες 2.17-2.18: Δομή του πυρένιου και σχηματική αναπαράσταση της μη ομοιοπολικής προσάρτησής του στο γραφενικό πλέγμα

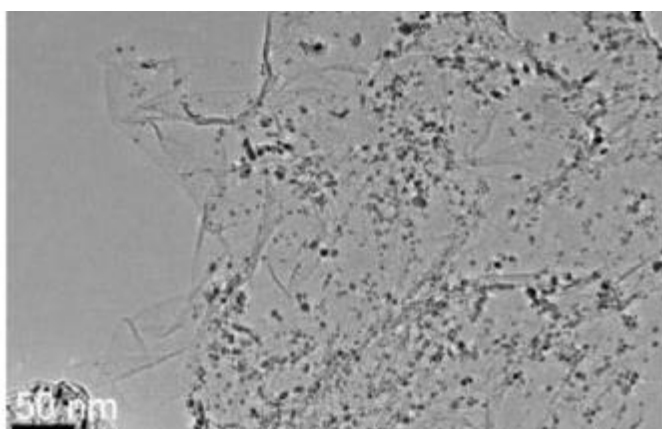


Εικόνα 2.19: Σχηματική αναπαράσταση της μη ομοιοπολικής προσάρτησης των νουκλεοβάσεων (αδενίνη, κυτοσίνη, γουανίνη, θυμίνη και ουρακίλη) στο γραφένιο

2.3.3 Εναπόθεση νανοσωματιδίων

Η διασύνδεση νανοσωματιδίων στη γραφενική δομή, ή καλύτερα η ακινητοποίησή τους εν μέσω του γραφενικού πλέγματος αποτελεί μία ιδιαίτερη κατηγορία ενεργοποίησης άκρως σημαντική για εφαρμογές όπως οι μπαταρίες $Li-ion$ και τα κελιά καυσίμου. Ως αρχικά υλικά της διεργασίας χρησιμοποιούνται πολύ συχνά το GO και το RGO οπότε σε μετέπειτα στάδιο της ενεργοποίησης πραγματοποιείται συνήθως αναγωγή των νεοσυσταθέντων υλικών. Και αυτό το είδος γραφενικής ενεργοποίησης στηρίχθηκε στην αντίστοιχη ερευνητική διαδικασία που είχε προηγηθεί για τους νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι όμως πλέον φαίνεται να έχουν αρκετά μειονεκτήματα σε σχέση με τα γραφενικά υλικά. Η ενεργή τους επιφάνεια είναι περιορισμένη, καθώς είναι διαθέσιμο μόνο το εξωτερικό της τμήμα, σε

αντίθεση με τα παράγωγα γραφένιου των οποίων όλη η ειδική επιφάνεια προσφέρεται για την εναπόθεση νανοσωματιδίων. Η μηχανική αντοχή τους είναι και αυτή μειωμένη, ενώ παρουσιάζουν εκτεταμένες ατέλειες δομής και προσμίξεις λόγω των καταλυτικών οδών σύνθεσής τους. Αν ο αρχικός γραφίτης είναι υψηλής κρυσταλλικότητας και καθαρότητας, τα γραφενικά παράγωγα στερούνται τέτοιων δομικών παραμορφώσεων και αποδεικνύονται πιο κατάλληλα για την προσάρτηση των διαφόρων νανοσωματιδίων. Τα πιο κοινά εξ αυτών που χρησιμοποιούνται ευρέως στην ενεργοποίηση των γραφενικών οξειδωμένων μορφών είναι τα νανοσωματίδια (NPs-NanoParticles) ευγενών μετάλλων, όπως ο χρυσός Au, ο λευκόχρυσος Pt και το παλλάδιο Pd, και τα νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων, όπως το διοξείδιο του κασσίτερου SnO₂ και του τιτανίου TiO₂.



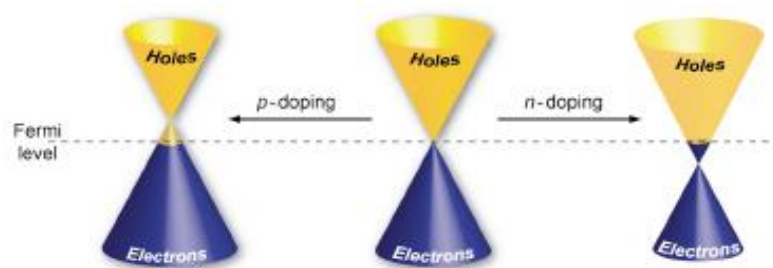
Εικόνα 2.20: TEM απεικόνιση νανοσωματιδίων Pt ακινητοποιημένων σε στρώμα RGO

2.3.4 Εμπλουτισμός (doping)

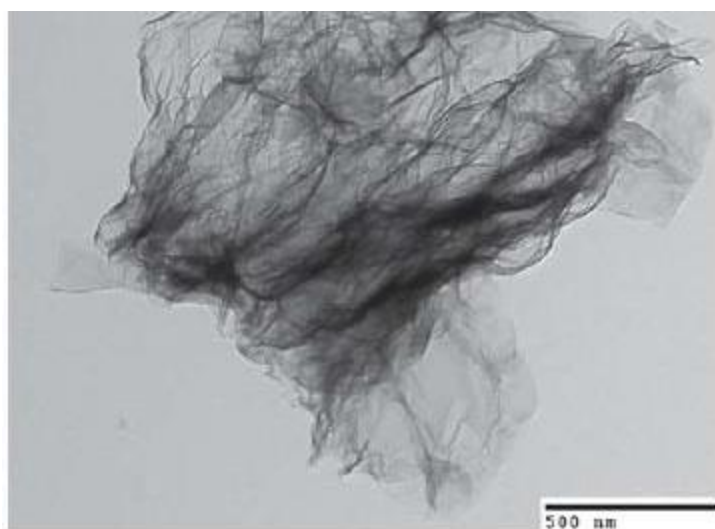
Στην ορολογία της χημείας των ημιαγωγών ο εμπλουτισμός αναφέρεται σε μία διεργασία όπου προσμίξεις ενός υλικού προστίθενται σε ένα ημιαγωγό προς ρύθμιση και έλεγχο των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων. Στο γραφένιο αυτή η πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται μέσω αντικατάστασης των ατόμων άνθρακα του βασικού πλέγματος συνήθως από άτομα αζώτου ή βορίου. Η προσθήκη ελάχιστης ποσότητας αζώτου οδηγεί στο λεγόμενο εμπλουτισμό τύπου n (n-doping) όπου τα τρία μονήρη sp³ ηλεκτρόνια των ατόμων του αζώτου εντάσσονται στο εκτενές π δίκτυο του γραφένιου και προκαλούν περίσσεια ηλεκτρονίων, ενώ τα άτομα βορίου που προσθέτονται ενσωματώνονται στο γραφενικό πλέγμα μέσω της απόσπασης ηλεκτρονίων από αυτό δημιουργώντας έτσι περίσσεια οπών και κατά συνέπεια εμπλουτισμό τύπου p (p-doping). Και σε αυτή την κατηγορία ενεργοποίησης το GO ή το RGO έχουν αποδειχθεί πιο χρήσιμα αρχικά υλικά από το αμιγές γραφένιο.

Το doping του δισδιάστατου αυτού υλικού προσφέρει τη δυνατότητα για έλεγχο των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του και χειρισμό του ενεργειακού του χάσματος ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί στον τομέα της

νανοηλεκτρονικής (nanoelectronics) και σε ηλεκτρονικές συσκευές όπως τα τρανζίστορ.



Εικόνα 2.21: Επίδραση του *doping* στην ενέργεια *Fermi* του γραφένιου



Εικόνα 2.22: TEM απεικόνιση *n-doped* γραφένιου με άζωτο

Οι κατηγορίες ενεργοποίησης που αναφέρθηκαν αποτελούν τη βάση της χημείας του γραφένιου και των παραγώγων του και το εναρκτήριο βήμα προς την τελική εφαρμογή τους σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς, που αναμένεται να ανατρέψει τα ισχύοντα δεδομένα. Στα κεφάλαια που ακολουθούν γίνεται μία σύντομη αναφορά χαρακτηριστικών πειραματικών διεργασιών ενεργοποίησης των γραφενικών υλικών και των πιθανών εφαρμογών τους, για μία γενική επισκόπηση του ερευνητικού πλαισίου αυτού του «θαυματουργού υλικού». Οι διεργασίες παρουσιάζονται κατανοητές με βάση την εκάστοτε μορφή του γραφένιου που χρησιμοποιείται ως αρχική ύλη και το είδος της λειτουργικής ομάδας που εισάγεται στο πλέγμα της.

Κεφάλαιο 3: Ομοιοπολική ενεργοποίηση

3.1 Οξειδίο του γραφένιου και ανηγμένο οξειδίο του γραφένιου

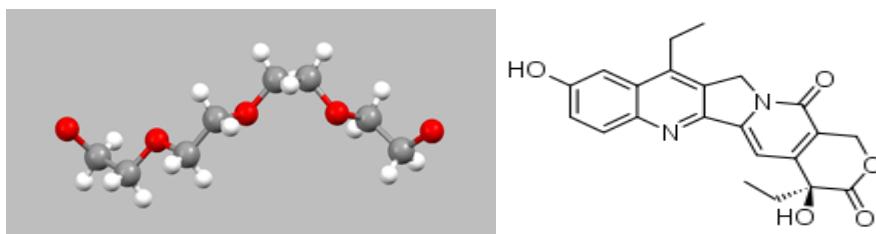
Οι οξειδωμένες γραφενικές μορφές, το GO και το RGO συντομογραφικά, εξετάζονται παράλληλα λόγω της σχετικής ομοιότητας που εμφανίζουν στις ιδιότητες τους. Είναι γραφενικά υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στις πειραματικές διεργασίες της ομοιοπολικής ενεργοποίησης εξαιτίας της έντονης δραστηριότητας που παρουσιάζουν οι οξυγονούχες ομάδες τους ως προς πληθώρα άλλων λειτουργικών ομάδων, οι οποίες εισάγονται στο πλέγμα τους χωρίς να το επιβαρύνουν με επιπρόσθετες ανωμαλίες. Το ενεργοποιημένο GO διατηρεί επίσης πολλές από τις αρχικές του ομάδες, όπως φαίνεται από την ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου Fourier (FTIR-Fourier Transform InfraRed spectroscopy).

3.1.1 Προσθήκη πολυμερών

Η ενσωμάτωση του GO και του RGO σε πολυμερικές δομές που περιέχουν δραστικές ομάδες καταλήγει σε προϊόντα με συνδυασμένες ιδιότητες, ήτοι την αυξημένη διαλυτότητα και τη μορφολογία των πολυμερών με την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη δραστηριότητα των οξειδίων του γραφένιου. Τα γραφενικά παράγωγα αυτής της ομοιοπολικής σύνδεσης διαθέτουν και εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες, αποτέλεσμα της συμβολής των ιδιαίτερων μηχανικών χαρακτηριστικών τόσο της πολυμερικής όσο και της γραφενικής μορφής. Ως επί το πλείστον τα πολυμερή που επιδεικνύουν τάση πρόσδεσης στο GO περιέχουν αμινομάδες ή υδροξύλια, όπως η πολυαιθυνοελογλυκόλη, η πολυλυσίνη, η πολυαλλυλαμίνη και η πολυ-βινυλική αλκοόλη.

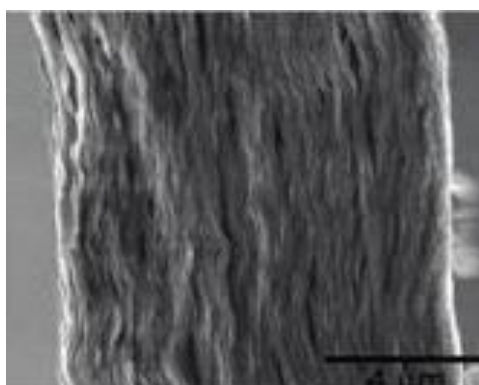
Το GO διαμορφώνεται σε μία νέα γραφενική δομή όταν ενώνεται με πολυμερή πολυαιθυνοελογλυκόλης (PEG) που χαρακτηρίζονται από έντονο υδροφιλικό χαρακτήρα και βιοσυμβατότητα. Αν το τελικό άκρο της αλληλουχίας του PEG είναι αμίνη τότε δημιουργούνται αμιδικοί δεσμοί με τις οξυγονούχες ομάδες του GO προς σύνθεση συνδυασμένων νανοπεταλίων PEG/GO, τα οποία παρουσιάζουν αυξημένη διαλυτότητα όχι μόνο στο νερό αλλά και σε ορισμένα βιολογικά διαλύματα (π.χ. σε κυτταρικό θρεπτικό μέσο). Το υβριδικό αυτό υλικό μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμο στη χορήγηση υδροφοβικών φαρμακευτικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό διότι μερικές από αυτές φαίνεται να συγκρατούνται στην επιφάνειά του μέσω δυνάμεων van der Waals, σχηματίζοντας έτσι ένα σταθερό βιοσυμβατό σύμπλεγμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί μία ένωση ανάλογη της καμπτοθεκίνης (camptothecin), η 7-αιθυλο-10-υδροξυ-καμπτοθεκίνη με μοριακό τύπο $C_{22}H_{20}N_2O_5$ (SN-38), που είναι ευρέως γνωστή για τις αντικαρκινικές της ιδιότητες αλλά και για την περιορισμένη διαλυτότητα σε υδατικά μέσα. Ο Yang και η ομάδα του έχουν εξετάσει επίσης νανόφυλλα

(nanosheets) PEG/GO και την αντικαρκινική τους δράση σε πειραματόζωα, και αναφέρουν επιτυχημένη in vivo απόπειρα φωτοχημικής θεραπείας με ενδοφλέβια χορήγηση.



Εικόνες 3.1-3.2: Δομές του πολυμερούς PEG και της ένωσης SN-38 αντίστοιχα

Οι πολλαπλές αμινομάδες της πολυαλλουλαμίνης (PAA) μπορούν να αντιδράσουν με τα εποξειδία του GO για να συντεθεί ένα νέο γραφενικό υλικό PAA/GO το οποίο, έπειτα από διήθηση του κolloειδούς του αιωρήματος, παίρνει τη μορφή πολύ λεπτής μεμβράνης. Εντούτοις, η προσθήκη του PAA στο GO μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης δεν ενισχύει ιδιαίτερα την μηχανική αντοχή του.



Εικόνα 3.3: SEM απεικόνιση διατομής νανοςύνθετου υλικού PAA/GO

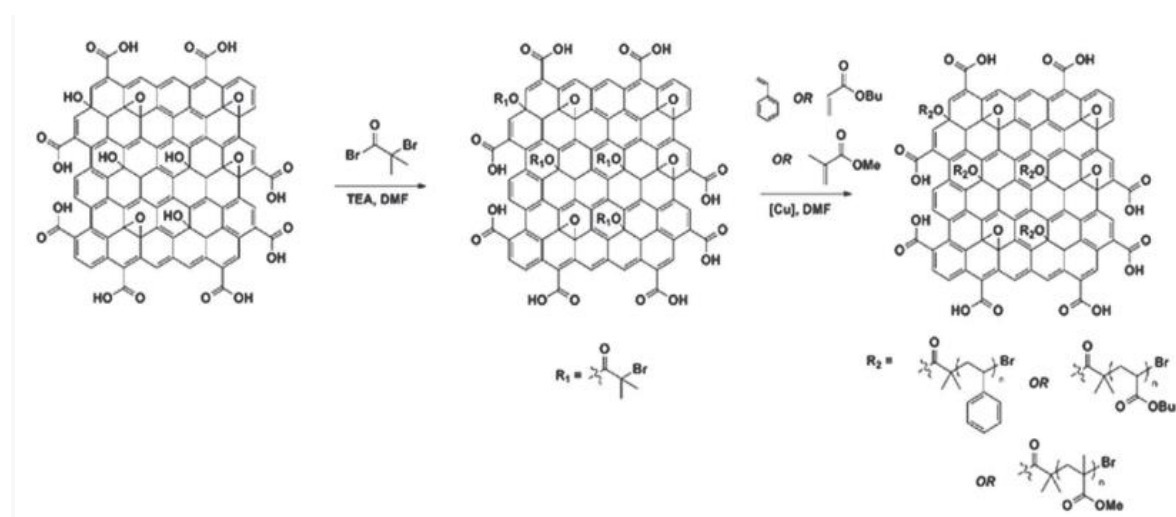
Ένα άλλο βιοσυμβατό πολυμερές με αμινικές ομάδες, η πολυ(L-λυσίνη) (PLL), χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση του RGO μέσω αντίδρασης αμιδίωσης (amidation), με σκοπό τη βελτίωση της διαλυτότητάς του σε βιολογικά διαλύματα αλλά και την κατασκευή βιοαισθητήρα με αυξημένη ικανότητα ανίχνευσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 . Η συσκευή βασίζεται στην ακινητοποίηση της ραφανιδικής υπεροξειδάσης (HRP-HorseRadish Peroxidase), ενζύμου με πρωτεϊνικό τμήμα α-έλικας και συμπάροντα αίμης που ενισχύει το ανιχνευτικό σήμα, πάνω στην επιφάνεια του γραφενικού υλικού. Για την ολοκλήρωση της κατασκευής το νανοςύνθετο αυτό υλικό, PLL/RGO/HRP, τοποθετείται σε ηλεκτρόδιο Au.

Η πολυ-βινυλική αλκοόλη (PVA) από την άλλη δεν περιλαμβάνει αμινομάδες αλλά υδροξύλια που αντιδρούν με τις καρβοξυλικές ομάδες του GO προς σχηματισμό εστερικών δεσμών. Η σύνθεση του PVA/GO δύναται να πραγματοποιηθεί είτε άμεσα είτε σε στάδια, με ενδιάμεση δημιουργία πιο

δραστικών ουσιών, όπως τα ακυλοχλωρίδια. Η ενσωμάτωση του PVA σε νανοπετάλια GO επιτρέπει στην καινοφανή γραφενική δομή να διαλύεται στο διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) και στο θερμό νερό, ενώ με την αναγωγή της μέσω υδραζίνης διαμορφώνεται το νανοςύνθετο PVA/RGO.

Το GO μπορεί επίσης να ενεργοποιηθεί με πολυαιθυλένιο (PE) μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης των πολυμερικών αλυσίδων του PE πάνω στην επιφάνεια του, καταλήγοντας σε ένα νέο υλικό με αυξημένη τιμή θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και με δυνατότητα σχηματισμού σταθερού διαλύματος με τολουόλιο. Όπως αναφέρει ο Lin και οι συνεργάτες του, η πειραματική μέθοδος που ανέπτυξαν για την παραγωγή PE/GO παρουσιάζει υψηλή απόδοση.

Όπως αναφέρει η ομάδα του Zheng, η ομοιοπολική ενεργοποίηση του GO είναι εφικτή και μέσω του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP-Atomic Transfer Radical Polymerization), όπου η πολυμερική δομή διαμορφώνεται άμεσα πάνω στην οξειδωμένη γραφενική επιφάνεια δίχως να την επηρεάζει περαιτέρω. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από ταχύτατη διαδικασία εκκίνησης και επίτευξη δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στα αδρανή και αναπτυσσόμενα ριζικά ενδιάμεσα. Το πρώτο της στάδιο αφορά την ομοιοπολική προσάρτηση του εκκινητή στο GO, ενώ ο ATRP του εκάστοτε μονομερούς προς σχηματισμό του τελικού προϊόντος, το οποίο εμφανίζει βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, αποτελεί το δεύτερο στάδιο. Χαρακτηριστικό δείγμα ένωσης που ενεργεί ως μονομερές είναι το στυρένιο ή βινυλοβενζόλιο C_8H_8 , ενώ βρωμίδιο $C_4H_6Br_2O$ (2-Bromo-2-methylpropionyl bromide) μπορεί να λειτουργήσει ως εκκινητής.

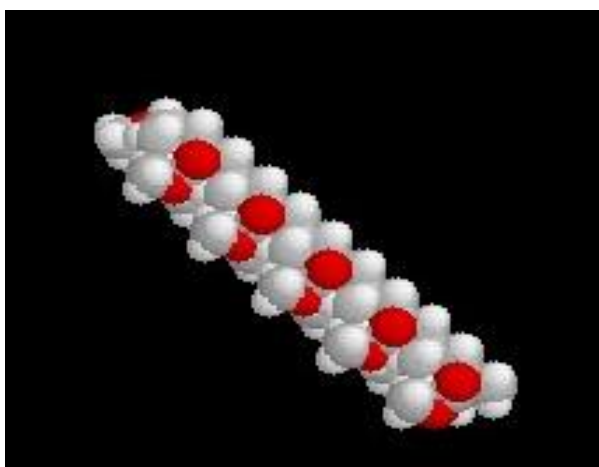


Εικόνα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση ενεργοποίησης του GO μέσω ATRP

Ο ATRP χρησιμοποιείται και για την προσκόλληση πολυστυρενικών αλυσίδων σε νανοπετάλια RGO, με τον εκκινητή του πολυμερισμού να ενώνεται με τη γραφενική δομή μέσω διαζωνικής προσθήκης. Με προσθήκη ελάχιστης

ποσότητας γραφενικού παραγώγου της τάξεως του 1% κ.β., τα νεοσυσταθέντα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν αυξημένες μηχανικές ιδιότητες, όπως τη βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό και την αύξηση κατά 57% στο μέτρο του Young και κατά 15°C στην τιμή θερμοκρασίας της υαλώδους μετάπτωσης. Όπως αναφέρει ο Sun και η ομάδα του, το πολυμερές PS μπορεί να ενσωματωθεί σε νανοπετάλια GO σε θερμοκρασία δωματίου προς σύνθεση νέου υλικού με ικανοποιητική διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες.

Το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA), το γνωστό σε όλους διαφανές θερμοπλαστικό plexiglass, δίνει τη δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών νανοσύνθετων υλικών όταν αντιδρά με το GO ανάλογα με την αναλογία PMMA:GO που εφαρμόζεται κάθε φορά, τα οποία επιδεικνύουν αυξημένη ικανότητα διάλυσης σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Η ενεργοποίηση νανοπεταλίων GO με PMMA πραγματοποιείται και έμμεσα, μέσω αρχικού σταδίου κατεργασίας με την ODA που ενισχύει τη δραστηριότητα του GO και ακολουθείται από στάδιο αντίδρασης με χλωρίδιο του μεθακρυλικού οξέος C_4H_5ClO προς ενσωμάτωση των ενεργών ομάδων $-C=C-$ στη γραφενική δομή και σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων. Για την ολοκλήρωση της ενεργοποίησης και σχηματισμό του νανοσύνθετου υλικού απαιτείται in situ πολυμερισμός με μονομερές PMMA. Νανοσύνθετα PMMA/GO υλικά με υψηλότερη τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά περίπου 30°C δύναται να συντεθούν χρησιμοποιώντας μόνο 0,5% κ.β. νανοπετάλια GO, σύμφωνα με τον Ramanathan και τους συνεργάτες του. Για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του PMMA χρησιμοποιήθηκαν από την ομάδα του Das και γραφενικά νανοπετάλια ενεργοποιημένα μέσω αμιδικών στοιχείων, καταλήγοντας σε νέα υλικά με 10% αύξηση στην αντοχή και 70% αύξηση στην ελαστικότητα, προσθέτοντας και πάλι ελάχιστη ποσότητα νανοπεταλίων (0,6 κ.β.).



Εικόνα 3.5: Δομή PMMA, όπου τα άσπρα και τα κόκκινα άτομα αντιπροσωπεύουν τα άτομα άνθρακα και οξυγόνου αντίστοιχα

Άλλη πολυμερική μέθοδος ενεργοποίησης της οξειδωμένης γραφενικής δομής περιλαμβάνει τη χρήση του πολυ(N-βινυλοκαρβαζόλιου) (PVK), κατά την οποία το GO ενεργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων ενώ το PVK συμπεριφέρεται ως δότης. Ο Pham και η ομάδα του αναφέρει επίσης την ενσωμάτωση πολυγλυκερόλης στην επιφάνεια του GO.

Όσον αφορά την ενεργοποίηση του RGO, ένα πολυμερικό μόριο με συντομογραφικό τύπο MA-POA2000 μπορεί να συνδεθεί με αυτό το γραφενικό παράγωγο μέσω δύο διαφορετικών χημικών οδών. Η πρώτη αναφέρεται στην προσθήκη ελευθέρων ριζών, οι οποίες προσβάλλουν τα sp^2 άτομα άνθρακα της οξειδωμένης επιφάνειας, και χρησιμοποιεί ως εκκινητή το υπεροξείδιο του βενζολίου $C_{14}H_{10}O_4$. Η συμπύκνωση των εναπομεινώνων εποξειδίων του RGO από τις ελεύθερες αμινομάδες του MA-POA2000 αποτελεί τη δεύτερη πορεία ενεργοποίησης, της οποίας το τελικό νανοσύνθετο προϊόν, D-graphene/MA-POA2000, επιδεικνύει αυξημένη θερμική σταθερότητα έως και τους $800^\circ C$. Αντίθετα το F-graphene/MA-POA2000, προϊόν της προσθήκης ελευθέρων ριζών, παρουσιάζει συνεχής οξείδωση από τους $400^\circ C$, όπου απομακρύνονται τα οργανικά πρόσθετα, και πάνω.

Το υπεροξείδιο του βενζολίου λειτουργεί και ως εκκινητής για in situ πολυμερισμό ελευθέρων ριζών του συμπολυμερούς PS-PAM (πολυστυρένιο-πολυακρυλαμίδιο) που ενσωματώνεται στο RGO, προς δημιουργία νανοσύνθετου υλικού με αμφιφιλικές ιδιότητες. Τα νανοπετάλια RGO σχηματίζονται με αναγωγή GO μέσω βοροϋδριδίου του νατρίου $NaBH_4$, και το καινοφανές γραφενικό υλικό PS-PAM/RGO είναι διαλυτό τόσο σε υδατικά διαλύματα, λόγω της παρουσίας του υδροφιλικού PAM, όσο και στο ξυλόλιο C_8H_{10} , εξαιτίας του λιποφιλικής φύσης του PS. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα ρύθμισης της ισορροπίας μεταξύ υδροφιλικού και υδροφοβικού χαρακτήρα μέσω ελέγχου της αναλογίας PS:PAM.

3.1.2 Προσθήκη χρωμοφόρων ομάδων

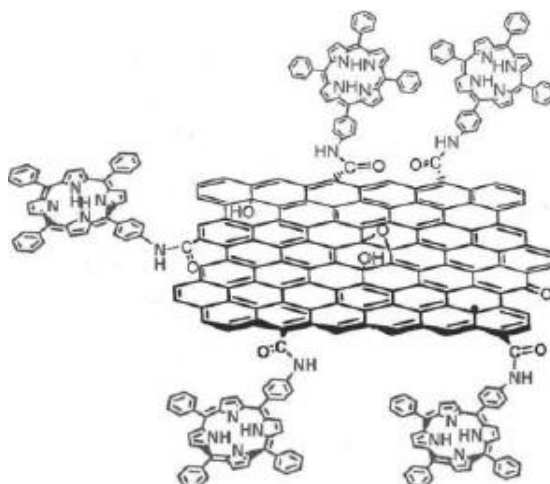
Οι χρωμοφόρες αποτελούν ξεχωριστή ενότητα λόγω των ιδιαίτερων γνωρισμάτων τους. Υπεύθυνες για το χρωματισμό των οργανικών ενώσεων εξαιτίας της ικανότητάς τους να απορροφούν επιλεκτικά την ακτινοβολία, εμφανίζουν έντονη χημική συγγένεια με την οξειδωμένη γραφενική επιφάνεια, η οποία σχετίζεται με την πληθώρα π απεντοπισμένων ηλεκτρονίων που διαθέτουν. Η ομοιοπολική ενεργοποίηση του GO με ενώσεις συνδεδεμένες με αυτές τις ομάδες οδηγεί στη σύνθεση νέων υλικών με βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες, ιδιαίτερα χρήσιμων στον τομέα των ηλεκτρονικών και οπτικών εφαρμογών, όπως στην κατασκευή διάφανων ηλεκτροδίων.



Εικόνα 3.6: Δομή 11-cis ρετιναλδεύδης, χρωμοφόρου ομάδας που βρίσκεται στον αμφιβληστροειδή μας και βοηθά στην αντίληψη των χρωμάτων

Χαρακτηριστικές ουσίες που φέρουν χρωμοφορικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται για αυτού του είδους την ενεργοποίηση αποτελούν οι πορφυρίνες. Ορισμένα πολυμερή με χρωμοφόρο χαρακτήρα, όπως τα πολυθειοφαίνια, εξετάζονται επίσης σε αυτό το υποκεφάλαιο, λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων τους.

Πορφυρίνες που έχουν υποστεί επεξεργασία με αμινικές ομάδες μπορούν να προσαρτηθούν στην επιφάνεια του GO μέσω αμιδικών δεσμών που σχηματίζονται με τα καρβοξύλια του. Το ενεργοποιημένο GO προβάλλει αυξημένη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες αλλά και βελτίωση στα οπτικά του γνωρίσματα. Για παράδειγμα, η έντονη παρουσία μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων (αλληλεπίδραση με ακτινοβολίας υψηλής έντασης) στο νέα νανοσύνθετη δομή αποδίδεται στη φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων από την ομάδα της πορφυρίνης στο GO.



Εικόνα 3.7: Δομή του ενεργοποιημένου GO με πορφυρίνη αμινομάδων

Τα πολυθειοφαίνια αποτελούν πολυμερή ευρέως γνωστά για το εκτεταμένο δίκτυο ηλεκτρονίων που βρίσκεται απεντοπισμένο κατά μήκος της αλυσίδας τους και για την εφαρμογή τους στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών, που στηρίζεται στην αυξημένη κινητικότητα φορτίου. Μία συγγενική μορφή τους, τα ολιγοθειοφαίνια που περιλαμβάνουν αμινομάδα στο άκρο τους, συνδέεται μέσω ισχυρών αμιδικών δεσμών με τις καρβοξυλικές ομάδες

νανοπεταλίων GO. Η ανάλυση της νέας γραφενικής δομής που προκύπτει μέσω φασματοσκοπίας FTIR αφενός επιβεβαιώνει την αποδόμηση των καρβοξυλίων και το σχηματισμό των αμιδικών δεσμών, αφετέρου καταδεικνύει την ύπαρξη υδροξυλικών ομάδων, η οποία σημαίνει ότι το GO διατηρεί τον όξινο χαρακτήρα του και μετά την ομοιοπολική ενεργοποίησή του.

Το GO μπορεί να αντιδράσει και να ενωθεί ακόμα και με φωτοευαίσθητα ολιγοθειοφαίνια που ολοκληρώνουν την αλληλουχία τους με σιλάνιο ή τετραϋδροπυρίτιο SiH_4 προς παραγωγή νέων οξειδωμένων γραφενικών δομών με ικανότητα διάλυσης στο νερό αλλά και σε ορισμένους μη πολικούς διαλύτες. Η ενεργοποίηση αυτή ολοκληρώνεται σε μερικά λεπτά με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας.

Το regioregular, ήτοι αποτελούμενο αποκλειστικά από ισομερή μονομερή, πολυ(3-εξυλοθειφαίνιο) (P3HT), που περιλαμβάνει ομάδες υδροξυμεθυλίου ($-\text{CH}_2\text{OH}$) στα δύο άκρα του και περίσσεια υδροξυλίων στη δομή του, είναι και αυτό μία χρωμοφόρα πολυμερική μορφή που προσκολλάται στην επιφάνεια νανοπεταλίων GO. Η ομοιοπολική σύνδεση γίνεται μέσω εστερικών δεσμών μεταξύ των υδροξυμεθυλικών ομάδων του P3HT και των καρβοξυλίων της οξειδωμένης γραφενικής μορφής. Το υβριδικό αυτό υλικό προβάλλει αυξημένη διαλυτότητα σε γνωστούς οργανικούς διαλύτες, διευκολύνοντας έτσι σε μεγάλο βαθμό το χειρισμό του. Η ομάδα του Yu αναφέρει επίσης ότι η φωτοβολταϊκή συσκευή που κατόρθωσε να κατασκευάσει συνδυάζοντας το P3HT/GO με σφαιρικό φουλερένιο (C_{60}) παρουσιάζει κατά 200% βελτιωμένη αποτελεσματικότητα στην μετατροπή ενέργειας σε σχέση με την προϋπάρχουσα, η οποία αποτελούταν από απλό P3HT και C_{60} .



Εικόνα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας ενεργοποίησης του GO με P3HT

3.1.3 Προσθήκη άλλων λειτουργικών ομάδων

Η ενεργοποίηση των οξειδωμένων γραφενικών παραγώγων είναι εφικτή και μέσω πρόσδεσης διαφόρων άλλων οργανικών μορίων που δεν υπάγονται στις προηγούμενες κατηγορίες. Ο τύπος δεσμού που κυριαρχεί σε αυτές τις πειραματικές οδούς σύνθεσης δομών γραφένιου είναι ο αμιδικός.

Νανοπετάλια GO μπορούν να ενεργοποιηθούν μέσω 1-αμινοβουτανίου (βουτυλαμίνη) $C_4H_{11}N$ το οποίο ενισχύει την ικανότητα διάλυσής τους σε οργανικούς και πολυμερικούς διαλύτες και διευκολύνει έτσι την πρακτική εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά κελιά, ως υλικά για την κατασκευή διάφανων αγώγιμων ηλεκτροδίων. Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο διαμορφώνεται από την εναπόθεση λεπτού υμενίου, αποτελούμενου από πολυ(3,4-αιθυλενο-διοξυθειφαίνιο), πολυστυρενο-σουλφονικό οξύ και GO, πάνω σε ηλεκτρόδιο οξειδίου ινδίου-κασσίτερου (ITO). Η παρουσία του ενεργοποιημένου GO προκαλεί αύξηση στην απόδοση της μετατροπής ενέργειας κατά 0,75%, ενώ η προσθήκη του απλού GO είχε επιφέρει μόνο 0,38%.

Ομοιοπολική ενεργοποίηση του GO πραγματοποιείται και μέσω ισοκυανικού φαινυλίου C_7H_5NO (PhNCO), το οποίο προσδένεται στα εποξείδια της γραφενικής επιφάνειας με τη δημιουργία εστερικών δεσμών. Τα ενεργοποιημένα νανοπετάλια GO, εκτός από τη βελτιωμένη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, μπορούν εύκολα να προσαρτηθούν σε PS και σε συμπολυμερή στυρενίου για τη μετέπειτα χρήση τους σε φωτοβολταϊκές συσκευές. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται από αναγωγή του τελικού νανοςύνθετου υλικού για επαναφορά της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το PhNCO/GO, αφού αρχικά διαλυθεί σε 1,2-διχλωροβενζένιο (o-DCB) και μετά σε P3HT, αλληλεπιδρά έντονα με το πολυθειοφαίνιο μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων, και ο Liu και οι συνεργάτες του το χρησιμοποίησαν στην κατασκευή φωτοβολταϊκού κελιού ως ενεργό στρώμα με αποτέλεσμα την αύξηση στη μετατροπή ενέργειας κατά 1,1%.

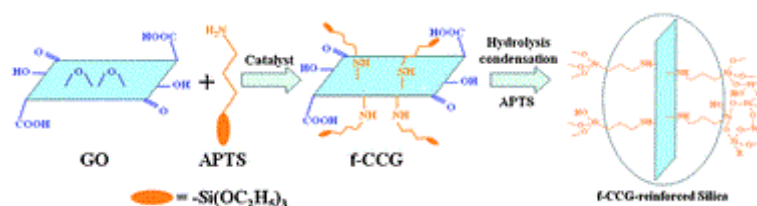
Αζωτούχες αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις παράγωγες του ιμιδαζολίου χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση της επιφάνειας τόσο του GO όσο και του RGO, μέσω και πάλι αμιδικών δεσμών. Όπως αναφέρει η ομάδα του Καρούση, το 1-(3-αμινοπροπυλο)-ιμιδαζόλιο ενώνεται με τις καρβοξυλικές ομάδες του GO και με περαιτέρω διεργασία ο ετεροκυκλικός δακτύλιος αναμορφώνεται στο ιοντικό του ανάλογο. Έτσι δίνεται η δυνατότητα υποκατάστασης του αντισταθμιστικού ιόντος από διάφορα άλλα ιόντα προς παραγωγή νέων γραφενικών μορφών και κατά συνέπεια ελέγχου της ικανότητας διάλυσής τους σε υδατικά ή οργανικά μέσα, ανάλογα με το είδος του ιόντος. Ιμιδαζολικές ενώσεις ενσωματώνονται και στη δομή του RGO μέσω των εποξειδίων του και το νέο παράγωγο παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα στο νερό, στο DMF αλλά και στο διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το GO δύναται να ενεργοποιηθεί με την ODA μέσω αμιδικών δεσμών με τις καρβοξυλικές ομάδες του για βελτίωση της ικανότητας διάλυσής του σε THF, τετραχλωράνθρακα CCl_4 και 1,2-διχλωροαιθάνιο. Βελτίωση της διαλυτότητας του GO σε υδατικά μέσα

επιτυγχάνεται και μέσω ενσωμάτωσης χημικών ομάδων όπως οι ενώσεις της αλλουλαμίνης και της φαινυλενοδιαμίνης.

Η επιφάνεια του GO προσφέρεται για την ακινητοποίηση διαφόρων ενζύμων με σκοπό την κατασκευή βιοαισθητήρων. Ένα χαρακτηριστικό δείγμα τέτοιου ενζύμου αποτελεί η οξειδάση της γλυκόζης (COx), που σχηματίζει αμιδικούς δεσμούς με τις οξυγονούχες ομάδες νανοπεταλίων του GO και εγκλωβίζεται πάνω στη γραφενική τους δομή, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό νανოსύνθετου υλικού. Συσκευές ανίχνευσης γλυκόζης βασισμένες σε αυτό φαίνεται να διαθέτουν βιοσυμβατότητα, υψηλή ευαισθησία και επαναληψιμότητα μετρήσεων, ενώ δίνουν γραμμική απόκριση για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων.

Οι εποξειδικές ομάδες της οξειδωμένης γραφενικής επιφάνειας συνδέονται ομοιοπολικά με 3-αμινοπροπυλο-τριαθοξυσιλάνιο (ATPS) προς σχηματισμό νέας γραφενικής δομής με πυρίτιο, διαλυτού στο νερό, στην αιθανόλη και στο DMSO. Το Si/GO ενσωματώνεται στη συνέχεια σε μήτρα μονολιθικού πυριτίου μέσω υδρολυτικής συμπύκνωσης για βελτίωση των μηχανικών της ιδιοτήτων, όπως αύξηση της αντοχής σε θλίψη κατά 20%.



Εικόνα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση ενεργοποίησης GO μέσω ATPS

Έχοντας ως οδηγό τα αντίστοιχα πειράματα με τους νανοσωλήνες άνθρακα, ο Zhang και οι συνεργάτες του κατόρθωσαν να συνθέσουν καινοφανές υλικό με εξαιρετικά ηλεκτρονικά και οπτικά χαρακτηριστικά, αποτελούμενο από GO και φουλερένιο C₆₀. Αρχικά η δομή του φουλερένιου τροποποιήθηκε με πυρρολιδικό δακτύλιο και στη συνέχεια προσαρτήθηκε ομοιοπολικά στην επιφάνεια του GO μέσω αμιδικών δεσμών με τα καρβοξύλιά του.

Μία διεργασία που ανήκει στον τομέα της πράσινης χημείας και που αναπτύχθηκε από τον Aninash και την ομάδα του, αφορά την ενσωμάτωση του φερροκενίου (C₅H₅)₂Fe στην επιφάνεια του GO σε κανονικές θερμοκρασιακές συνθήκες και οδηγεί στη σύνθεση νανοςύνθετου υλικού με νέα μαγνητικά γνωρίσματα.



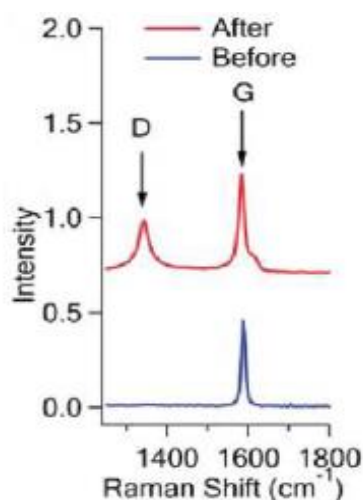
Εικόνα 3.10: Δομή φερροκενίου

3.2 Αμιγές γραφένιο

Παρά τις δυσκολίες στο χειρισμό του και τη χημική του αδράνεια, το αμιγές γραφένιο αποτελεί αρχικό υλικό σε διάφορες διεργασίες ενεργοποίησης. Η συλλογική πειραματική εμπειρία από τα φουλερένια και τους νανοσωλήνες άνθρακα έχει υποδείξει τις ελεύθερες ρίζες και τα διενόφιλα ως οργανικά στοιχεία που συνδέονται έντονα και ομοιοπολικά στη γραφενική δομή προσβάλλοντας τους sp^2 δεσμούς της.

3.2.1 Προσθήκη ελευθέρων ριζών

Η ενεργοποίηση του γραφένιου μέσω αυτών των οργανικών ενδιάμεσων απαιτεί αρχικά το σχηματισμό τους, ο οποίος πραγματοποιείται κάτω από ειδικές συνθήκες. Για παράδειγμα, οι φαινυλομάδες μπορούν να προσαρτηθούν στο επίπεδο πλέγμα γραφένιου μέσω φωτοχημικής διέγερσης. Η πειραματική μέθοδος περιλαμβάνει την εμβάπτιση γραφένιου (που απομονώθηκε από μηχανική αποφλοίωση) τοποθετημένου σε υπόστρωμα πυριτίου μέσα σε διάλυμα υπεροξειδίου του βενζολίου και τολουολίου C_7H_8 και ακολουθείται από τη στόχευση των γραφενικών στρωμάτων με laser ιόντων αργού (Ar-ion laser beam). Ο Liu και η ομάδα του εικάζουν ότι αρχικά το υπεροξείδιο του βενζολίου ροφάται φυσικά στη γραφενική επιφάνεια και έπειτα το δραστικό του ανιόν του αποδομείται προς σύνθεση των φαινυλομάδων. Η ομοιοπολική τους σύνδεση στο δισδιάστατο πλέγμα γίνεται αντιληπτή από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής D κορυφής στο φάσμα Raman που ως γνωστόν αντιπροσωπεύει τη διαμόρφωση του sp^3 υβριδισμού. Όταν η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα σε γραφένιο εφαρμοσμένο σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET-Field Effect Transistor) παρατηρείται η αναμενόμενη πτώση στην τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εξαιτίας της διαταραχής του π δικτύου.



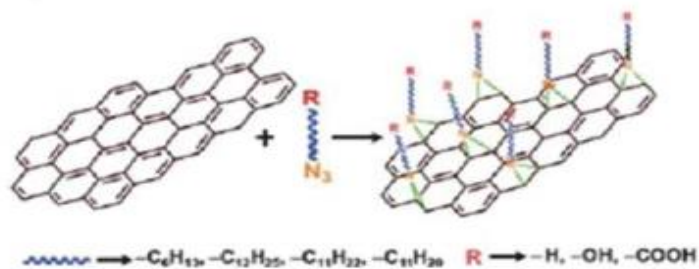
Εικόνα 3.11: Φάσμα Raman αμιγούς και ενεργοποιημένου γραφένιου μέσω φαινυλομάδων

Η θέρμανση διαζωνικών αλάτων οδηγεί και αυτή στην παραγωγή πολύ δραστικών ελευθέρων ριζών και χρησιμοποιήθηκε από τον Tour και την ομάδα του για την ενσωμάτωση νιτροβενζολίων σε γραφένιο που είχε συντεθεί μέσω της χημικής τομής νανοσωλήνων άνθρακα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μείωση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα δείχνει να εξαρτάται το χρόνο αντίδρασης και κατά συνέπεια μπορεί να ρυθμιστεί. Ελεγχόμενο παρουσιάζεται και το ενεργειακό χάσμα ζωνών που δημιουργείται λόγω της παρουσίας των νιτροβενζολικών ομάδων. Η εξέταση της νέας γραφενικής δομής μέσω φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων Χ (XPS-X-ray Photoelectron Spectroscopy) επιβεβαιώνει τη δημιουργία ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών.

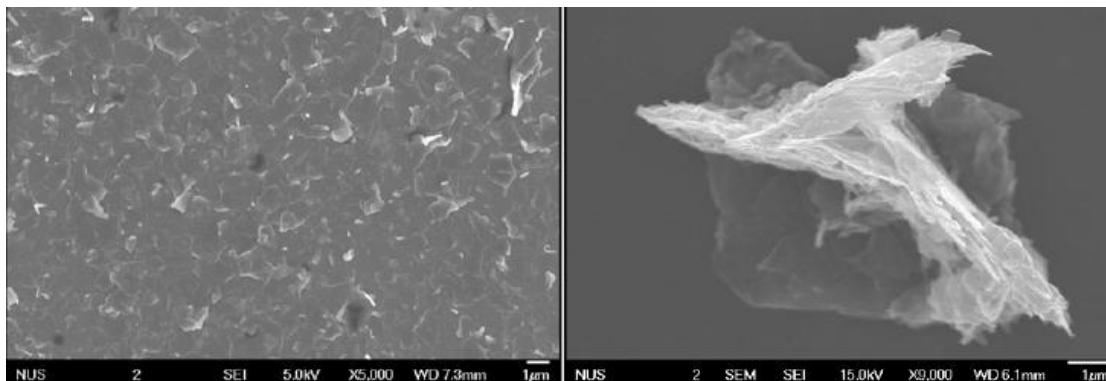
3.2.2 Προσθήκη διενοφιλών

Τα διενοφιλα, ήτοι υποκατεστημένα αλκένια που συμμετέχουν σε αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης, μπορούν και αυτά να επέμβουν στο γραφενικό δίκτυο και να προσδεθούν σε αυτό με τη διάρρηξη των sp^2 δεσμών. Όπως αναφέρει ο Γεωργακίλας και οι συνεργάτες του, η ενεργοποίηση με διπολικά αζωτούχα δραστικά ενδιάμεσα (azomethine ylides), που είναι αρκετά διαδεδομένη στη χημεία των φουλερένιων και των νανοσωλήνων άνθρακα, πραγματοποιείται μέσω 1,3 διπολικής κυκλοπροσθήκης κατά την οποία πυρρολιδικοί δακτύλιοι που φέρουν δι-υδροξυ-φαινυλομάδες ενώνονται στην επίπεδη δομή γραφενικών φύλλων. Η εν λόγω azomethine ylide συντέθηκε από την πρωτοκατεχική αλδεΐδη ή 3,4 δι-υδροξυ-βενζυλαλδεΐδη $C_7H_6O_3$ και το αμινοξύ σαρκοζίνη $C_3H_7NO_2$ και η επίδρασή της ενίσχυσε τη διαλυτότητα του γραφένιου στην αιθανόλη και στο DMF. Η πειραματική αυτή οδός ομοιοπολικής ενεργοποίησης, που είναι άκρως αποτελεσματική όπως δείχνει και το φάσμα Raman, μπορεί να οδηγήσει σε ποικιλία τελικών γραφενικών προϊόντων καθώς δίνει τη δυνατότητα χρήσης διαφόρων αλδεϊδών και υποκατεστημένων α-αμινοξέων ως αρχικών ενώσεων.

Τα νιτρένια ($R-N:$), δραστικά ενδιάμεσα ανάλογα των καρβενίων, παράγονται από αζιδικές χημικές ενώσεις (RN_3) και αντιδρούν με τη δισδιάστατη γραφενική επιφάνεια καταλήγοντας σε διάφορες παράγωγες μορφές της. Τέτοιου είδους ενεργοποίηση εφάρμοσε η ομάδα του Liu, μέσω θερμικής και φωτοχημικής κατεργασίας παρα-υποκατεστημένων υπερφθοροφαινυλαζιδίων (PFPA-PerFluoroPhenylAzides), για να προσαρτήσσει πληθώρα οργανικών δραστικών ομάδων στο γραφένιο. Η ενσωμάτωση νιτρενίων πραγματοποιείται και μέσω ουσίας παραγωγού του αμινοξέος φαινυλαλανίνη $C_9H_{11}NO_2$ (Boc-protected azidophenylalanine) σε διάλυμα ο-DCB, με την τελική γραφενική δομή να περιλαμβάνει μία φαινυλική ομάδα ανά 13 άτομα άνθρακα. Αλκυλικά αζίδια δύναται επίσης να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να συνδεθεί το αμιγές γραφένιο με αλκυλικά νιτρένια προς αύξηση της διαλυτότητάς του σε οργανικούς διαλύτες όπως το τολουόλιο και η ακετόνη.

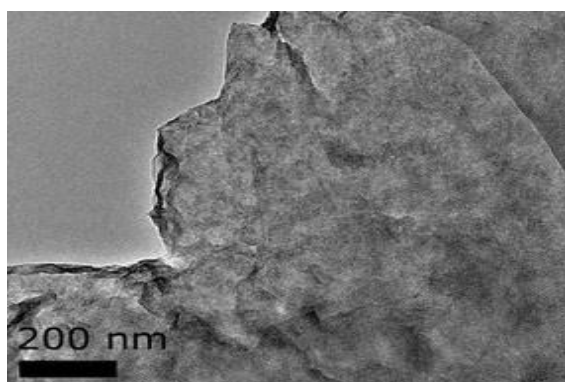


Εικόνα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης αλκυλικών νιτρενίων με γραφένιο



Εικόνες 3.13-3.14: SEM απεικόνιση ενεργοποιημένων γραφενικών φύλλων με δωδεκυλαζίδιο (*dodecylazide*) και εξυλαζίδιο (*hexylazide*) αντίστοιχα

Μία εύχρηστη μέθοδος ενεργοποίησης αποτελεί και η κυκλοπροσθήκη νιτρενίων, η οποία αναπτύχθηκε από τους He και Gao και επιτρέπει τη συνένωση του γραφένιου με διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες αλλά και πολυμερή, και με δυνατότητα περαιτέρω τροποποίησης των γραφενικών προϊόντων μέσω πολυμερισμού επιφάνειας (*surface-initiated polymerization*) και άλλων χημικών κατεργασιών.



Εικόνα 3.15: TEM απεικόνιση ενεργοποιημένου RGO μέσω αζωβενζολικών παραγώγων (AZO)

Κεφάλαιο 4: Μη ομοιοπολική ενεργοποίηση

Καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες των καινοφανών υλικών που προκύπτουν από τη μη ομοιοπολική ενεργοποίηση παίζουν κυρίως οι χημικές ομάδες που ενσωματώνονται στη γραφενική δομή και επομένως η κατηγοριοποίηση του κεφαλαίου βασίστηκε σε αυτές.

4.1 Αλληλεπίδραση με ετερο-πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις

Οι ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις και δη οι πυρενικές, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αλληλεπιδρούν έντονα με το γραφενικό πλέγμα διαμορφώνοντας μία ισχυρή μη ομοιοπολική διασύνδεση που πολλοί ερευνητές εκμεταλλεύονται ώστε να βελτιώσουν τα τυπικά γνωρίσματα του δισδιάστατου υλικού.

Για παράδειγμα, ο Χu και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν πυρενοβουτανικό (πυρενοβουτυρικό) οξύ $C_{20}H_{16}O_2$ (PB-1-PyreneButyrate) για την ενεργοποίηση του GO παρουσία βάσης και με αναγωγή μέσω υδραζίνης συνέθεσαν υδατικό διάλυμα γραφενικών νανοπεταλιών, όπου η συζυγής βάση του οξέος PB^- λειτουργεί ως σταθεροποιητική ουσία. Σημαντική ιδιότητα του τελικού προϊόντος αποτελεί η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, η οποία έχει τιμή 7 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του αρχικού GO.

Εστέρας πυρενοβουτανικού οξέος μοριακού τύπου $C_{24}H_{19}NO_4$ (PBSA-1-PyreneBoutanoic Acid Succidymidyl ester) δύναται να ενσωματωθεί σε γραφενικό υμένιο προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητά του στη μετατροπή ενέργειας κατά 1,7% και χωρίς να επηρεαστούν ιδιαίτερα οι επιθυμητές οπτικές ιδιότητές του. Έτσι ενισχύεται η προσπάθεια για να αποτελέσει το γραφένιο, που είναι πιο εύκαμπτο και πιο φθηνό υλικό από το ΙΤΟ, ανταγωνιστικό υλικό στην κατασκευή ηλεκτροδίων.

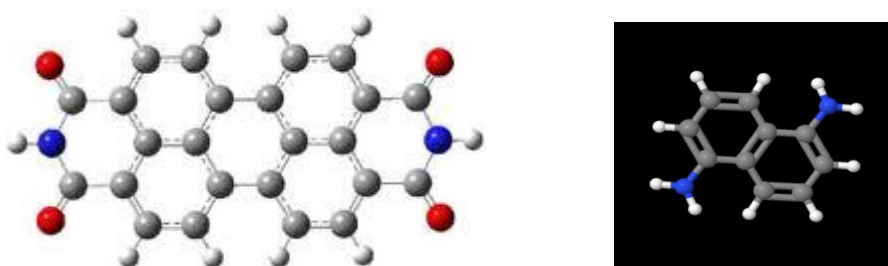
Γραφενικά υμένια μπορούν να ενεργοποιηθούν και μέσω του 1-πυρενοκαρβοξυλικού οξέος $C_{17}H_{10}O_2$ (PCA-1-PyreneCarboxylic Acid) επιστρωμένου σε μεμβράνη από πολυδιμεθυλο-σιλοξάνη (PDMS-PolyDiMethylSiloxane), καταλήγοντας σε υβριδικό υλικό με ενισχυμένες ιδιότητες, οπτικές και ανίχνευσης μορίων, που συγχρόνως διατηρούν την ηλεκτρική του αγωγιμότητα λόγω του μη ομοιοπολικού χαρακτήρα της ενεργοποίησης. Για παράδειγμα η ηλεκτρική αντίσταση του νεοσυσταθέντος γραφενικού παραγώγου παρουσιάζει ευαισθησία σε μεταβολές ατμοσφαιρικής πίεσης, στη φωταψία ορατής ακτινοβολίας αλλά και στην παρουσία διαφόρων μοριακών ομάδων.

Παράγωγη ουσία κυτταρίνης που περιέχει πυρενικές ομάδες (HPC-Py-HydroxyPropyl Cellulose with Pyrene), όπως και άλλες ουσίες (SCMC-Sodium CarboxyMethyl Cellulose, SLS-Sodium LignoSulfonate), χρησιμοποιήθηκε από

την ομάδα του Yang για διεργασία αναγωγής αποφλοιωμένου GO με αποτέλεσμα το σχηματισμό σταθερών υδατικών αιωρημάτων γραφενικών νανοπεταλιών υψηλής συγκέντρωσης που έφτασε έως και 2 mg/ml.

Ο Lopes και η ομάδα του αναφέρουν μία ακόμα πειραματική οδό μη ομοιοπολικής ενεργοποίησης που αφορά την προσάρτηση μέσω van der Waals δυνάμεων του γραφενικού δικτύου σε μονομοριακούς μαγνήτες (SMMs-Single Molecular Magnets) διφθαλοκυανιούχου τερβίου (TbPc2) υποκατεστημένου με πυρένιο.

Ενεργοποίηση του γραφένιου μπορεί να πραγματοποιηθεί με συνδυασμό πυρενικού παραγώγου και περυλενικού παραγώγου (perylene diimide) που λειτουργούν ως δότης και ως δέκτης ηλεκτρονίων αντίστοιχα, με το νέο μονοστρωματικό και διστρωματικό γραφενικό υλικό να βρίσκεται σε διασπορά σε υδατικό διάλυμα. Είναι εφικτή επίσης η κατασκευή φωτοβολταϊκού κελιού αυξημένης αγωγιμότητας με χρήση του εν λόγω παραγώγου. Εντούτοις, υπάρχει και παράγωγο πυρενίου, το 1-νιτροπυρένιο $C_{16}H_9NO_2$ (NP-NitroPyrene) που συμπεριφέρεται κατά τη διαδικασία της ενεργοποίησης ως δέκτης, με αντίστοιχο δότη την 1,5 διαμινο-ναφθαλίνη $C_{10}H_{10}N_2$ (DAN-DiAminoNaphthalene).

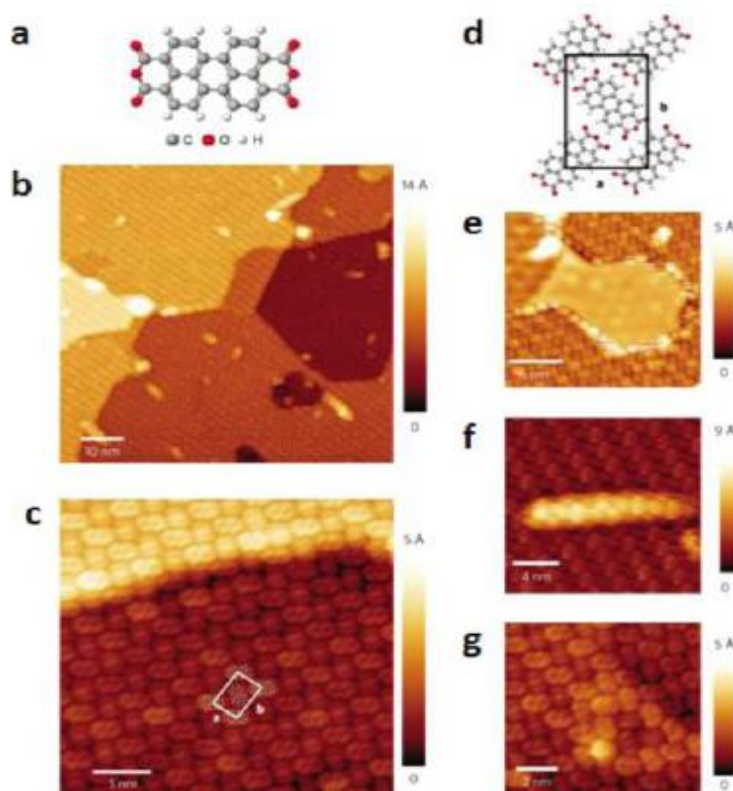


Εικόνες 4.1-4.2: Δομή του αζωτούχου περυλενικού παραγώγου perylene diimide και της 1,5 διαμινο-ναφθαλίνης αντίστοιχα

Ενεργοποιημένα νανοπετάλια γραφένιου παράγονται και μέσω μη ομοιοπολικής πρόσδεσης περιλενικών παραγώγων καρβοξυλικού οξέος, τα οποία μετέπειτα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιταξιακή ανάπτυξη μεταλλικών οξειδίων με τη μέθοδο της εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD-Atomic Layer Deposition). Η πειραματική αυτή διεργασία, που προσομοιάζει με τη χημική εναπόθεση ατμών, περιγράφει την εναπόθεση πολύ λεπτού υμενίου πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα με χρήση αερίων πρόδρομων ουσιών που συγκρατούνται χωριστά και εναλλάσσονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης χωρίς να επιδρούν ταυτόχρονα.

Οι Wang και Hersam κατέφυγαν σε διανυδρίτη 3,4,9,10-τετρακαρβοξυλικού οξέος του περυλενίου $C_{24}H_8O_6$ (PTCDA-Perylene-3,4,9,10-TetraCarboxylic DiAnhydride), ένα μοριακό ημιαγωγό, ώστε να ενεργοποιήσουν γραφένιο σε υπόστρωμα SiC μέσω της χημικής διεργασίας της αυτοσυγκρότησης (self-

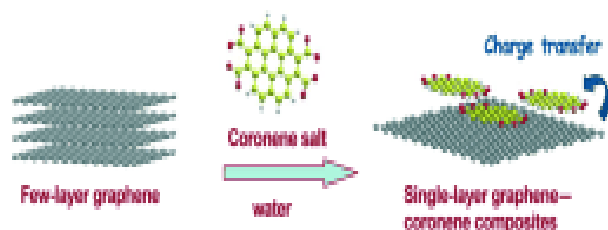
assembly) του PTCDA σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας. Το μονοστρωματικό εναπόθεμά του, που επετεύχθη έπειτα από εναπόθεση αέριας φάσης σε UHV και εξετάστηκε εκτενώς μέσω STM, εμφανίζει διάταξη υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας με μορφή «ψαροκόκαλου» και περιέργως δεν επηρεάζεται από τις δομικές ατέλειες του υποκείμενου γραφενικού πλέγματος ή του πυριτικού υποστρώματος. Η πρωτοποριακή αυτή μέθοδος μπορεί να ερευνηθεί περαιτέρω για την αυτοσυγκρότηση και άλλων ουσιών πάνω στη γραφενική επιφάνεια.



Εικόνες 4.3-4.9: a) Δομή PTCDA, b-c) STM απεικονίσεις του μονοστρωματικού εναποθέματος PTCDA, d) Μοναδιαία κυψελίδα του μονοστρωματικού εναποθέματος PTCDA, e-g) STM απεικονίσεις διαφόρων δομικών ατελειών του υποστρώματος και πως το μονοστρωματικό εναπόθεμα PTCDA τις υπερβαίνει

Ανιονικό παράγωγο του τετρακαρβοξυλικού οξέος του κορονένιου (CS, tetrapotassium salt of coronene tetracarboxylic acid) που δρα ως δέκτης ενισχύει τη σταθερότητα υδατικών διαλυμάτων γραφένιου μέσω μη ομοιοπολικής αλληλεπίδρασης. Η αμοιβαία ισχυρή μοριακή μεταφορά φορτίου, που γίνεται ιδιαίτερα εμφανής από τη μελέτη του φάσματος Raman, μπορεί ακόμα και να διαχωρίσει τα επίπεδα του ολιγοστρωματικού γραφένιου με αποτέλεσμα τη σύνθεση μονοστρωματικών ενεργοποιημένων φύλλων γραφένιου. Το νέο σύνθετο υλικό παρουσιάζει διαφορετικές ικανότητες απορρόφησης και εκπομπής και δυνατότητα εφαρμογής σε διάφορους τομείς εφαρμογών όπως η οπτοηλεκτρονική. Η πειραματική αυτή

μεθοδολογία της ομάδας του Ghosh χαρακτηρίζεται απλή και αποτελεσματική.



Εικόνα 4.10: Σχηματική αναπαράσταση της ταυτόχρονης αποφλοιώσης και ενεργοποίησης ολιγοστρωματικού γραφένιου με άλας κορονένιου

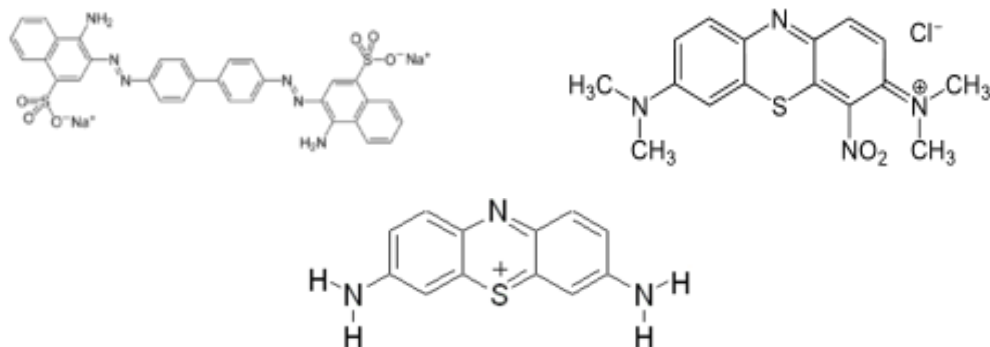
4.2 Αλληλεπίδραση με χρωστικές ουσίες

Ορισμένες χρωστικές ουσίες που διαθέτουν εκτεταμένο π συζευγμένο δίκτυο εμφανίζοντας τάση για μη ομοιοπολική πρόσδεση στη γραφενική επιφάνεια είναι και αυτές ετερο-πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις όμως εξετάζονται χωριστά λόγω του ιδιαίτερου χαρακτήρα τους.

Δείγμα τέτοιας ένωσης αποτελεί το ερυθρό του Congo $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ (CR-Congo Red), μία δευτεροταγής αζωχρωστική που αλληλεπιδρά με γραφενικά νανοπετάλια ενισχύοντας έτσι τη διαλυτότητά τους σε διάφορα μέσα όπως νερό, μεθανόλη, αιθανόλη, DMF και DMSO. Το φαινόμενο αυτό της αυξημένης ικανότητας διάλυσης ερμηνεύεται με τις παραμέτρους διαλυτότητας του Hansen (ενέργεια δυνάμεων διασποράς, ενέργεια διπολικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων και ενέργεια δεσμών υδρογόνου). Οι νέες γραφενικές δομές επιδέχονται περαιτέρω επεξεργασία με νανοσωματίδια Au (AuNP) τα οποία προσαρμόζονται στο δισδιάστατο δίκτυο μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων.

Μία μεθοδολογία ενεργοποίησης γραφενικών οξειδωμένων νανοπεταλίων που βελτιώνει την ικανότητα διάλυσής τους αλλά και τις ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες αφορά τη χρήση των χρωστικών πράσινο του μεθυλένιου $C_{16}H_{17}ClN_4O_2S$ (MG-Methylene Green) κατά τη διάρκεια χημικής αναγωγής τους με υδραζίνη. Η καλή διασπορά που εμφανίζουν τα ενεργοποιημένα νανοπετάλια οφείλεται στις δυνάμεις άπωσης Coulomb που δημιουργούνται μεταξύ τους.

Για τη σύνθεση σταθερών υδατικών διαλυμάτων νανοπεταλίων γραφένιου σε χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το ιώδες του Lauth $C_{12}H_9N_3S$ (Lauth's violet ή thionine) που ενσωματώνεται στη γραφενική δομή μέσω ισχυρών π-π αλληλεπιδράσεων, όπως φαίνεται και από AFM απεικονίσεις. Το νέο υλικό έχει τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας 7 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του αρχικού υλικού.

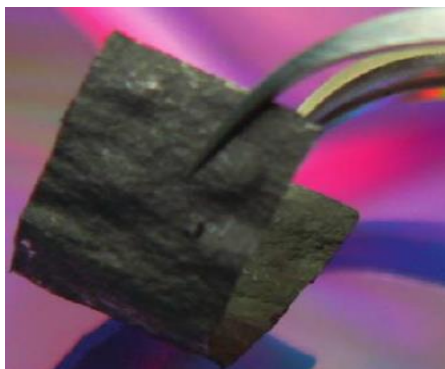


Εικόνες 4.11-4.13: Δομές των χρωστικών Congo Red, Methylene Green και Lauth's violet

4.3 Αλληλεπίδραση με πολυμερή

Τα πολυμερή, πέρα από τη δυνατότητα ομοιοπολικής ενεργοποίησης που εξετάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορούν να συνδεθούν και μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων στο γραφένιο προς παραγωγή νέων γραφενικών υλικών κατάλληλων για εφαρμογή. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει την πιο εκτενή πειραματική έρευνα με πλήθος πολυμερικών δομών να χρησιμοποιούνται για αυτού του είδους την ενεργοποίηση.

Η πολυανιλίνη (PANI-PolyAniline) έχει χρησιμοποιηθεί σε δύο ξεχωριστές συνθετικές οδούς. Η πρώτη αφορά την κατασκευή ηλεκτροδίου υψηλής απόδοσης με μορφή χαρτιού (paper-like), που αποτελείται από υβρίδιο γραφένιου και πολυανιλίνης και η λειτουργία του είναι βασισμένη στην εκτενή μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υλικών. Η πειραματική διαδικασία συνίσταται από δύο στάδια: διήθηση υπό κενό (σε μεμβράνη κυτταρίνης) διαλύματος γραφένιου για τη συλλογή του γραφενικού χαρτιού και *in situ* ανοδικός ηλεκτροπολυμερισμός (το μονομερές οξειδώνεται προς το πολυμερές με ταυτόχρονη απώλεια πρωτονίων) για την τελική παραγωγή του ηλεκτροδίου. Το πολυμερές προσδίδει στο ηλεκτρόδιο την αυξημένη χωρητικότητα, ενώ το γραφενικό υλικό την υψηλή αγωγιμότητα και ελαστικότητα.



Εικόνα 4.14: Γραφενικό χαρτί που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ηλεκτροδίου

Η δεύτερη μέθοδος από την άλλη αναφέρεται στη χρήση σουλφονωμένης πολυανιλίνης (SPANI-Sulfonated PANI) που ενεργοποιεί μη ομοιοπολικά γραφενικά νανοπετάλια οδηγώντας σε υδατοδιαλυτά και σταθερά διαλύματα, ακόμα και έπειτα από την πάροδο δύο εβδομάδων. Οι ισχυρές π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής και της γραφενικής δομής, σε συνδυασμό με τις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στα ενεργοποιημένα νανοπετάλια, είναι υπεύθυνες για αυτή τη σταθερότητα, η οποία διατηρείται και σε πολύ χαμηλές τιμές pH (1-2).

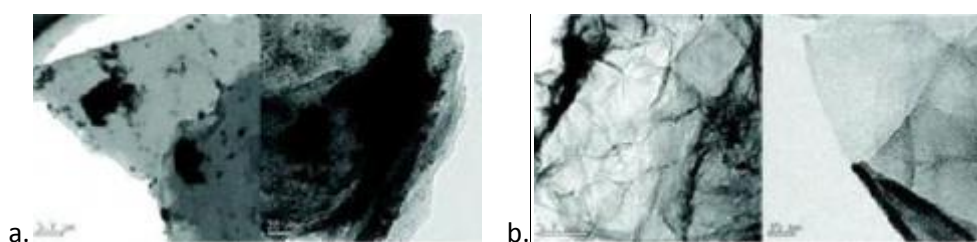
Καινοφανές υλικό αποτελούμενο από γραφένιο και πολυστυρένιο μπορεί να σχηματιστεί από πειραματική διεργασία ενός σταδίου, την *in situ* αποφλοίωση γραφενικών νανοπεταλίων προς σχηματισμό των αντίστοιχων ενεργοποιημένων γραφενικών παρουσία διαλύματος PS το οποίο αποτρέπει την επανασύνδεση των φύλλων. Το υβριδικό υλικό, με διεσπαρμένα μονο- και ολιγομονοστρωματικά φύλλα γραφένιου, επιδεικνύει εντυπωσιακές ηλεκτρικές ιδιότητες λόγω του μη ομοιοπολικού τρόπου διασύνδεσης των αρχικών δομών.

Το Nafion, ένα συμπολυμερές με βάση το σουλφονωμένο τετραφθοροαιθυλένιο, χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση του γραφενικού πλέγματος μέσω της διεργασίας της αυτοσυγκρότησης του υδροφοβικού δικτύου του. Τα ενεργοποιημένα γραφενικά νανοπετάλια εμφανίζουν σχετικά βελτιωμένη διαλυτότητα, υψηλή αγωγιμότητα αλλά και χημική βιοανιχνευτική ικανότητα για εστέρες φωσφορικού οξέος (organophosphates) που δρουν και ως δηλητήρια. Τέτοια υβριδικά υλικά αυξημένης αγωγιμότητας μπορούν να συντεθούν και μέσω διασποράς Nafion σε υδατικό διάλυμα GO που ακολουθείται από αναγωγή με υδραζίνη.

Το πολυ(3,4-αιθυλενο-διοξυθειοφαίνιο) [PEDOT-Poly(3,4-Ethylene-DiOxy ThioPhene)] ενσωματώνεται μη ομοιοπολικά σε δύο διαφορετικές γραφενικές δομές, καταλήγοντας σε τελικά προϊόντα με ξεχωριστές ιδιότητες. Το πρώτο γραφενικό υλικό έχει αρχικά ενεργοποιηθεί με ιοντικό υγρό (άλας σε υγρή μορφή, ILFG-Ionic Liquid Functionalized Graphene) και το δεύτερο είναι RGO που προέκυψε από τροποποιημένη μέθοδο Hummer (αναγωγή με H_2SO_4 , $KMnO_4$, νιτρικό νάτριο $NaNO_3$). Η πρώτη προσέγγιση με ILFG, που έχει μικρότερο βαθμό οξείδωσης από το RGO, οδηγεί στη σύνθεση νανοπεταλίων χωρίς δομικές ατέλειες, ενώ η δεύτερη με RGO παράγει υλικό με διπλώσεις GO διασκορπισμένες στο άμορφο δίκτυο του πολυμερούς. Η παρουσία του ιοντικού υγρού ενισχύει τη γραφενική δομή και διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου στον κύριο όγκο του γραφενικού υμενίου, και επομένως το προϊόν του ILFG παρουσιάζει αυξημένη ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, πιο εκτεταμένη ηλεκτροχημική δράση και άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες ηλεκτρικής φύσης. Συμπολυμερές από PEDOT και πολυστυρενο-σουλφονικό οξύ (PSS-PolyStyrene Sulfonate) που συμπεριφέρεται ως αγωγίμο μέσο διασποράς ενεργοποιεί και αυτό μη ομοιοπολικά το RGO δημιουργώντας ένα

σταθερό κολλοειδές σύστημα σε υδατικό διάλυμα. Η πειραματική αυτή οδός μπορεί να ολοκληρωθεί με διήθηση του εν λόγω διαλύματος προς διαμόρφωση λεπτού υμενίου που στη συνέχεια τοποθετείται σε εύκαμπτο υπόστρωμα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET-PolyEthylene Terephthalate) για την παραγωγή υβριδικού υλικού με υψηλή αγωγιμότητα.

Η ενεργοποίηση γραφενικών νανοπεταλιών με ιοντικά υγρά πολυμερών (ILP-Ionic Liquid Polymers) συμβάλλει στην εύκολη μεταφορά των γραφενικών διαλυμάτων από την υδροφιλική στην υδροφοβική φάση, διευκολύνοντας έτσι σε μεγάλο βαθμό το χειρισμό τους. Τα ILP αποτρέπουν επίσης τη δημιουργία συσσωματωμάτων των υβριδικών δομών γραφένιου στο διάλυμα.



Εικόνα 4.15: Σύγκριση TEM απεικονίσεων γραφενικών νανοπεταλιών: a. απουσίας και b. παρουσίας ILP

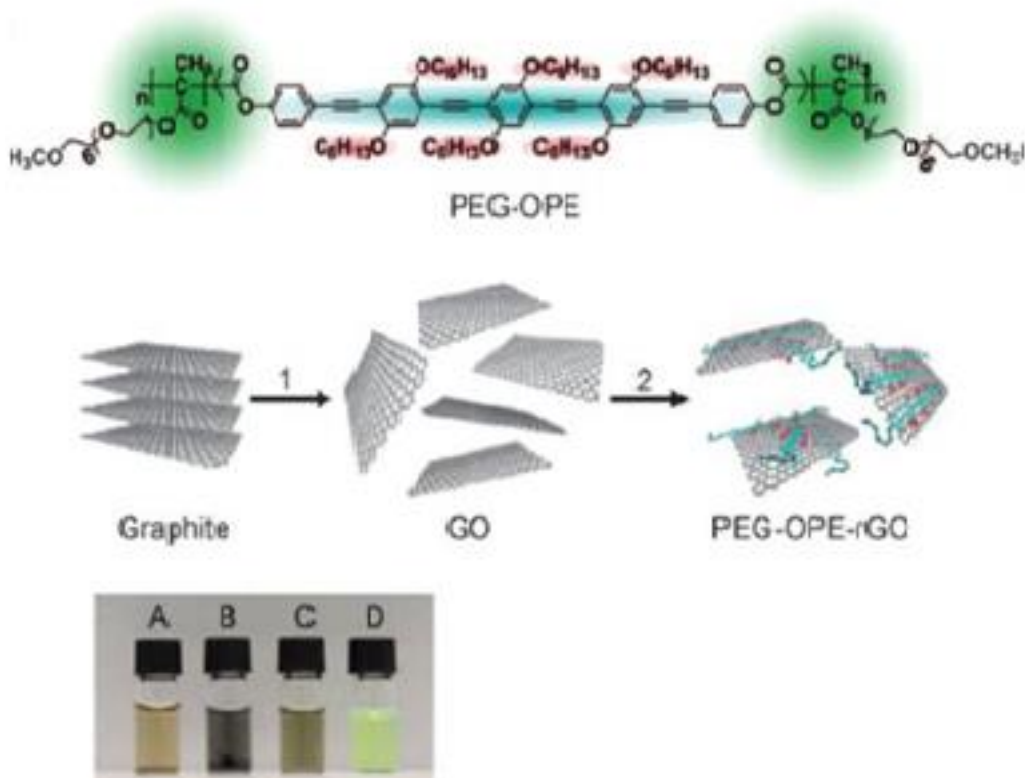
Πολυ(N-ισοπροπυλ-ακρυλαμίδιο) [PNI-PAAm-Poly(N-IsoPropylAmide)] που ολοκληρώνει τη δομική του αλληλουχία με πυρένιο ενεργοποιεί μέσω έντονων π-π αλληλεπιδράσεων την επιφάνεια γραφενικών φύλλων, σχηματίζοντας σταθερά και θερμοευαίσθητα διαλύματα. Το αρχικό πολυμερικό πυρενικό υλικό συντέθηκε μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη (RAFT-Reversible Addition Fragmentation chain Transfer).

Θειϊκό άλας σουλφονωμένου πολυμερούς [PPE-SO₃-poly(2,5-bis(3-sulfonatopropoxy)-1,4-ethynyl-phenylene -alt-1,4-ethynylphenylene sodium salt)] σταθεροποιεί και αυτό το υδατικό αιώρημα γραφενικών νανοπεταλιών οδηγώντας έτσι στη σύνθεση παραγώγων γραφένιου που διατηρούν την αγωγιμότητά τους, εξαιτίας του μη ομοιοπολικού χαρακτήρα της αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερικής και γραφενικής δομής. Περαιτέρω διεργασία ενεργοποίησης είναι εφικτή λόγω του εμπλουτισμού του γραφενικού υλικού με αρνητικό φορτίο, το οποίο παρουσιάζει και ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες.

Το συμπολυμερές τριών συστάδων Pluronic [οξείδιο πολυαιθυλενίου (PEO)-οξείδιο πολυφαιθυλενίου (PPO)-οξείδιο πολυαιθυλενίου (PEO)] χρησιμοποιείται ως παράγοντας διαλυτοποίησης για το οξείδιο του γραφίτη και με αναγωγή του εν λόγω διαλύματος με ένυδρη υδραζίνη προκύπτει υδατικό διάλυμα γραφενικού παραγώγου που παραμένει σταθερό ακόμα και

μετά από τρεις μήνες. Η σταθερότητα αυτή βασίζεται στη διαφορετική συμπεριφορά των επιμέρους στοιχείων του νέου υλικού στο διάλυμα. Το PPO του συμπολυμερούς και η γραφενική δομή αλληλεπιδρούν μη ομοιοπολικά και ως λιπόφιλα οδηγούνται μακριά από τα μόρια του νερού ενώ οι υδροφιλικές πολυμερικές αλυσίδες του PEO προσανατολίζονται προς αυτά. Είναι επίσης εφικτή η μετατροπή του συγκεκριμένου διαλύματος σε υδρογέλη (hydrogel) με ιδιότητες ψευδοπλαστικού.

Ένα άλλο συμπολυμερές τριών συστάδων, αποτελούμενο από δύο μέρη υδροφιλικής πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG-PolyEthylene Glycol) και ένα μέρος υδρόφοβου ολιγοφαινυλενο-αιθυλενίου (OPE-OligoPhenyl Ethylene), χρησιμοποιείται και αυτό για τη βελτίωση της διαλυτότητας RGO νανοπεταλίων λειτουργώντας όπως και το PEO-PPO-PEO. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι τα πολυμερή PEO και PEG έχουν την ίδια δομή και διαφέρουν μόνο ως προς το μοριακό τους βάρος (PEG-MB<20.000 ενώ PEO-MB>20.000 Daltons). Η πειραματική διεργασία περιλαμβάνει τη χημική αποφλοίωση και ταυτόχρονη οξείδωση γραφίτη προς δημιουργία μονοστρωματικού GO που ακολουθείται από την αναγωγή του με υδραζίνη παρουσία PEG-OPE. Το συμπολυμερές παράγεται μέσω ATRP, ενώ το νέο σύνθετο υλικό διαλύεται σε πληθώρα μέσων όπως το νερό και το τολουόλιο.



Εικόνες 4.16-4.18: Δομή του PEG-OPE, Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης PEG-OPE/RGO και Διαλύματα: A) GO σε νερό, B) RGO σε νερό, C) PEG-OPE/RGO σε μεθανόλη και D) PEG-OPE σε μεθανόλη

Συμπολυμερές με ιδιότητες ηλεκτρολύτη (PQ11) ενσωματώνεται σε γραφενικά νανοπετάλια και σχηματίζει και αυτό σταθερό διάλυμα μετά από αναγωγή του GO μέσω ένυδρης υδραζίνης. Το συμπολυμερές αυτό έχει επίσης τη δυνατότητα να ανάγει αργυρικά άλατα σε νανοσωματίδια αργύρου Ag, επιτρέποντας έτσι την πραγματοποίηση ενός δεύτερου σταδίου ενεργοποίησης του γραφενικού υλικού με αυτά.

Τα καρβοξύλια που παραμένουν στη γραφενική δομή έπειτα από τη διεργασία αναγωγής του GO προσφέρονται για μη ομοιοπολική πρόσδεση πρωτονιωμένων αμινομάδων που βρίσκονται προσαρτημένα στο ελεύθερο άκρο πολυμερών. Η ενεργοποίηση αυτού του τύπου διευκολύνει τη μετάβαση του γραφενικού διαλύματος από την υδατική στην οργανική φάση η οποία μπορεί να ολοκληρωθεί μέσω απλής κατεργασίας με υπέρηχους. Η ικανότητα διάλυσης του νέου υβριδικού υλικού μελετήθηκε εκτενώς για δεκάξι διαφορετικά οργανικά μέσα, ενώ η έντονη αλληλεπίδραση μη ομοιοπολικού χαρακτήρα επιβεβαιώθηκε και μέσω φασματοσκοπίας Raman.

Τα γραφενικά παράγωγα δεν απαιτούν πάντα έντονες συνθήκες για την ενεργοποίησή τους. Μία μέθοδος πράσινης χημείας αφορά τη χρήση διαλύματος πράσινου τσαγιού που περιέχει πολυφαινόλες, οι οποίες παρουσιάζουν διπλή δράση: αφενός ανάγουν ως αντιοξειδωτικές ουσίες το GO και αφετέρου συνδέονται μη ομοιοπολικά με τη γραφενική δομή μέσω των αρωματικών τους δακτυλίων. Ο βαθμός αναγωγής είναι ικανοποιητικός και το καινοφανές υβρίδιο μπορεί να διαλυθεί τόσο σε υδατικά όσο και σε οργανικά διαλύματα.

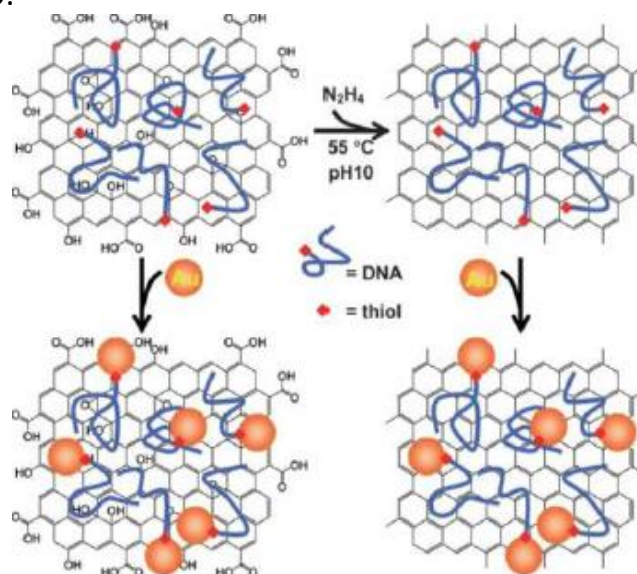
4.4 Αλληλεπίδραση με βιολογικά μόρια

Ορισμένα μόρια εξέχουσας βιολογικής σημασίας, όπως DNA και οι πολυσακχαρίτες, χρησιμοποιούνται για τη μη ομοιοπολική ενεργοποίηση γραφενικών παραγώγων εμπλουτίζοντας τις ήδη εντυπωσιακές τους ιδιότητες.

Για παράδειγμα, βελτίωση της διαλυτότητας της οξειδωμένης γραφενικής δομής σε νερό, που φτάνει σε τιμές έως και 2,5 mg/L, επέρχεται έπειτα από προσάρτηση μονόκλωνου DNA (ssDNA-single-stranded). Η πειραματική μεθοδολογία συνίσταται από χημική αποφλοίωση και οξείδωση γραφενικού υλικού για το σχηματισμό GO και τη μετέπειτα γνωστή διεργασία αναγωγής με υδραζίνη, παρουσία όμως ssDNA.

Ολιγονουκλεοτίδια DNA ενεργοποιημένα με θειόλη (thiolated DNA oligonucleotides) μπορούν να ενσωματωθούν σε νανοπετάλια GO και στη συνέχεια το υβριδικό υλικό να αναχθεί παρουσία υδραζίνης προς σχηματισμό DNA/RGO. Έχοντας δεδομένη την έντονη ομοιοπολική

αλληλεπίδραση τους με τη δομή του θειολικού DNA, η προσθήκη νανοσωματιδίων Au σε υδατικό διάλυμα DNA/RGO οδηγεί σε περαιτέρω ενεργοποίηση και στη σύνθεση νέου γραφενικού παραγώγου AuNP/DNA/RGO.



Εικόνα 4.19: Σχηματική αναπαράσταση ενεργοποίησης γραφενικής δομής με θειολικό DNA και νανοσωματίδια Au

Η σύνθεση υβριδικού υλικού DNA/GO σε μορφή υδρογέλης είναι εφικτή μέσω διεργασίας αυτοσυγκρότησης και το καινοφανές αυτό υλικό παρουσιάζει έναν σπάνιο συνδυασμό ιδιοτήτων, όπως υψηλή μηχανική αντοχή, εξαιρετική σταθερότητα και λειτουργία αυτοίασης (self-healing) η οποία αφορά τη δυνατότητα αυθόρμητου επανασχηματισμού νέων δεσμών όταν οι προγενέστεροι διασπώνται.

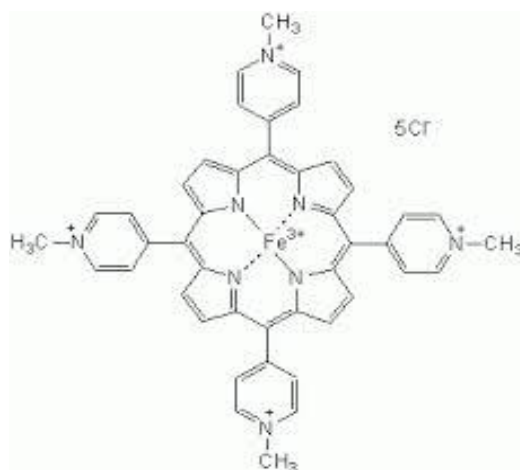
Οι αμινομάδες και τα υδροξύλια που περιλαμβάνει η χιτοζάνη, ένας πολυσακχαρίτης με δομική μονάδα τη γλυκοζαμίνη (β -D αμινοσάκχαρο), προσδένονται στη γραφενική δομή μέσω αμφοτερικών ιοντικών (zwitterionic) αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου, προς παραγωγή νέου υλικού με αυξημένη ικανότητα διάλυσης σε νερό και υψηλή βιοσυμβατότητα.

Μία άλλη ομάδα βιολογικών ουσιών που επιδρούν στη γραφενική επιφάνεια και ενώνονται με αυτή μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων αποτελούν τα παράγωγα της πορφυρίνης, όπως η αιμίνη (hemin). Η πορφυρίνη αυτή είναι αίμη αφού περιέχει άτομο σιδήρου στο κέντρο της, και η ενσωμάτωσή της στα γραφενικά φύλλα τους προσδίδει συμπεριφορά υπεροξειδάσης (ένζυμο με συμπάραγοντα αίμης). Εκτός από τη βελτιωμένη διαλυτότητα που εμφανίζει, το ενεργοποιημένο γραφενικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για διάκριση μεταξύ μονόκλωνου και δίκλωνου DNA, η οποία είναι άκρως

σημαντική για τον εντοπισμό μονονουκλεοτιδικών πολυμορφισμών που σχετίζονται με γενετικές ασθένειες.

Πορφυρίνη σιδήρου (FeTMAPP), που διαμορφώνεται σε δομή «φράχτη» (ricket fence-στερεοχημικά συγκεντρωμένη στη μία πλευρά του μοριακού συμπλέγματος), προσαρτάται και αυτή στη γραφενική επιφάνεια προς δημιουργία υβριδικού παραγωγού γραφένιου. Η θετικά φορτισμένη υδατοδιαλυτή πορφυρίνη προσδίδει στο παράγωγο βελτιωμένη διαλυτότητα ενώ η παρουσία του γραφένιου εντείνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων και ενισχύει το σχηματισμό του οξειδο-αναγωγικού ζεύγους Fe^{III}/Fe^{II} . Σε επόμενο στάδιο της διεργασίας το παράγωγο αυτό ενσωματώνεται σε ηλεκτρόδιο ΙΤΟ για ενίσχυση της ικανότητας ανίχνευσης χλωριώδους ιόντος ClO_2^- .

Ενεργοποίηση υλικών γραφένιου πραγματοποιείται και με χρήση μίας άλλης υδατοδιαλυτής πορφυρίνης (FeTMPyP), η οποία ενσωματώνεται σε γραφενικές νανολωρίδες μέσω π-π αλληλεπιδράσεων σε επιφάνεια ηλεκτροδίου. Το υβριδικό υμένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συσκευή βιοαισθητήρα για την ανίχνευση της γλυκόζης σε ανθρώπινο ορρό (διαυγές κίτρινο υγρό που διαχωρίζεται από τα έμμεσα συστατικά του αίματος μετά από πήξη).

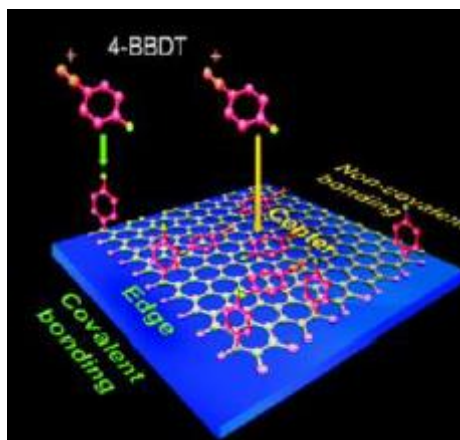


Εικόνα 4.20: Δομή πορφυρίνης FeTMPyP

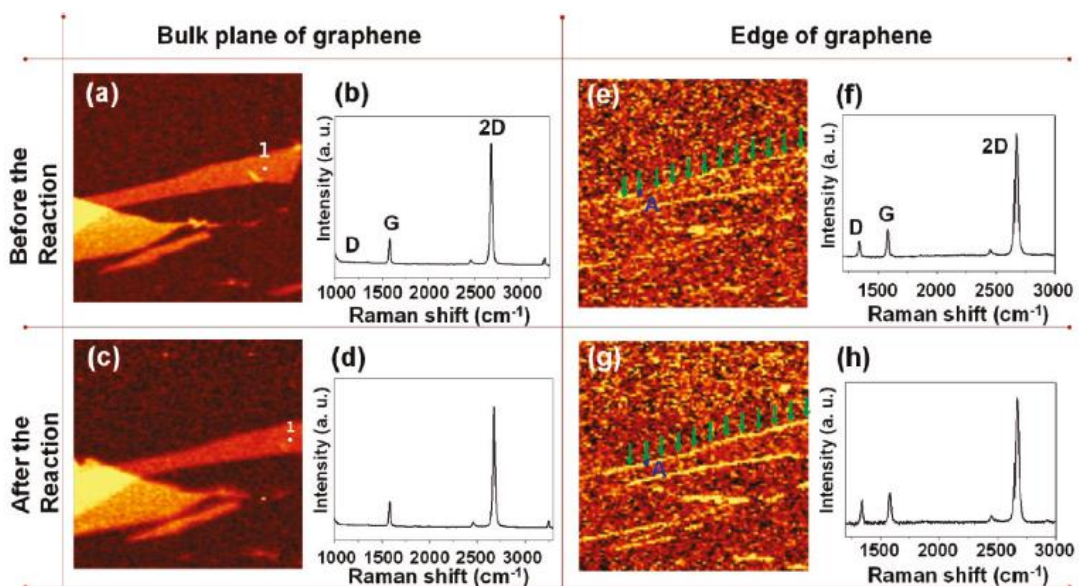
4.5 Ειδική περίπτωση συνδυασμένης ενεργοποίησης

Διαζωνικό άλας (4-BBDT-4-bromobenzene diazonium tetrafluoroborate) παρουσιάζει μία πολύ ιδιαίτερη δυνατότητα πρόσδεσης στη γραφενική δομή και με τα δύο είδη ενεργοποίησης. Η μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση πραγματοποιείται όταν το 4-BBDT ενώνεται στο βασικό γραφενικό επίπεδο ενώ στα άκρα του πλέγματος το ίδιο υλικό συνδέεται με ομοιοπολικό τρόπο. Το άκρως ενδιαφέρον φαινόμενο εμφανίζεται μόνο σε γραφένιο που παράγεται μέσω μηχανικής αποφλοίωσης και εξηγείται από την παρουσία

των δομικών ατελειών που βρίσκονται συγκεντρωμένες στα άκρα του, οι οποίες στις άλλες μορφές γραφένιου κατανέμονται σχεδόν ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια. Η ερμηνεία αυτή στηρίζεται στην ανάλυση των φασμάτων Raman η οποία μπορεί να διακρίνει, ανάλογα με τις αλλαγές που καταγράφει στην ένταση και το σχήμα των χαρακτηριστικών κορυφών (G και D) των γραφενικών υλικών, την ομοιοπολική από τη μη ομοιοπολική ενεργοποίηση. Η πειραματική μέθοδος, που αφορά την αυθόρμητη αλληλεπίδραση 4-BBDT και γραφένιου χωρίς τη χρήση τασιενεργών ουσιών, περιλαμβάνει τη μηχανική αποφλοίωση γραφίτη Kish (γραφιτικός κρύσταλλος που σχηματίζεται ως ίζημα τετηγμένου σιδήρου στη διεργασία παραγωγής χάλυβα) σε υπόστρωμα SiO₂/Si και την εμφύσησή του σε διάλυμα 4-BBDT σε μέσο νερού:μεθανόλης με αναλογία 1:1.



Εικόνα 4.21: Σχηματική αναπαράσταση ομοιοπολικής και μη προσάρτησης του 4-BBDT στη γραφενική δομή



Εικόνες 4.22-4.29: Εικόνες (a ,c, e και g) και αντίστοιχα φάσματα Raman (b ,d, f και h) στο βασικό γραφενικό επίπεδο (a-d) και στις άκρες της γραφενικής δομής (e-h)

Κεφάλαιο 5: Εναπόθεση νανοσωματιδίων

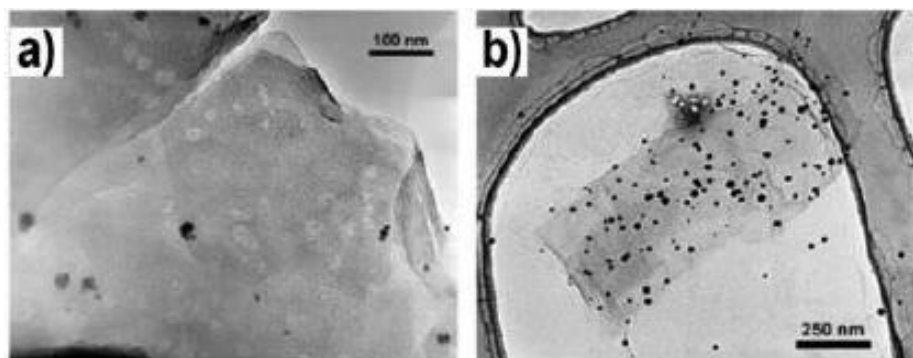
Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται οι πειραματικές μέθοδοι ενεργοποίησης μέσω νανοσωματιδίων μετάλλων και διαφόρων οξειδίων τους. Υπάρχουν βέβαια και άλλες κατηγορίες νανοσωματιδίων που δύναται να συνδεθούν στο γραφενικό δίκτυο, όπως οι κβαντικές τελείες (quantum dots), αλλά δεν αποτελούν τόσο σημαντικό μέρος της χημείας ενεργοποίησης του γραφένιου. Η πειραματική οδός συνήθως συνίσταται από αναγωγή μεταλλικών αλάτων προς παραγωγή νανοσωματιδίων σε διάλυμα παρουσία γραφενικών νανοπεταλιών, που μπορεί να προέρχονται από GO, RGO ή και αμιγές γραφένιο στις περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή αγωγιμότητα του υλικού.

5.1 Εναπόθεση νανοσωματιδίων μετάλλων

Ως επί το πλείστον, για αυτού του τύπου την ενεργοποίηση χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων και κυρίως χρυσού, λευκόχρυσου και παλλάδιου. Το Pd, αν και δεν παρουσιάζει πειραματική ποικιλία, επιδεικνύει τη μεγαλύτερη τάση για προσάρτηση στο γραφενικό δίκτυο η οποία, σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, προσομοιάζει με ομοιοπολική.

Μία γνωστή διεργασία ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων Au περιλαμβάνει την αρχική εναπόθεση ατόμων Au σε ολιγοστρωματικό γραφένιο τα οποία συμπύσσονται ύστερα από διεργασία ανόπτησης (annealing) και σχηματίζουν νανοσωματίδια πάνω στην γραφενική επιφάνεια.

Μία άλλη πειραματική οδός βασίζεται στη χρήση υβριδικού υλικού GO με ODA ως πρώτη ύλη, σε διάλυμα THF στο οποίο πραγματοποιείται η άμεση αναγωγή του τετραχλωροχρυσικού ιόντος AuCl_4 μέσω NaBH_4 . Η παρουσία του ODA/GO δείχνει να ενισχύει την ικανότητα διασποράς των νανοσωματιδίων και να αποτρέπει το σχηματισμό συσσωματωμάτων, ενώ με αύξηση της συγκέντρωσης του επέρχεται μείωση στο μέγεθός τους. Η ODA βοηθά στη διαλυτοποίηση του GO στο οργανικό μέσο.



Εικόνες 5.1-5.2: TEM απεικονίσεις νανοσωματιδίων Au σε επιφάνεια RGO σε δύο περιπτώσεις: a) διαδοχική αναγωγή (απουσία GO-ODA) και b) ταυτόχρονη αναγωγή (παρουσία GO-ODA)

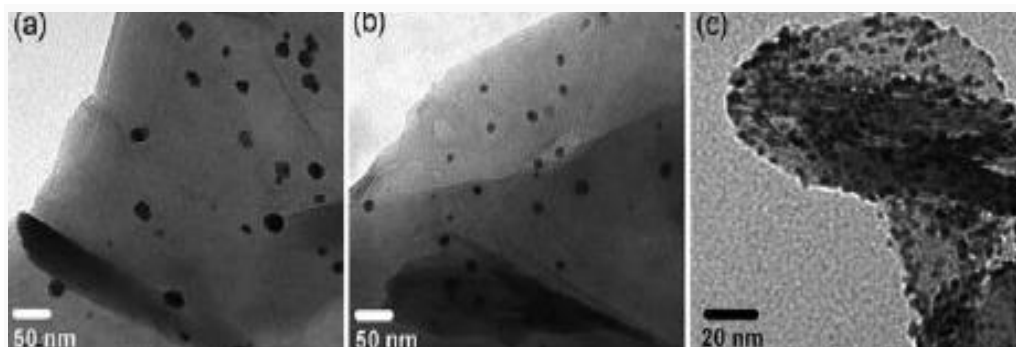
Η παρουσία τετραχλωροχρυσικού οξέος HAuCl_4 σε υδατικό διάλυμα πολυμερούς PEG με GO οδηγεί στη δημιουργία AuNPs η οποία ολοκληρώνεται συγχρόνως με τη χημική διεργασία της αναγωγής του GO σε RGO μέσω χρήσης υπερήχων υψηλών συχνοτήτων. Έτσι τα νεοσυσταθέντα νανοσωματίδια ακινητοποιούνται κατά μεγάλο ποσοστό πάνω στη γραφενική επιφάνεια, κάτι που δεν παρατηρείται όταν η αναγωγή πραγματοποιείται σε επόμενο στάδιο.

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια Pt, η εναπόθεσή τους στο γραφενικό δίκτυο συμβαίνει μέσω αναγωγής εξαχλωρολευκοχρυσικού οξέος H_2PtCl_6 παρουσία αιωρήματος RGO. Τα νεοσυσταθέντα νανοπετάλια διαμορφώνονται σε υμένιο που ενσωματώνεται σε υαλώδες ηλεκτρόδιο άνθρακα για τη μετέπειτα χρήση του ως ηλεκτρολύτη σε κελιά καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων PEM (Proton Exchange Membrane), με αποτέλεσμα την αύξηση στην ενεργειακή απόδοση. Η κατασκευή τέτοιων συσκευών, οι οποίες εκμεταλλεύονται την οξείδωση υδρογόνου σε καταλυτικό σύστημα για την ενεργειακή παραγωγή, βασίζεται συχνά σε μεμβράνη που συντίθεται από την ακινητοποίηση των PtNPs σε μία αγωγίμη επιφάνεια. Οι διάφορες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα και δη το γραφένιο αποτελούν ιδανικά επιφανειακά υποστρώματα για αυτή τη διεργασία λόγω της υψηλής αγωγιμότητας που ενισχύει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων, της εκτενούς ειδικής επιφάνειας που διευκολύνει τη διάχυση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη αλλά και του χαμηλού κόστους.

Ένας πιο πρόσφατος τύπος κελιών που λειτουργούν με μεθανόλη και όχι με υδρογόνο ως καύσιμο, τα κελιά καυσίμου μεθανόλης DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), αναβαθμίζεται και αυτός από τη χρήση PtNPs πάνω σε γραφενική δομή ως υλικό ηλεκτροδίου, μέσω βελτίωσης της ηλεκτροοξειδωτικής καταλυτικής ικανότητας του. Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων Pt αλλά και νανοσωματιδίων κράματος Pt και ρουθηνίου Ru και η εκτεταμένη εναπόθεσή τους σε RGO υλοποιούνται από την αναγωγή μείγματος λευκοχρυσικών αλάτων και GO, που μπορεί να είναι χημική, μέσω αιθυλενογλυκόλης ή άλλων αναγωγικών μέσων, ηλεκτροχημική ή και να περιλαμβάνει τη διεργασία της αναγωγικής ανόπτησης σε περιβάλλον H_2/Ar .

Μία άλλη πειραματική διαδικασία ταυτόχρονης αναγωγής GO και εναπόθεσης διαφόρων μεταλλικών νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνειά του συνιστάται αρχικά από την κατεργασία με μικροκύματα υδατικού διαλύματος του οξειδωμένου γραφενικού παραγωγού παρουσία αναγωγικών μέσων, όπως της γνωστής ένυδρης υδραζίνης ή του 1,2-διαμινιοιθανίου $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (αιθυλενοδιαμίνης). Η μέθοδος αυτή αποδεικνύεται αρκετά αποτελεσματική όσον αφορά την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων, όπως δείχνει η θερμοβαρυμετρική ανάλυση του RGO (χωρίς ιδιαίτερη απώλεια βάρους έως και τους 750°C). Τα τελικά RGO νανοπετάλια «διανθισμένα» με νανοσωματίδια παλλαδίου και χαλκού σχηματίζονται από

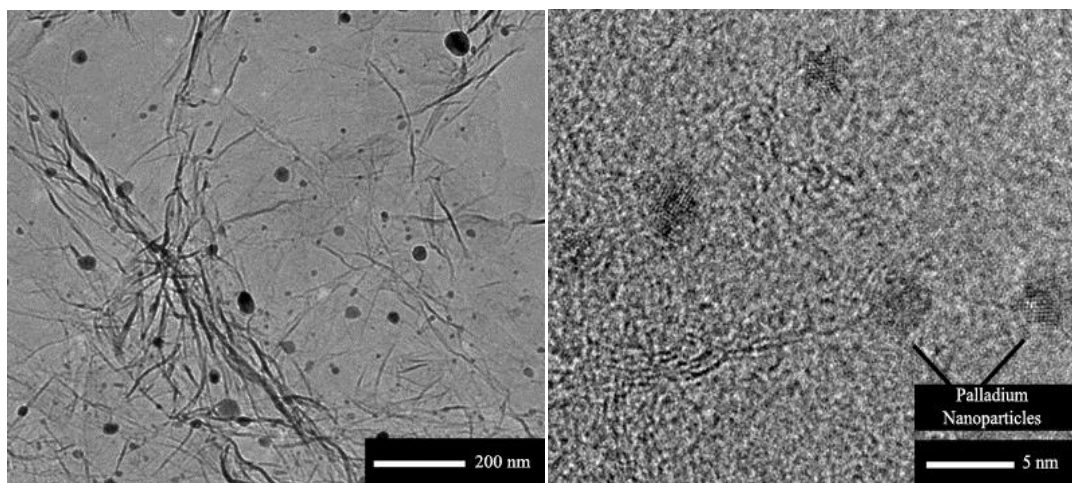
την παρουσία των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) στο παραπάνω υδατικό διάλυμα του GO.



Εικόνες 5.3-5.5: TEM απεικονίσεις RGO νανοπεταλιών «διανθισμένων» με a) Pd, b) Cu και c) CuPd νανοσωματίδια

Η ολεϋλαμίνη $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ και το ελαϊκό οξύ $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, μία αμίνη και ένα ακόρεστο λιπαρό οξύ με αντίστοιχη δομή, επιδρούν έντονα παρουσία GO και η ισχυρή αναγωγική τους δράση οδηγεί στη δημιουργία νανοσωματιδίων Ag, Au και Cu και τη μετέπειτα ακινητοποίησή τους στο γραφενικό πλέγμα. Η εκτεταμένη διασπορά και η περιορισμένη κατανομή μεγέθους νανοσωματιδίων που επιτυγχάνονται μέσω αυτής της οδού αποτελούν σημαντικό της πλεονέκτημα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους εναπόθεσης.

Υδατικό διάλυμα αιθυλενογλυκόλης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή κατιόντων Au, Pt και Pd παρουσία GO. Τα νεοσυσταθέντα νανοσωματίδια αφού σχηματιστούν προσφέρουν περαιτέρω δυνατότητα χημικής μετατροπής, ανάγοντας καταλυτικά την οξειδωμένη γραφενική επιφάνεια.



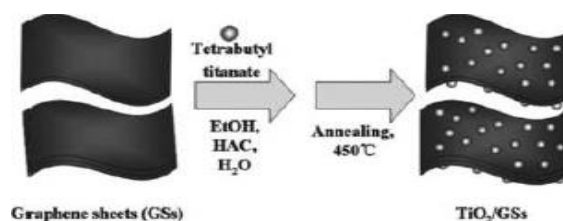
Εικόνες 5.6-5.7: TEM απεικονίσεις φύλλων RGO με νανοσωματίδια Pb ακινητοποιημένα στην επιφάνειά τους

5.2 Εναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων

Η χρήση τέτοιου είδους νανοσωματιδίων είναι συνήθης σε καταλυτικά συστήματα, στην κατασκευή διάφανων αγωγίμων ηλεκτροδίων, σε φωτοβολταϊκά κελιά και σε άλλες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, ακινητοποιημένα νανοσωματίδια διαφόρων οξειδίων, όπως του τιτανίου TiO_2 και του κασσίτερου SnO_2 σε επιφάνειες αλλοτροπικών μορφών άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατασκευή των πλέον διαδεδομένων μπαταριών ιόντων λιθίου και σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Καθώς η υψηλή αγωγιμότητα του επιφανειακού υποστρώματος είναι κεντρικής σημασίας για τις επιδόσεις της μπαταρίας και την απόδοση των φωτοκαταλυτικών μεθόδων, τα γραφενικά παράγωγα αποτελούν τα πλέον κατάλληλα υλικά για αυτές τις εφαρμογές.

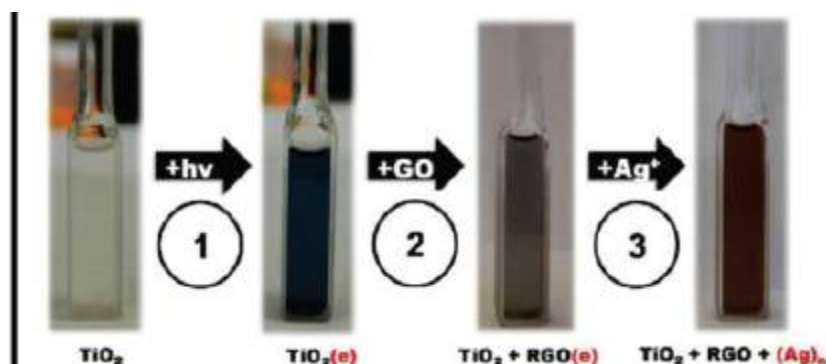
Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων TiO_2 πάνω σε γραφενικές δομές έχει μελετηθεί διεξοδικά και έχει να παρουσιάσει πολλές διαφορετικές πειραματικές οδούς. Χαρακτηριστικό δείγμα αποτελεί η διεργασία που περιλαμβάνει την αρχική σταθεροποίηση υδατικού διαλύματος RGO μέσω δωδεκυλοσουλφονικού άλατος νατρίου $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_3\text{S}$ (sodium dodecyl sulfonate) η οποία ακολουθείται από προσθήκη διαλύματος χλωριούχου τιτανίου TiCl_3 καταλήγοντας στα τελικά νανοπετάλια RGO διανθισμένα με TiNPs . Τα εν λόγω υβριδικά υλικά φαίνεται ότι μπορούν να ενισχύσουν τη λειτουργία μπαταρίας Li-ion, όπως αναφέρει ο Wang και οι συνεργάτες του.

Έχοντας υπόψη τη χρησιμότητα των TiO_2 νανοσωματιδίων στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, η ομάδα του Zhang συνέθεσε νανοςύνθετο υλικό TiO_2/RGO που περιορίζει σε εκτεταμένο βαθμό την επανασύνδεση των ζευγών διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών που δημιουργούνται στη συγκεκριμένη χημική διεργασία, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της αποτελεσματικότητάς της. Ο σχηματισμός του νέου γραφενικού παραγώγου υλοποιήθηκε μέσω της υδρόλυσης τετραβουτυλικού άλατος του τιτανίου $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (tetra-butyl titanate) σε διάλυμα φύλλων RGO και μετέπειτα θερμικής ανόπτησης στους 450°C . Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι με μόνο 5% προσθήκη RGO στο τελικό προϊόν η απόδοση σε υδρογόνο διπλασιάζεται συγκρινόμενη με την αντίστοιχη της γνωστής μορφής εμπορικού TiO_2 (TiO_2 Evonik ή Degussa P25) λόγω της υψηλής αγωγιμότητας της γραφενικής δομής.



Εικόνα 5.8: Σχηματική αναπαράσταση της εναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO_2 πάνω σε γραφενικά φύλλα

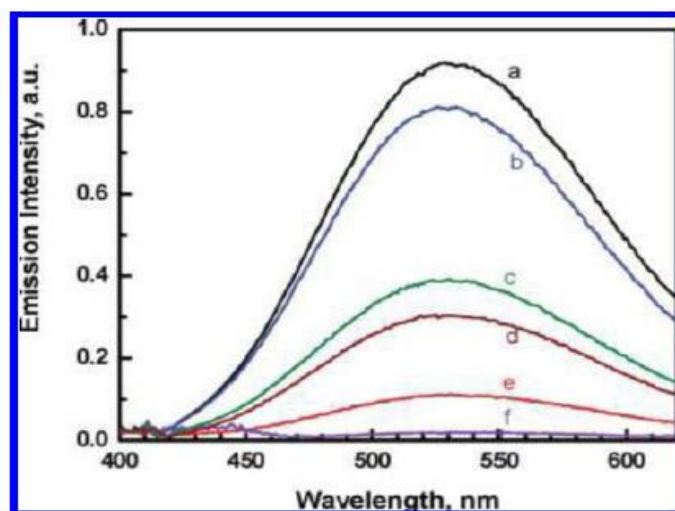
Η κατεργασία υδατικού αιωρήματος νανοσωματιδίων TiO_2 και GO με ακτινοβολία UV καταλήγει στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του οξειδωμένου γραφενικού παραγώγου, όπου τα TiO_2NPs λειτουργούν ως μεταφορείς φορτίου. Η αύξηση της συγκέντρωσης GO στο αρχικό αιώρημα οδηγεί σε μείωση της δυνατότητας απορρόφησης που παρουσιάζουν τα διεγερμένα TiO_2NPs . Εκτιμήσεις του αριθμού των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων (0,01 mol/g), που βασίζονται σε αυτή τη μείωση, και της συγκέντρωσης των οξυγονούχων ομάδων στο GO (0,02 mol/g για αναλογία άνθρακα:οξυγόνου 1:1) καταλήγουν στον υπολογισμό της απόδοσης αυτού του είδους της αναγωγής σε 50%. Σε περαιτέρω στάδιο της πειραματικής αυτής οδού είναι δυνατή η προσθήκη νιτρικού άλατος του αργύρου AgNO_3 προς την αναγωγή των κατιόντων αργύρου Ag^+ σε Ag^0 από τα TiO_2NPs , που τελικά περιέρχεται στο σχηματισμό νανοσωματιδίων Ag. Σε αυτή τη διεργασία το οξειδωμένο GO ενεργεί ως αγώγιμο στρώμα το οποίο διαπερνούν τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια πριν προσεγγίσουν τα Ag^+ .



Εικόνα 5.9: Φωτογραφίες διαλύματος TiO_2NPs που απεικονίζουν τις χρωματικές αλλαγές στα διάφορα στάδια της παραπάνω πειραματικής οδού: 1) «Αποθήκευση» ηλεκτρονίων στα TiO_2NPs με UV ακτινοβολία (μπλε χρώμα), 2) Προσθήκη GO που ανάγεται σε RGO (γκρι χρώμα), 3) Αναγωγή των Ag^+ σε Ag NPs (κόκκινο χρώμα)

Η σύνθεση υβριδικού υλικού $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{RGO}$ δύναται να υλοποιηθεί και μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας, όπου εμπορικό P25 εναποτίθεται στην οξειδωμένη γραφενική επιφάνεια και στη συνέχεια το συγκεκριμένο αιώρημα τοποθετείται σε αυτόκλειστο (autoclave) για να αναχθεί με θέρμανση. Το τελικό γραφενικό παράγωγο έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για τη φωτοαποικοδόμηση (photodegradation) της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ (methylene blue), η οποία παρουσιάζεται πιο αποτελεσματική εξαιτίας της παρουσίας του RGO. Η υψηλή αγωγιμότητά του, που αποτρέπει την επανασύνδεση φορτίου, το εκτεταμένο αρωματικό του δίκτυο, που αλληλεπιδρά έντονα με το αντίστοιχο της χρωστικής, και η δημιουργία δεσμού Ti-O-C, που διευρύνει τη χρησιμοποίηση του φυσικού ηλιακού φωτός [οδηγεί σε μετατόπιση προς το ερυθρό (red shift)], διευκολύνουν τη φωτοκαταλυτική ικανότητα του καινοφανούς υλικού, προσφέροντας έτσι μελλοντική δυνατότητα χρήσης του ως φωτοκαταλύτη σε γενικότερες εφαρμογές φωτοαποικοδόμησης οργανικών ενώσεων.

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου ZnO σε νανοπετάλια GO ολοκληρώνεται μέσω απλής ανάμιξης τους σε διάλυμα αιθανόλης. Μετά από κατεργασία UV ακτινοβολίας ηλεκτρόνια από τα διεγερμένα ZnONPs αντιδρούν με τις οξυγονούχες ομάδες του GO και το ανάγουν μερικώς σε RGO. Η εξήγηση αυτού του μηχανισμού αλληλεπίδρασης βασίζεται στα φάσματα εκπομπής, όπου παρατηρείται ο περιορισμός της ικανότητας φθορισμού διαλυμάτων ZnO καθώς η συγκέντρωση GO αυξάνεται.



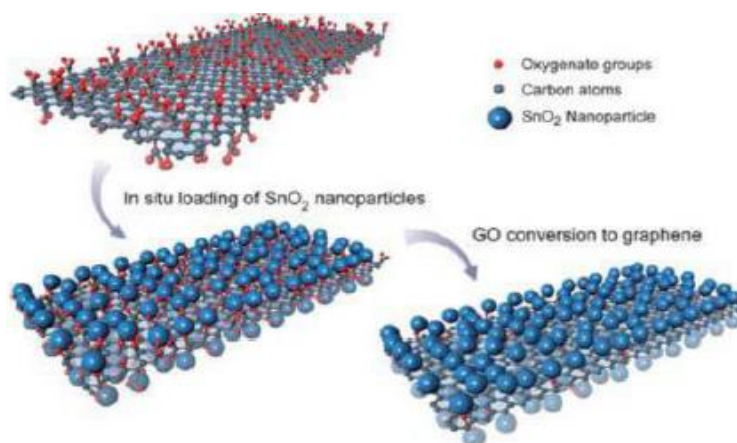
Εικόνα 5.10: Φάσματα εκπομπής αιωρήματος ZnO 1 mM με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO: a) 0, b) 0,035, c) 0,09, d) 0,14, e) 0,2 και f) 0,24 mg/ml

Άλλα νανοσωματίδια που μπορούν να ακινητοποιηθούν στην επιφάνεια GO είναι αυτά του μαγνητίτη ή επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου Fe_3O_4 οδηγώντας στη σύνθεση υλικών κατάλληλων για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά μέσα. Η πειραματική διεργασία συνίσταται από την προσθήκη διαλύματος αμμωνίας σε υδατικά διαλύματα διχλωριούχου $FeCl_2$ και τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$ και GO, που οδηγεί στο σχηματισμό του υβριδικού υλικού Fe_3O_4 NPs/GO από τη συγκαταβύθιση ιόντων Fe^{2+}/Fe^{3+} , και τη μετέπειτα αναγωγή μέσω υδραζίνης. Το μικρό μέγεθος (10 nm) των νανοσωματιδίων προκαλεί την εμφάνιση υπερπαραμαγνητισμού και το τελικό μαγνητικό παράγωγο επιδεικνύει αποτελεσματικότητα της τάξεως 99,9% στην απομάκρυνση αρσενικού από το νερό που μπορεί μετά να διαχωριστεί από το γραφενικό υλικό με την επιβολή μαγνητικού πεδίου.

Νανοσωματίδια SnO_2 μπορούν να αναμειχθούν ομογενώς με νανοπετάλια RGO, καταλήγοντας σε υλικό με πολλαπλούς πόρους και κενούς χώρους. Αυτή η τροποποίηση στα SnO_2 NPs είναι ουσιώδης για την πρακτική τους εφαρμογή ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες Li-ion, καθώς αντιμετωπίζει την περιορισμένη διάρκεια ζωής του που οφείλεται στις ρωγμές που προκαλούνται από τον τριπλασιασμό του όγκου του οξειδίου μετά από κάθε κύκλο λειτουργίας της μπαταρίας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η προσθήκη

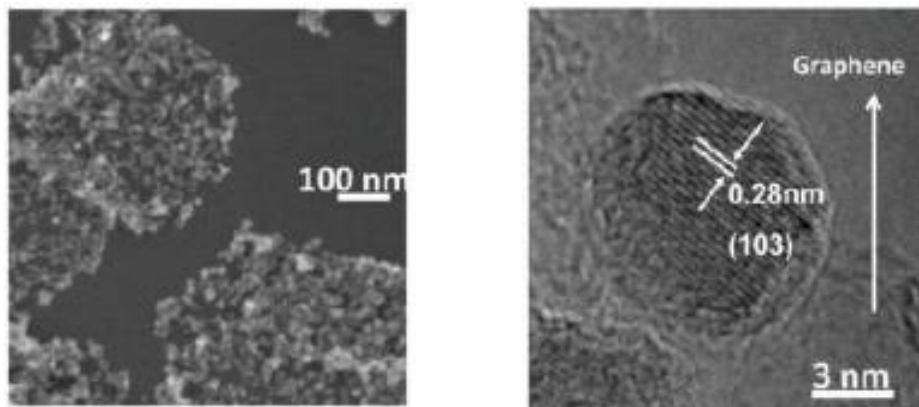
RGO οδηγεί σε περιορισμένη μείωση στη χωρητικότητα της τάξεως του 30% μετά από 30 κύκλους. Άλλη μέθοδος παραγωγής SnO₂NPs/RGO περιλαμβάνει διεργασία υδρόλυσης του τετραχλωριούχου κασσίτερου SnCl₄ παρουσία RGO νανοπεταλιών.

Σε υδατικά διαλύματα διχλωριούχου κασσίτερου SnCl₂ με GO οι οξυγονούχες ομάδες του οξειδωμένου γραφενικού παραγωγού λειτουργούν ως πόλοι έλξης για κατιόντα κασσίτερου Sn⁴⁺ και σε επόμενο στάδιο ξήρανσης μέσω θέρμανσης σχηματίζονται νανοκρύσταλλοι SnO₂ που προσαρτώνται στην επιφάνεια του GO. Η πειραματική αυτή μεθοδολογία παρουσιάζει αυξημένο βαθμό εναπόθεσης (loading) που εντείνει τη χωρητικότητα φορτίου του νέου υλικού, με τα νανοπλακίδια GO να εμφανίζονται αμφιλαφώς διανθισμένα με SnO₂NPs όπως δείχνει και η ανάλυση μέσω TEM. Πιθανή ερμηνεία αυτού του φαινομένου στηρίζεται στην αμφίπλευρη εναπόθεση που φαίνεται στις απεικονίσεις AFM. Μετά από την απαραίτητη αναγωγή προς SnO₂NPs/RGO για βελτίωση της αγωγιμότητας, η τελική περιεκτικότητα του υβριδίου σε οξείδιο του κασσίτερου φτάνει το 60%, ενώ σε άλλες αλλοτροπικές δομές άνθρακα συνήθως δεν ξεπερνά το 25%. Η μείωση στη χωρητικότητα είναι σε ποσοστό 29% μετά από το πέρας 50 κύκλων λειτουργίας.



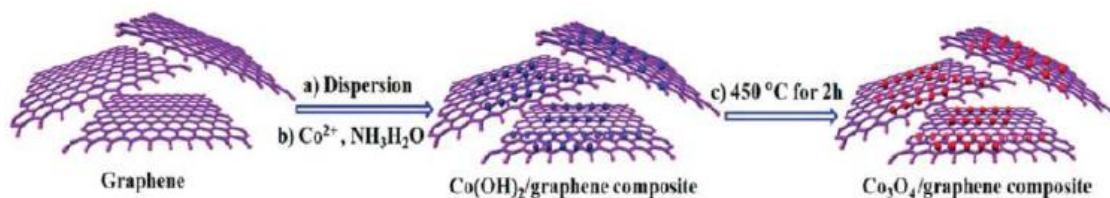
Εικόνα 5.11: Σχηματική αναπαράσταση της εναπόθεσης SnO₂NPs σε επιφάνεια GO

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων του επιτεταρτοξειδίου του μαγγανίου Mn₃O₄ στη γραφενική επιφάνεια μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω υδρόλυσης άλατος μαγγανίου σε υδατικό διάλυμα DMF που περιέχει GO, η οποία ακολουθείται από διεργασία υδροθερμικής αναγωγής. Η χρήση του παραγωγού του γραφένιου βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τη χαμηλή αγωγιμότητα που επιδεικνύουν τα νανοσωματίδια μαγγανίου πριν αυτήν την τροποποίηση, και σε συνδυασμό με το χαμηλό τους κόστος, δύναται να χρησιμοποιηθούν και αυτά ως υλικά ανόδου σε μπαταρίες Li-ion. Το νέο υβρίδιο παρουσιάζει υψηλή χωρητικότητα και σταθερότητα στους κύκλους λειτουργίας.



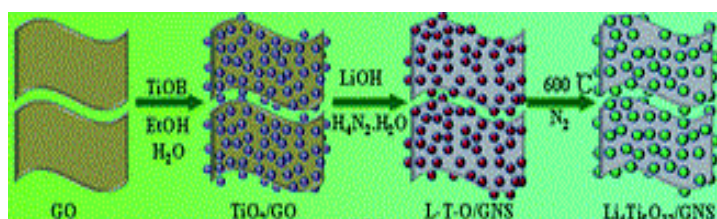
Εικόνες 5.12-5.13: TEM απεικόνιση γραφενικής επιφάνειας διανθισμένης με Mn_3O_4 NPs και υψηλής ανάλυσης TEM απεικόνιση ενός μόνο Mn_3O_4 NP

Υλικό ανόδου σε μπαταρίες Li-ion χρησιμοποιείται και υβρίδιο νανοσωματιδίων επιτεταρτοξειδίου του κοβαλτίου Co_3O_4 με RGO, το οποίο συντίθεται από την αρχική ακινητοποίηση κοβαλτίου σε RGO νανοπετάλια και τη μετέπειτα ασβεστοποίηση στους $450^\circ C$.



Εικόνα 5.14: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης υβριδίου Co_3O_4 /RGO

Υπάρχουν και αναφορές για άλλα οξείδια μετάλλων, όπως το $Li_4Ti_5O_{12}$, που τα νανοσωματίδιά τους εναποτέθηκαν πάνω στο γραφενικό πλέγμα προς σχηματισμό παραγώγων με βελτιωμένη λειτουργία ως υλικά ανόδου για του συγκεκριμένου τύπου μπαταρίες.



Εικόνα 5.15: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας εναπόθεσης νανοσωματιδίων $Li_4Ti_5O_{12}$ σε νανόφυλλα γραφένιου

Κεφάλαιο 6: Εμπλουτισμός (doping)

6.1 Εμπλουτισμός τύπου n

Γενικά στη χημεία του γραφένιου ο όρος n-doping (με μικρό n) περιγράφει κυρίως την υποκατάσταση ατόμων άνθρακα ή οξυγόνου σε γραφενικά πλέγματα από άτομα αζώτου, που ονομάζεται N-doping (με κεφαλαίο N) και μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διεργασίας αναγωγής ή ανόπτησης. Ενδεικτική περίπτωση αποτελεί η αναγωγή του GO με αζωτούχα αναγωγικά μέσα όπως η αμμωνία ή η υδραζίνη, όπου τα άτομα N αντικαθιστούν τα άτομα O ή τα άτομα C που βρίσκονται σε περιοχές δομικών ατελειών και παρουσιάζουν υβριδισμό sp^3 . Η N-doped γραφενική δομή δύναται επίσης να σχηματιστεί και από την επί τόπου ενσωμάτωση ατόμων N, κατά τη διάρκεια για παράδειγμα της CVD μεθόδου.

Μέθοδος N-doping γραφενικών νανολωρίδων περιλαμβάνει ειδική θερμική επεξεργασία (high-power electrical joule heating) αέριας αμμωνίας που οδηγεί στη σύνθεση του νέου παραγώγου. Σε επόμενο στάδιο απομονώνεται μία εμπλουτισμένη νανολωρίδα και εναποτίθεται σε υπόστρωμα SiO_2/Si , το οποίο στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή συσκευής με λειτουργία ανάλογης του FET. Η ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας XPS επιβεβαιώνει την ύπαρξη δεσμών C-N στο N-doped γραφενικό υλικό, οι οποίοι σχηματίζονται κυρίως στα άκρα του πλέγματος εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης ατελειών που επικρατεί σε εκείνες τις περιοχές.

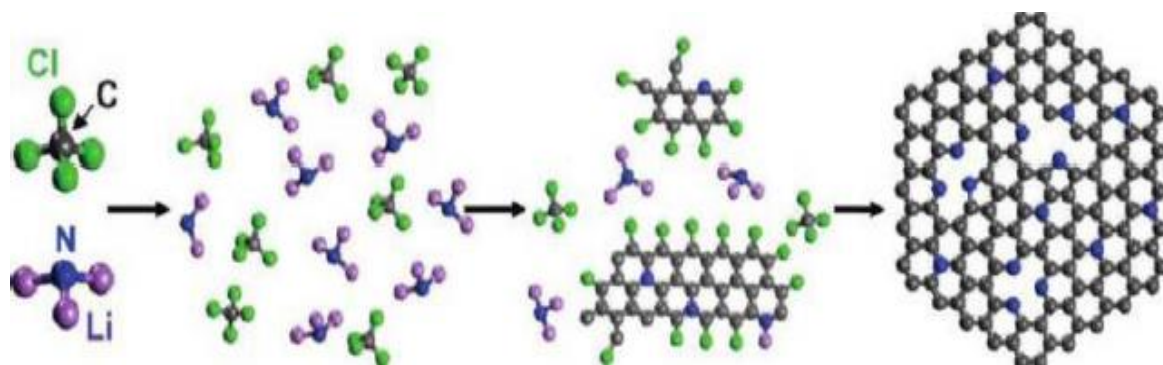
Σύνθεση εμπλουτισμένου N γραφένιου είναι επίσης εφικτή εν μέσω διεργασίας ανόπτησης σε περιβάλλον NH_3/Ar , όπου υλοποιείται ταυτόχρονη αναγωγή του αρχικού υλικού GO, πιο αποτελεσματική και από την αντίστοιχη με ατμόσφαιρα H_2 . Η διαδικασία του doping ολοκληρώνεται στους $500^\circ C$ και το ποσοστό της φτάνει έως και 5%, ενώ η εν λόγω μέθοδος έχει δυνατότητα παραγωγής αυξημένης ποσότητας N-doped γραφένιου της τάξεως γραμμαρίων. Η αποτελεσματικότητα του εμπλουτισμού φαίνεται να εξαρτάται από τον αριθμό των οξυγονούχων ομάδων του οξειδωμένου γραφένιου.

Εναλλακτικά μπορεί να εφαρμοστεί υδροθερμική κατεργασία κολλοειδούς διασποράς GO παρουσία αμμωνίας και υδραζίνης για το σχηματισμό μερικώς εμπλουτισμένου γραφένιου. Στη συγκεκριμένη πειραματική οδό οι θερμοκρασιακές συνθήκες είναι αυτές που καθορίζουν σε εκτεταμένο βαθμό την επιφανειακή δομή των τελικών γραφενικών νανοπεταλιών.

Όσον αφορά την επί τόπου προσάρτηση των ατόμων N στο γραφενικό δίκτυο, αυτή παρατηρείται κατά τη διάρκεια της CVD συνθετικής μεθόδου, όπου το αρχικό μείγμα αερίων που χρησιμοποιείται αποτελείται από μεθάνιο και αμμωνία και το υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθεται το νεοσυσταθέν υλικό είναι χάλκινο. Η ενσωμάτωση του αζώτου στη γραφενική δομή

πραγματοποιείται ταυτόχρονα με το σχηματισμό των γραφενικών επιπέδων και το ποσοστό της υπολογίζεται στο 8,9% σύμφωνα με την ανάλυση μέσω XPS.

Άλλη πειραματική διαδικασία ενός σταδίου με προοπτικές μαζικής παραγωγής, λόγω της δυνατότητας απόδοσης αυξημένων ποσοτήτων εμπλουτισμένου με άζωτο γραφένιου, περιλαμβάνει τη διαλυτο-θερμική (solnothermal) επεξεργασία μέσω αντίδρασης τετραχλωράνθρακα και νιτριδίου του λιθίου Li_3N . Περαιτέρω υπολογισμοί με βάση τεχνικές χαρακτηρισμού καταλήγουν σε ποσοστό εμπλουτισμού από 4,5% έως 16,4%.



Εικόνα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης N-doped γραφένιου μέσω διαλυτο-θερμικής επεξεργασίας

Μία ακόμα ενδιαφέρουσα μεθοδολογία για το σχηματισμό N-doped γραφένιου περιλαμβάνει τη χρήση τόξου ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge, εκκένωση ηλεκτρικού ρεύματος κατά μήκος στήλης αερίου που ιονίζεται). Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ηλεκτρόδια άνθρακα μαζί με υδρογόνο και πυριδίνη $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ή αμμωνία.

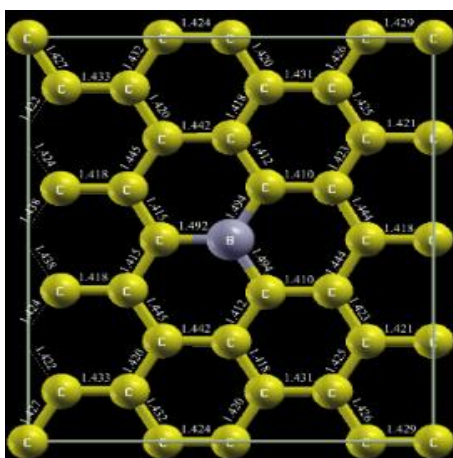
6.2 Εμπλουτισμός τύπου p

Ο εμπλουτισμός αυτού του τύπου, που αφορά περισσότερο την υποκατάσταση ατόμων του γραφενικού πλέγματος από άτομα βορίου (B-doped γραφένιο), δεν έχει μελετηθεί όσο και ο προηγούμενος και τα πειραματικά δείγματα είναι πιο περιορισμένα.

Η μέθοδος τόξου ηλεκτρικής εκκένωσης που αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να οδηγήσει και σε p-doped γραφένιο, αν χρησιμοποιηθούν γραφίτικα ηλεκτρόδια με βόριο ή ένα μείγμα αερίων αποτελούμενο από υδρογόνο και διβοράνιο B_2H_6 .

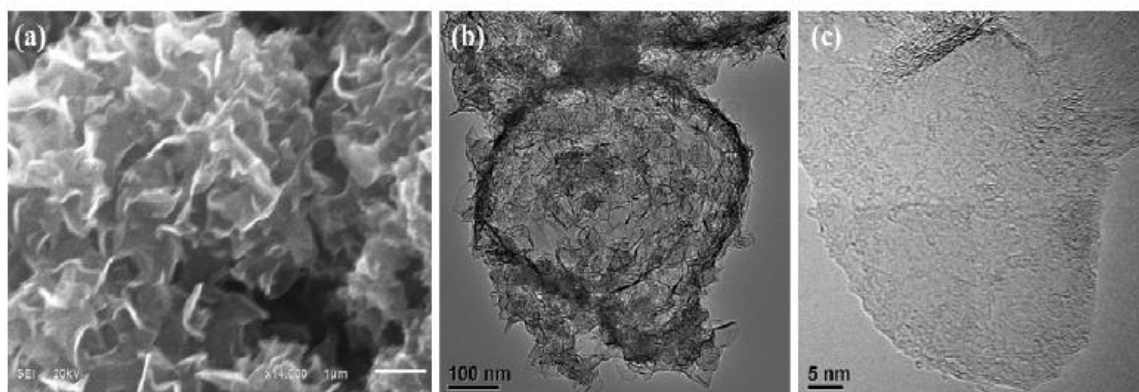
Η θερμική αποφλοιώση οξειδίου του γραφίτη σε περιβάλλον τριφθοριούχου βορίου BF_3 οδηγεί και αυτή στη σύνθεση B-doped γραφένιου η οποία

επηρεάζεται άμεσα από τις θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν και τη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα της διεργασίας.



Εικόνα 6.2: Δομικό μοντέλο της υποκατάστασης βορίου στο γραφενικό επίπεδο

Η σύνθεση B-doped γραφενικού παραγώγου είναι δυνατή και μέσω μη καταλυτικής θερμικής διεργασίας ανόπτησης παρουσία τριοξειδίου του βορίου B_2O_3 με το τελικό υλικό να περιέχει ατομικό ποσοστό 3,2% σε βόριο, όπως φαίνεται από την ανάλυση των φασμάτων XPS. Η ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία που παρουσιάζει ως προς την αντίδραση αναγωγής ORR (Oxygen Reduction Reaction) κάνει πιθανή τη χρήση του εμπλουτισμένου αυτού γραφένιου ως καταλύτη καθόδου σε κελιά καυσίμου.

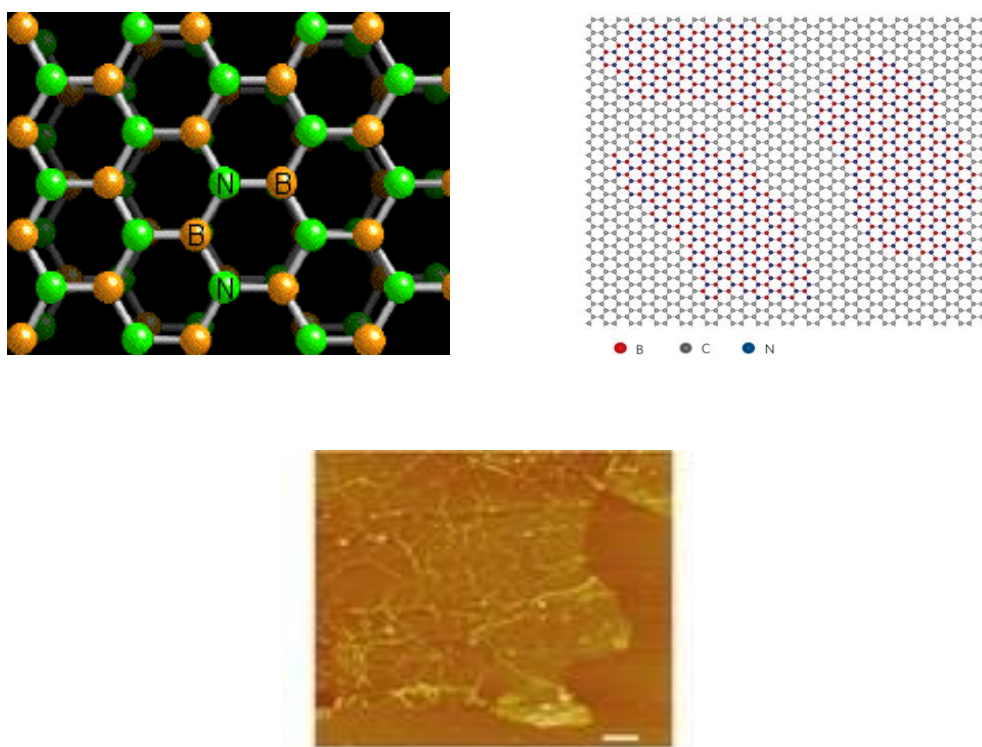


Εικόνες 6.3-6.5: Απεικονίσεις a) SEM, b) TEM και c) TEM υψηλής ανάλυσης B-doped γραφένιου

6.3 Ειδική περίπτωση συνδυασμένου εμπλουτισμού

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα δημιουργίας γραφενικών φύλλων που συνδυάζουν στο πλέγμα τους και N και B doping. Αυτός ο ιδιαίτερος τύπος εμπλουτισμού είναι εφικτός μέσω της μεθόδου CVD στην οποία πραγματοποιείται ταυτόχρονη εναπόθεση ατομικών στρωμάτων εξαγωγικού νιτριδίου του βορίου (h-BN) και γραφένιου με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση

των δύο υλικών. Το κρυσταλλικό h-BN εμφανίζει δομή ανάλογη του γραφένιου αλλά συμπεριφορά που προσεγγίζει τη μονωτική. Τα νεοσυσταθέντα φύλλα περιλαμβάνουν περιοχές νιτριδίου του βορίου τυχαία διασκορπισμένες στην ολική γραφενική επιφάνεια, που τους προσδίδουν νέες ηλεκτρικές ιδιότητες εξαρτώμενες από τη ρυθμιζόμενη αναλογία γραφένιου και h-BN. Το επόμενο σημαντικό βήμα για την ολοκλήρωση αυτής της πειραματικής διεργασίας είναι η απομόνωση ενός μόνο στρώματος αυτού του υβριδικού υλικού που δεν έχει ακόμα επιτευχθεί.



Εικόνες 6.6-6.9: Δομή h-BN, Δομή υβριδίου h-BN και γραφένιου και AFM απεικόνιση του υβριδικού αυτού υλικού

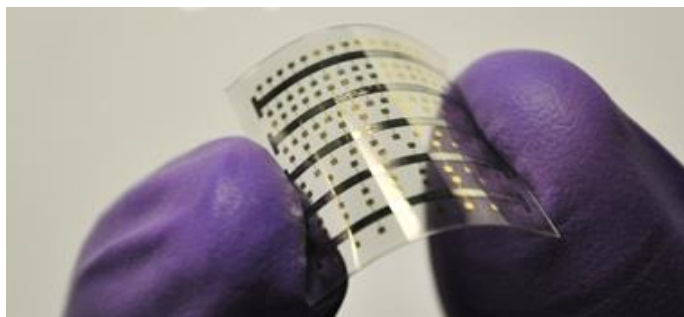
Όλες οι πειραματικές διεργασίες των παραπάνω κεφαλαίων, οι οποίες συνεχίζουν να εξελίσσονται, αποτελούν απλώς ένα μικρό δείγμα της χημείας ενεργοποίησης του γραφένιου. Η προσπάθεια παραγωγής καταλληλότερων γραφενικών προϊόντων διαρκώς εμπλουτίζεται από καινοτόμες μεθόδους, με σκοπό την εκτεταμένη πρακτική χρήση τους σε πολλαπλές μελλοντικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 7: Μελλοντικές εφαρμογές γραφένιου

Αν και έχουν γίνει ήδη αναφορές σε ορισμένες από αυτές, στο παρακάτω κεφάλαιο γίνεται μία πιο συγκεκριμένη παρουσίαση των πιο διαδεδομένων μελλοντικών εφαρμογών του μοναδικού αυτού υλικού που ενδέχεται να προσφέρουν λύσεις σε κρίσιμα θέματα της σύγχρονης τεχνολογικής έρευνας.

7.1 Ηλεκτρονικές εφαρμογές

Αυτού του τύπου οι εφαρμογές γραφένιου έχουν διερευνηθεί διεξοδικά λόγω κυρίως των ιδιαίτερων ηλεκτρικών και θερμικών γνωρισμάτων του, αλλά και της πολύ λεπτής μορφής του. Οι τεχνολογικές απαιτήσεις συνεχώς αυξάνονται και επιβάλλουν την παραγωγή όλο και πιο αποδοτικών ηλεκτρονικών διατάξεων. Μία πολύ σημαντική χρήση του γραφένιου προς αυτή την κατεύθυνση είναι η εφαρμογή του σε ολοκληρωμένα κυκλώματα ή τσιπ (ICs-Integrated Circuits) ως υλικό ημιαγώγιμου υποστρώματος που στο μέλλον μπορεί να αντικαταστήσει το πυρίτιο. Τα πλεονεκτήματα ενός μόνο τρανζίστορ ή ολόκληρου τσιπ που περιέχουν το δισδιάστατο υλικό έναντι των αντίστοιχων συμβατικών θα μπορούσαν να είναι πολλαπλά. Μικρότερες σε μέγεθος και ταχύτερες, οι μελλοντικές ηλεκτρονικές μικροσυσκευές ενδεχομένως να αναπτύσσουν χαμηλότερες θερμοκρασίες στο εσωτερικό τους εξαιτίας της παρουσίας του γραφένιου και επομένως θα λειτουργούν με μικρότερα ποσά ενέργειας και θα διαρκούν περισσότερο. Ήδη η ενσωμάτωση στρώματος γραφένιου σε τέτοιες συσκευές μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία κατά 25%.



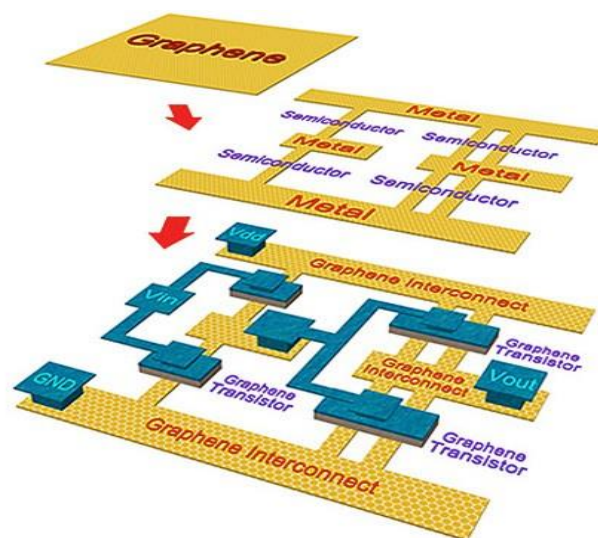
Εικόνα 7.1: Φωτογραφία 35 συσκευών τρανζίστορ CVD γραφένιου σε υπόστρωμα PET

Η σύνθεση τρανζίστορ FET με γραφένιο έχει γίνει εφικτή από διάφορες ερευνητικές ομάδες, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χωρίς όμως ακόμα να παρουσιάζονται ανταγωνιστικά σε σχέση με τα πυριτικά ως προς τη δυνατότητα πρακτικής εφαρμογής, αφού οι απόπειρες της διάνοιξης του ενεργειακού του χάσματος καταλήγουν συνήθως σε μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η ύπαρξη αυτού του χάσματος αντιπροσωπεύει τη λογική πύλη του τρανζίστορ και είναι απαραίτητη για τη λειτουργία του. Αντί όμως να στοχεύουν στην παραγωγή γραφενικών τρανζίστορ με μηχανισμό ανάλογο των πυριτικών, ορισμένοι επιστήμονες προσπαθούν πλέον να

εκμεταλλευτούν το φαινόμενο της αρνητικής διαφορικής αντίστασης που εκδηλώνεται στο γραφένιο για την κατασκευή ενός νέου πρωτοποριακού τύπου τρανζίστορ. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται υπό ορισμένες συνθήκες και αφορά την παράδοση πτώση της τάσης του κυκλώματος όταν η ένταση του ρεύματος που διαπερνά το γραφενικό υλικό αυξάνεται. Αυτή η μείωση της τάσης θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως λογική πύλη στο καινοτόμο τρανζίστορ, που εικάζεται ότι θα λειτουργεί σε ταχύτητες πολλαπλάσιες των συμβατικών.

Το επόμενο βήμα πέρα από τη ανάπτυξη των τρανζίστορ, η κατασκευή δηλαδή του πρώτου ολοκληρωμένου κυκλώματος βασισμένου σε γραφενικό υλικό, πραγματώθηκε από την ερευνητική ομάδα της IBM (International Business Machines) με επικεφαλή τον Έλληνα Φαίδων Αβούρη, η οποία κατάφερε να ξεπεράσει τη δυσκολία συνδυασμού των γραφενικών τρανζίστορ με τα μεταλλικά υλικά που απαιτούνται σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα. Η νέα αυτή συσκευή είναι κατάλληλη για συστήματα ασύρματων επικοινωνιών και την ενίσχυση της εμβέλειας, ενώ δυνητικά θα μπορούσε να επιτρέψει από τη βελτιωμένη λήψη σήματος των κινητών τηλεφώνων έως και την απεικόνιση του εσωτερικού αντικειμένων χωρίς τη χρήση των επιβλαβών ακτίνων Χ.

Το ολοκληρωμένο αυτό κύκλωμα, αν και πρωτοποριακό, διαθέτει πολλά μέρη κατασκευασμένα από συμβατικά υλικά. Η ερευνητική ομάδα του πανεπιστημίου στην Καλιφόρνια στη Santa Barbara, στην προσπάθεια να αναβαθμίσει τη γραφενική τεχνολογία, πρότεινε ένα θεωρητικό μοντέλο κυκλώματος αποκλειστικά παρασκευασμένο από γραφένιο, βασισμένο στην δυνατότητα χειρισμού και μετατροπής της συμπεριφοράς των νανολωρίδων του δισδιάστατου υλικού από ημιαγώγιμη σε μεταλλική, ανάλογα με το πάχος τους.



Εικόνα 7.2: Σχηματική αναπαράσταση της δομής ολοκληρωμένου κυκλώματος αποκλειστικά από γραφένιο

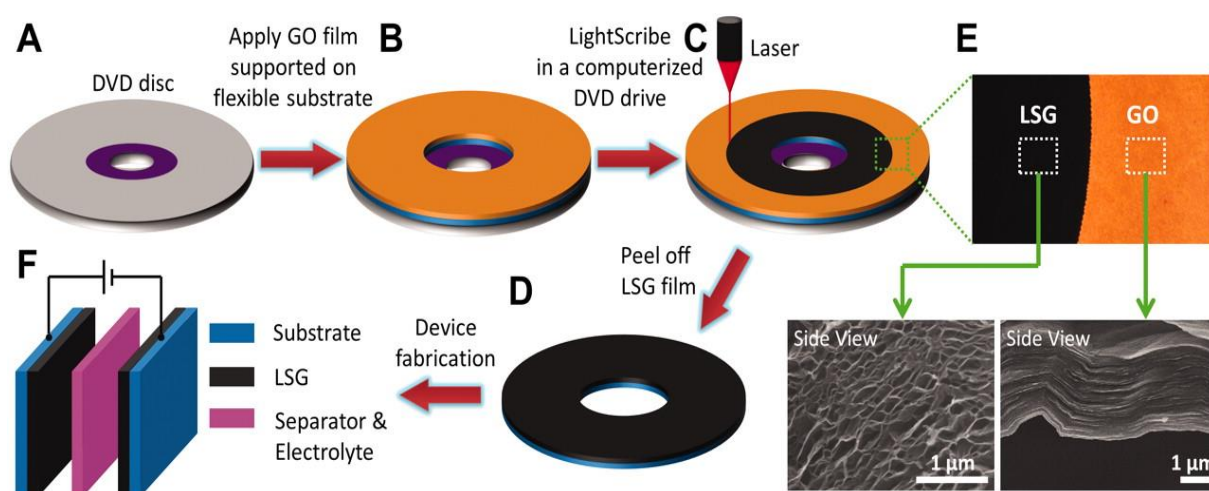
Ο σχετικά νεοσύστατος τομέας της σπιντρονικής (spintronics) μπορεί και αυτός να εκμεταλλευτεί το γραφένιο και τις ιδιότητές του για την κατασκευή καινοτόμων συσκευών. Ο κλάδος αυτός επιχειρεί να εκμεταλλευτεί την ιδιοστροφορμή (spin) των ηλεκτρονίων και να χειριστούν κατάλληλα τις δύο καταστάσεις που εμφανίζει προς σύνθεση για παράδειγμα τρανζίστορ νέας τεχνολογίας. Τα αναβαθμισμένα αυτά τρανζίστορ μπορούν να έχουν αντίστοιχη μορφή με τα συμβατικά, με μαγνητική είσοδο και έξοδο που συνδέονται από μία δίοδο διέλευσης ηλεκτρονίων που όμως θα μετακινούνται λόγω μαγνητισμού και όχι λόγω ροής ηλεκτρικού ρεύματος. Η δυσκολία έγκειται ότι στην πρακτική κλίμακα των τρανζίστορ οι ατομικές αλληλεπιδράσεις που συναντούν τα ηλεκτρόνια στη δίοδο επηρεάζουν το spin τους πριν φτάσουν στην έξοδο με αποτέλεσμα το σήμα χάνεται. Το ολλοστρωματικό γραφένιο όμως, όπως αναφέρει ο Gao και οι συνεργάτες του, δύναται να επιτρέψει στο σήμα spin να μεταφέρεται σε απόσταση έως και 5 μm ανεπηρέαστο (spin relaxation length) σε θερμοκρασία δωματίου. Το γεγονός αυτό του προσδίδει σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με άλλα υλικά για τη χρήση σε τέτοιου είδους συσκευές, οι οποίες πέρα από τις περιορισμένες ενεργειακές τους απαιτήσεις, θα είναι και ταχύτερες.

7.2 Ενεργειακές και περιβαλλοντολογικές εφαρμογές

Η ανάγκη της σύγχρονης εποχής για εναλλακτικές μορφές ενέργειας είναι πλέον επιτακτική και απασχολεί μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας. Το γραφένιο, πέρα από τη βελτίωση των μπαταριών Li-ion που αφορά τις συμβατικές τεχνολογίες ενέργειας, μπορεί να αναβαθμίσει μελλοντικά και τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών συστημάτων, τα οποία αποτελούν πολύ σημαντικό μέρος της τεχνολογίας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το μοναδικό αυτό υλικό είναι ιδανικό για την κατασκευή τέτοιων κελιών εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητας, του ημιαγώγιμου χαρακτήρα, της διαφάνειάς του αλλά και της εξαιρετικά λεπτής δομής του. Πρόσφατα η ομάδα του Wang κατόρθωσε να συνθέσει φωτοβολταϊκό κελί περοβσκίτη με συλλέκτη γραφενικό υλικό ενεργοποιημένο μέσω TiO₂NPs που έφτασε το πρωτοφανές ποσοστό μετατροπής ενέργειας 15,6%. Τα καινοφανή φωτοβολταϊκά συστήματα, εκτός από τη βελτιωμένη απόδοση και το περιορισμένο κόστος, θα είναι ενδεχομένως τόσο λεπτά και ελαστικά ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν στα εξωτερικά τοιχώματα των κτιρίων και γενικά σε επιφάνειες όλων των ειδών, οδηγώντας έτσι σε μία νέα γενιά ηλιακά τροφοδοτούμενων και φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων.

Μία ακόμα επαναστατική κατηγορία ενεργειακών συσκευών που μπορεί να αποτελεί την εναλλακτική λύση σε καίρια ζητήματα όπως των ορυκτών καυσίμων είναι οι υπερπυκνωτές, οι οποίοι συνδυάζουν την ικανότητα των μπαταριών για εκτεταμένη αποθήκευση ενέργειας με τον ταχύτατο χρόνο

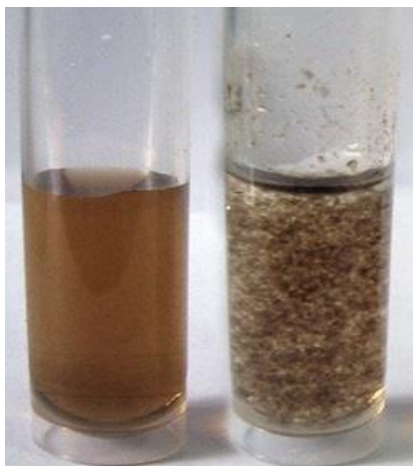
φόρτισης και εκφόρτισης των πυκνωτών. Έτσι, θα μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν ακόμα και ως κινητήρες αυτοκινήτων που θα χρειάζονται αντί για καύσιμα μία απλή και σύντομη επαναφόρτιση. Λόγοι που δεν είναι διαδεδομένη η χρήση τους είναι το υψηλό τους κόστος και η χαμηλή πυκνότητα ενέργειας, οι οποίοι μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη χρήση του γραφένιου ως υλικού κατασκευής. Οι επιστήμονες του πανεπιστημίου της Καλιφόρνια στο Los Angeles (UCLA) ανέπτυξαν μια εύχρηστη και χαμηλού κόστους τεχνική κατασκευής πρωτότυπου υπερπυκνωτή γραφένιου με βελτιωμένες επιδόσεις, χρησιμοποιώντας συσκευή DVD για την αναγωγή του GO. Οι υπερπυκνωτές γραφένιου, ως υλικό φιλικό προς το περιβάλλον, προτιμούνται σαφώς από τις συμβατικές μπαταρίες που ως γνωστόν περιέχουν τοξικές ουσίες που το βλάπτουν.



Εικόνα 7.3: Σχηματική αναπαράσταση της παραπάνω διαδικασίας κατασκευής υπερπυκνωτή γραφένιου

Όσον αφορά διεργασίες πράσινης χημείας, το «θαυματοργό υλικό» επιδεικνύει ικανότητα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα CO₂ αλλά και εξυγίανσης μολυσμένου νερού. Σχετικά με την κατακράτηση του CO₂, γραφενικό παράγωγο με N-doping παρουσιάζει αυξημένη απορρόφηση του αέριου ρυπαντή σε αναλογία που αγγίζει τα 4,3 mmol/gr CO₂. Μετά την απαραίτητη ενεργοποίηση για να αποκτήσει διαλυτότητα, το γραφένιο δύναται να απορροφήσει διάφορους οργανικούς ρυπαντές από τα υδατικά διαλύματα οι οποίοι προσαρτώνται στην επιφάνειά του μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και έτσι απομακρύνονται από τον κύριο όγκο του υδατικού μέσου. Ορισμένες φορές σε αυτού του τύπου τις διεργασίες απαιτείται η χρήση ταισιενεργών ουσιών για την αποφυγή π-π στοίβαξης, αλλά σε εν γένει τα γραφενικά παράγωγα ήδη αποδεικνύονται αρκετά αποτελεσματικά. Ενδεικτικά αναφέρεται η 99% απόδοση στην απομάκρυνση της χρωστικής methylene blue, η υψηλή απόδοση και εκλεκτικότητα στην κατακράτηση αρσενικού και κατιόντων υδραργύρου Hg και στην απομάκρυνση της δισφαινόλης A C₁₅H₁₆O₂. Επίσης το οξείδιο του

γραφένιου μπορεί να απορροφήσει από τα υδατικά διαλύματα ακόμα και ραδιενεργές ουσίες και στο μέλλον ίσως χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση χώρων μολυσμένων από ραδιενεργά στοιχεία, όπως στην περιοχή της Φουκουσίμα.



Εικόνα 7.4: Φωτογραφία διαλυμάτων GO (αριστερά) και GO με προσθήκη προσομοιώματος πυρηνικών αποβλήτων (δεξιά) τα οποία γρήγορα σχηματίζουν εμφανή συσσωματώματα προς εύκολη απομάκρυνση

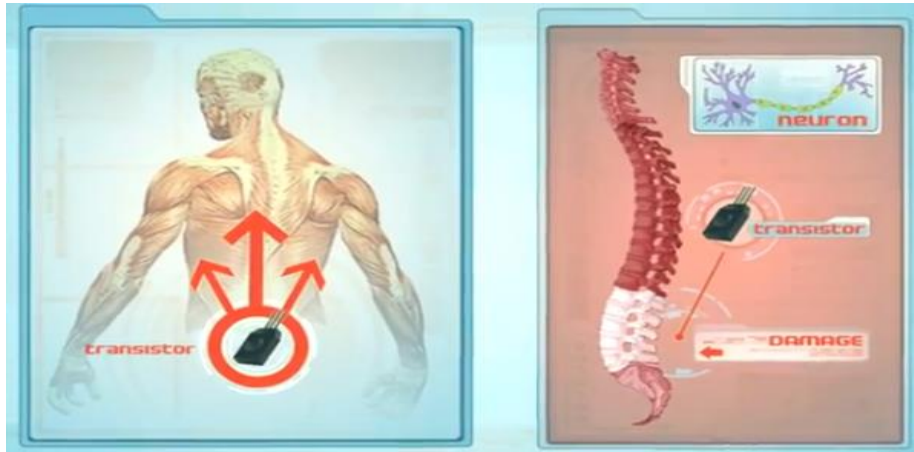
Σημαντική είναι και η πιθανή συνεισφορά του γραφένιου στην αναβάθμιση της λειτουργίας των κελιών καυσίμου, καθώς παρουσιάζει ισχυρή ηλεκτροκαταλυτική δράση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της διεργασίας των εναλλακτικών αυτών συσκευών.

7.3 Εφαρμογές στη βιοϊατρική

Αναφορές σε ενδεχόμενη χρήση γραφένιου σε αυτού του είδους τις τεχνολογίες έχει γίνει και σε προηγούμενα κεφάλαια. Η χορήγηση μη υδατοδιαλυτών φαρμακευτικών ουσιών στον οργανισμό, η ταχύτερη ανάγνωση αλληλουχίας DNA και η παραγωγή πιο εξελιγμένων βιοαισθητήρων είναι μερικές από τις μελλοντικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί το γραφένιο να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμο.

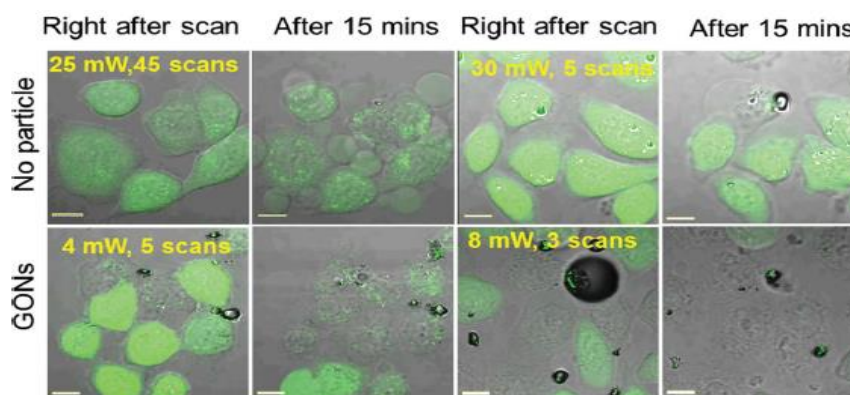
Η ελαστικότητα, η εξαιρετικά λεπτή δομή, η ανθεκτικότητα στα διαλύματα ηλεκτρολυτών που εντοπίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό και φυσικά η αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα του δισδιάστατου υλικού του προσδίδουν βιοσυμβατότητα και σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων υλικών για την κατασκευή βιονικών συσκευών. Γερμανοί επιστήμονες έχουν κατορθώσει ακόμα και την απευθείας καλλιέργεια κυττάρων με μορφή ανάλογη μυοκαρδίου πάνω σε γραφενικό τρανζίστορ τύπου FET προς ανίχνευση των αλλαγών στα ηλεκτρολυτικό μέσο που τα περιβάλλει, στοχεύοντας στην κατασκευή εμφυτευμάτων αμφιβληστροειδούς που θα επιτρέψουν την όραση σε τυφλά άτομα.

Μελλοντικά, τέτοιου τύπου τρανζίστορ γραφένιου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και για τη θεραπεία τραυματισμών της σπονδυλικής στήλης. Συνδεδεμένη με το υγιές μέρος του νωτιαίου μυελού, η γραφενική συσκευή με την υψηλή της αγωγιμότητα μπορεί εν δυνάμει να στείλει το ηλεκτρικό σήμα που δέχεται στα νευρικά κύτταρα στα υπόλοιπα όργανα του σώματος παρακάμπτοντας τελείως τη βλάβη.



Εικόνα 7.5: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας γραφενικού τρανζίστορ για θεραπεία τραυματισμών σπονδυλικής στήλης

Ο Li και οι συνεργάτες του διερεύνησαν επίσης το ρόλο των νανοδομών του GO (GON) στην επιτάχυνση της καταστροφής καρκινικών κυττάρων μέσω της δημιουργίας μικροφουσαλίδων (microbubbling). Η διαδικασία αυτή αναφέρεται στην αρχική ενσωμάτωση των GON στα καρκινικά κύτταρα και τη μετέπειτα ακτινοβολήση τους με ειδικό laser (femtosecond laser beam). Η κατεργασία αυτή οδηγεί στην ταχύτερη αναγωγή των GON στην ανηγμένη τους μορφή (RGON) και το σχηματισμό μικροφουσαλίδων οι οποίες μειώνουν την απαιτούμενη ισχύ του laser σε ποσοστό πάνω από 50%, κάνοντας πιο ασφαλή τη χρήση του. Επομένως το γραφένιο δύναται να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον και για την αναβάθμιση μεθόδων αντικαρκινικής θεραπείας.



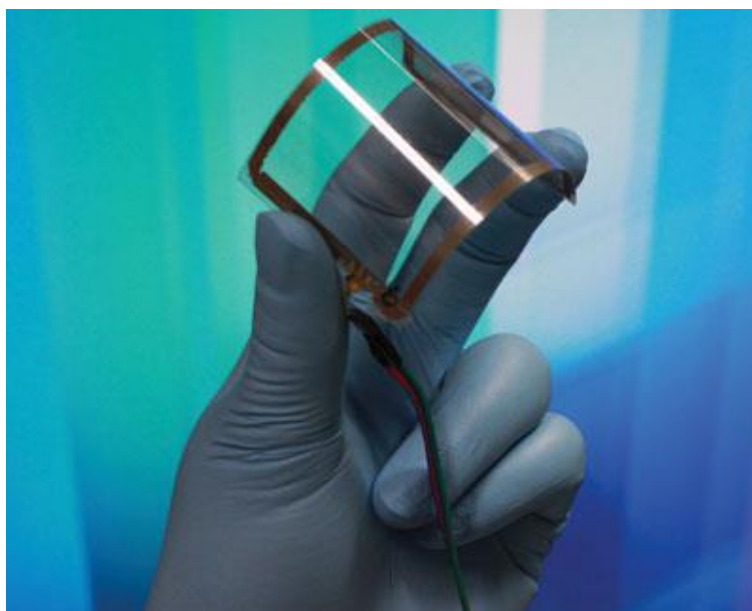
Εικόνα 7.6: Απεικόνιση της καταστροφής καρκινικών κυττάρων με GON μέσω της προαναφερθείσας κατεργασίας με laser

7.4 Εφαρμογές σε διάφορους τομείς

Υπάρχουν και άλλες ενδιαφέρουσες πιθανές χρήσεις του γραφένιου που μπορεί να μην αφορούν τα επείγοντα θέματα της σύγχρονης εποχής αλλά σίγουρα θα διευκολύνουν τον τρόπο ζωής μας. Μία από αυτές είναι η εφαρμογή του σε οθόνες αφής, οι οποίες θα δύναται να είναι τόσο λεπτές όσο ένα φύλλο χαρτί, ελαστικές, άθραυστες, ελαφριές και ταυτόχρονα κατασκευασμένες από ένα σχετικά φθινό υλικό σε σχέση με τα ήδη υπάρχοντα. Αυτό αναμένεται να είναι και ένα από τα πρώτα διαθέσιμα εμπορικά γραφενικά προϊόντα, καθώς τεχνολογικοί κολοσσοί στον τομέα κατασκευής των κινητών τηλεφώνων και οθονών, όπως η εταιρεία Samsung, έχουν επενδύσει πολύ χρόνο, ενέργεια και φυσικά πολλά χρήματα για τη διερεύνηση τέτοιου είδους εφαρμογών, καταθέτοντας συνεχώς πατέντες που αφορούν γραφενικά υλικά.

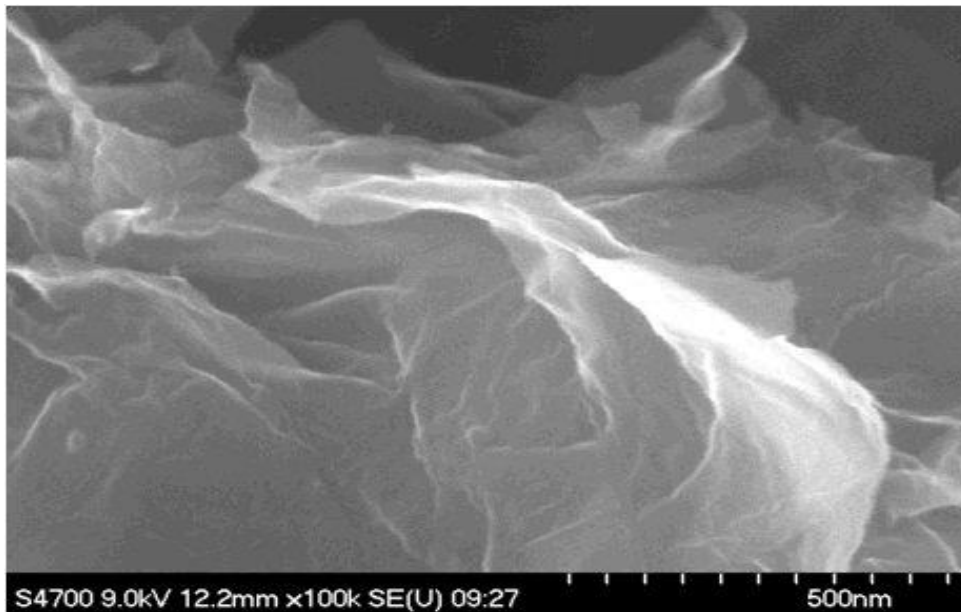
Το γραφένιο έχει ήδη χρησιμοποιηθεί από την εταιρεία Head στην κατασκευή ιδιαίτερα ελαφριάς ρακέτας τένις (!) την οποία προωθεί ένας από τους κορυφαίους τενίστες της σύγχρονης εποχής, ο Novak Djokovic.

Άλλες πολύ μακρινές εφαρμογές περιλαμβάνουν την κατασκευή οικιακών σκευών με εξωτερική οθόνη που θα προειδοποιεί για υψηλές συγκεντρώσεις παθογόνων μικροοργανισμών, τη μελλοντική παραγωγή των πολύ λεπτών πλέον ηλεκτρονικών συσκευών μέσω εκτυπωτών, και ταχύτατους κβαντικούς (σπιντρονικούς) υπολογιστές που θα μπορούν να εξετάζουν εκατομμύρια ενδεχόμενα ταυτόχρονα.



Εικόνα 7.7: Φωτογραφία οθόνης αφής γραφένιου με διαφανή ηλεκτρόδια

Το γραφένιο λοιπόν πληροί, χωρίς αμφιβολία, όλες τις προϋποθέσεις ώστε να αποτελέσει ο ακρογωνιαίος λίθος των τεχνολογικών επιτευγμάτων του 21^{ου} αιώνα. Μένει να δούμε πότε και αν θα μπορέσει η ερευνητική κοινότητα να αποσαφηνίσει όλες τις ιδιότητες του και να εξελιχθεί επαρκώς για να καταφέρει να «τιθασεύσει το θαυματουργό υλικό».



Εικόνα 7.8: SEM απεικόνιση μονοστρωματικού GO

ΑΝΑΦΟΡΕΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <http://felix.physics.sunysb.edu/~allen/Pdffiles/graphene-electrons.pdf>
- [http://www.chemistry.upatras.gr/~klouras/edu/chem_gen_files/Lectures/5Chemical-Bond\(II\)_Quantum_Mechanics%20S59.pdf](http://www.chemistry.upatras.gr/~klouras/edu/chem_gen_files/Lectures/5Chemical-Bond(II)_Quantum_Mechanics%20S59.pdf)
- <http://www.physics.upenn.edu/~kane/pedagogical/295lec3.pdf>
- <http://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.UuVZuJJYmIV>
- <http://www.bbc.co.uk/news/science-environment-18782151>
- http://www.physics.ntua.gr/pdf_doc_files/seminario_fysikhs_2012/2012%20Boutyras%20Konstantinos.pptx
- http://www.physics.ntua.gr/pdf_doc_files/seminario_fysikhs_2012/2012%20Mpika%20Aikaterinh.pptx
- http://www.physics.ntua.gr/pdf_doc_files/seminario_fysikhs_2007/Keramidas.ppt
- <http://www.123seminaronly.com/Seminar-Reports/018/67253886-graphene.pdf>
- http://www.physics.ntua.gr/pdf_doc_files/seminario_fysikhs_2011/madeshs.ppt
- http://seminars.physics.auth.gr/old_htm_files/Seminar1-2010-Arvanitidis.pdf
- http://online.kitp.ucsb.edu/online/graphene-m09/fuhrer/pdf/Fuhrer_LowDimGraphene_KITP
- <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/841789/fig4/>
- <http://www.nyu.edu/pages/mathmol/library/hydrocarbons/>
- <http://www.staff.ncl.ac.uk/r.w.harrington/polyethyleneglycol.html>
- <http://sr.wikipedia.org/wiki/SN-38>
- <http://pslc.ws/macrog/kidsmac/pmma.htm>
- <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Vision/Vision.html>
- <http://panorasi.blogspot.gr/2011/02/blog-post.html>
- <http://neurosciencestuff.tumblr.com/post/37514384333/new-understanding-of-how-we-see-colors>
- <http://comporgchem.com/blog/?p=1573>
- <http://www.springermaterials.com/docs/substance/ZTRKVQDPVGDADTTG.html>
- <http://www.cambridgenanotechald.com/atomic-layer-deposition.html>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Congo_red
- http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_green
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Thionine>

<http://www.rheothing.com/2011/06/is-it-peg-or-peo.html>

<https://www.cs.duke.edu/~reif/temp/IN.VITRO.EVO/OTHER/DNA%20AuNP/Taton%20Protocol.pdf>

<https://www.merckmillipore.com>

<http://www.megantech.pl/en/top/graphene/kish-graphite/>

<https://graphene-supermarket.com/RGO-Palladium-nanoparticles-0.2-grams.html>

http://oximaton.drwx.eu/files/txn_sygk_mathima_4_matzinos.pdf

<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/single/articleFullText.htm?publicId=2190-4286-2-45>

<http://nextbigfuture.com/2010/03/atomic-layers-of-hybridized-boron.html>

<http://www.physik.unizh.ch/groups/grouposterwalder/kspace/BNhome/BNhome.htm>

<http://www.paristechreview.com/2013/09/30/graphene-replace-silicon/>

<http://www.chalmers.se/en/news/Pages/Graphene-provides-efficient-electronics-cooling.aspx>

<http://phys.org/news/2013-08-bad-gap-problem-graphene-negative.html>

<http://www.foxnews.com/tech/2011/06/13/first-graphene-based-computer-chip-may-shake-up-silicon-valley/>

<http://web.tee.gr/grafenio-to-mellon-mas/>

<http://www.engadget.com/2013/10/25/scientists-show-how-to-make-graphene-circuit/>

<http://spectrum.ieee.org/semiconductors/devices/graphene-goes-the-distance-in-spintronics>

<http://www.youtube.com/watch?v=SXmVnHgwOZs>

<http://www.youtube.com/watch?v=NPResi9p5uU>

<http://www.sciencemag.org/content/335/6074/1326/F1.expansion.html>

http://greek.ruvr.ru/2013_01_11/100715140/

<http://scitechdaily.com/graphene-oxide-removes-radioactive-material-from-water/>

<http://physicsworld.com/cws/article/news/2013/feb/20/graphene-transistors-give-bioelectronics-a-boost>

<http://graphenemining.wordpress.com/2012/12/16/graphene-as-an-implant-nano-way/>

<http://www.tovima.gr/science/technology-planet/article/?aid=527511>

<http://www.nature.com/nature/journal/v465/n7301/full/465988e.html>

<http://www.nanocs.com/graphene.htm>

The electronic properties of graphene, A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, 2009

Graphene re-knits its holes, Recep Zan, Quentin M. Ramasse³, Ursel Bangert, Konstantin S. Novoselov, 2012

Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, Eric Pop, Vikas Varshney, Ajit K. Roy, 2012

Experimental Review of Graphene, Daniel R. Cooper, Benjamin D'Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, Victor Yu, 2012

Chemical functionalization of graphene and its applications, Tapas Kuila, Saswata Bose, Ananta Kumar Mishra, Partha Khanra, Nam Hoon Kim, Joong Hee Lee

Elastic properties of hydrogenated graphene, Emiliano Cadelano, Pier Luca Palla, Stefano Giordano, Luciano Colombo, 2010

Noncovalent Functionalization of Graphene in Suspension, Wenzhi Yang, Sultan Akhtar, Klaus Leifer, Helena Grennberg, 2013

Production, properties and potential of graphene, Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin, 2010

Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials, Teng Zhang, Qingzhong Xue, Shuai Zhang, Mingdong Dong, 2012

Graphene prehistory, A K Geim, 2011

From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future, Daniel R. Dreyer, Rodney S. Ruoff, Christopher, W. Bielawski, 2010

The rise of graphene, A.K. Geim, K.S. Novoselov, 2013

Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications, Vasilios Georgakilas, Michal Otyepka, Athanasios B. Bourlinos, Vimlesh Chandra, Namdong Kim, K. Christian Kemp, Pavel Hobza, Radek Zboril, Kwang S. Kim, 2012

Chemical functionalization of graphene, DW Boukhvalov, M I Katsnelson, 2009

Fluorographene: a Two Dimensional Counterpart of Teflon, R. R. Nair, W. C. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng³, W. Strupinski⁵, L. G. Bulusheva⁶, A. V. Okotrub⁶, I. V. Grigorieva¹, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim, 2010

Colossal negative magnetoresistance in dilute fluorinated graphene, X. Hong, S.-H. Cheng, C. Herding, J. Zhu, 2011

Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives, Frantisek Karlicky, Kasibhatta Kumara Ramanatha Datta, Michal Otyepka, Radek Zboril, 2013

Properties of Fluorinated Graphene Films, Jeremy T. Robinson, James S. Burgess, Chad E. Junkermeier, Stefan C. Badescu, Thomas L. Reinecke, F. Keith Perkins, Maxim K. Zalalutdniov, Jeffrey W. Baldwin, James C. Culbertson, Paul E. Sheehan, Eric S. Snow, 2010

Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage, Yuhai Hu, Xueliang Sun, 2013

Graphene in Mice: Ultrahigh In Vivo Tumor Uptake and Efficient Photothermal Therapy, Kai Yang, Shuai Zhang, Guoxin Zhang, Xiaoming Sun, Shuit-Tong Lee, Zhuang Liu, 2010

Οργανική Χημεία, John McMurry, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012

Surface Functionalization of Graphene with Polymers for Enhanced Properties, Wenge Zheng, Bin Shen, Wentao Zhai, 2013

Porphyrin counter anion in imidazolium-modified graphene-oxide, Nikolaos Karousis, Solon P. Economopoulos, Evangelia Sarantopoulou, Nikos Tagmatarchis, 2010

Functionalization of surfactant wrapped graphene nanosheets with alkylazides for enhanced dispersibility, Sajini Vadukumpully, Jhinuk Gupta, Yongping Zhang, Guo Qin Xu, Suresh Valiyaveetil, 2011

Covalent functionalization of graphene by azobenzene with molecular hydrogen bonds for long-term solar thermal storage, Yiyu Feng, Hongpo Liu, Wen Luo, Enzo Liu, Naiqin Zhao, Katsumi Yoshino, Wei Feng, 2013

Fabrication of High-Concentration and Stable Aqueous Suspensions of Graphene Nanosheets by Noncovalent Functionalization with Lignin and Cellulose Derivatives, Qiang Yang, Xuejun Pan, Fang Huang, Kecheng Li, 2010

Room-temperature molecular-resolution characterization of self-assembled organic monolayers on epitaxial graphene, Qing Hua Wang, Mark C. Hersam, 2009

Noncovalent Functionalization, Exfoliation, and Solubilization of Graphene in Water by Employing a Fluorescent Coronene Carboxylate, Anupama Ghosh, K. Venkata Rao, Subi J. George, C. N. R. Rao, 2010

Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode, Da-Wei Wang, Feng Li, Jinping Zhao, Wencai Ren, Zhi-Gang Chen, Jun Tan, Zhong-Shuai Wu, Ian Gentle, Gao Qing Lu, Hui-Ming Cheng, 2009

Thermosensitive graphene nanocomposites formed using pyrene-terminal polymers made by RAFT polymerization, Jingquan Liu, Wenrong Yang, Lei Tao, Dan Li, Cyrille Boyer, Thomas P. Davis, 2009

Hemin-graphene hybrid nanosheets with intrinsic peroxidase-like activity for label-free colorimetric detection of single-nucleotide polymorphism, Guo Y, Deng L, Li J, Guo S, Wang E, Dong S., 2011

Characterization, Direct Electrochemistry, and Amperometric Biosensing of Graphene by Noncovalent Functionalization with Picket-Fence Porphyrin, Wenwen Tu, Dr. Jianping Lei, Siyuan Zhang, Prof. Huangxian Ju, 2010

Spatially Resolved Spontaneous Reactivity of Diazonium Salt on Edge and Basal Plane of Graphene without Surfactant and Its Doping Effect, Hyunseob Lim, Ji Sook Lee, Hyun-Joon Shin, Hyeon Suk Shin, Hee Cheul Choi, 2010

In situ synthesis of high-loading $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -graphene hybrid nanostructures for high rate lithium ion batteries, Laifa Shen, Changzhou Yuan, Hongjun Luo, Xiaogang Zhang, Sudong Yang, Xiangjun Lu, 2011

Boron-Doped Graphene: Scalable and Tunable p-Type Carrier Concentration Doping, Lu Wang, Zdeněk Sofer, Petr Šimek, Ivo Tomandl, Martin Pumera, 2013

A Facile Preparation Route of Boron-doped Graphene and Its CdTe Solar Cell Application, Tianquan Lin, Fuqiang Huang, Jun Liang, Yingxia Wan, 2010

Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains, Lijie Ci, Li Song, Chuanhong Jin, Deep Jariwala, Dangxin Wu, Yongjie Li, Anchal Srivastava, Z. F. Wang, Kevin Storr, Luis Balicas, Feng Liu, Pulickel M. Ajayan, 2010

Solution-processable organic dielectrics for graphene electronics, Cecilia Mattevi, Florian Colleaux, HoKwon Kim, Yen-Hung Lin, Kyung T Park, Manish Chhowalla, Thomas D Anthopoulos, 2012

Optimized spin relaxation length in few layer graphene at room temperature, Kubo Y.J. ,Chia-Ching Lin, Zhihong Chen, Appenzeller, J., 2012

Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO_2 Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells, Jacob Tse-Wei Wang, James M. Ball, Eva M. Barea, Antonio Abate, Jack A. Alexander-Webber, Jian Huang, Michael Saliba, Iván Mora-Sero, Juan Bisquert, Henry J. Snaith, Robin J. Nicholas, 2013

Graphene oxide nanoparticles for enhanced photothermal cancer cell therapy under the irradiation of a femtosecond laser beam, Jing-Liang Li, Xue-Liang Hou, Hong-Chun Bao, Lu Sun, Bin Tang, Jin-Feng Wang, Xun-Gai Wang, Min Gu

Σημείωση: Όλες οι εικόνες που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία βρίσκονται στις παραπάνω αναφορές

