



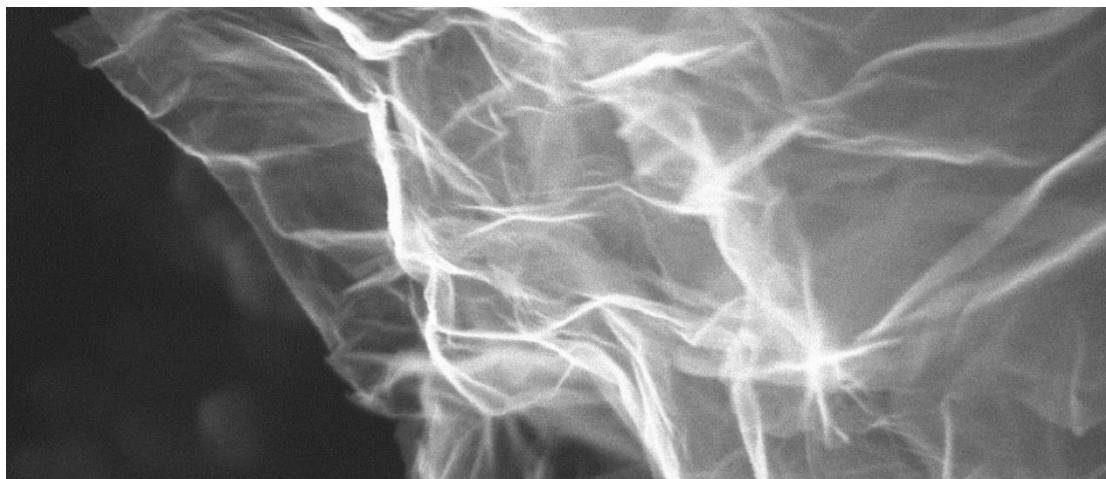
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Ι: Χημικών Επιστημών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συνθετικοί οδοί και εφαρμογές της γραφενικής δομής

(Synthetic routes and applications of graphene structure:)



Απεικόνιση SEM γραφένιου (<http://www.acsmaterial.com/product.asp?cid=97&id=119>)

Αλέξανδρος Γκικόκας

Επιβλέπων Καθηγητής: Κωνσταντίνος Κορδάτος

Αθήνα, 2014

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέων τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα διπλωματική εργασία.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Στυλιανό Λιοδάκη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Στυλιανό Χαμηλάκη, για τη συμβολή και τις καίριες παρατηρήσεις τους.

Περίληψη

Γραφένιο: ένα υλικό, δύο διαστάσεις, απεριόριστες δυνατότητες! Το δισδιάστατο αυτό πλέγμα ατόμων άνθρακα και οι μοναδικές του ιδιότητες έχουν μαγνητίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας από την πρώτη κιόλας στιγμή της απομόνωσής του το 2004 μέχρι και σήμερα. Η εξαιρετικά υψηλή ηλεκτρική και θερμική του αγωγιμότητα σε συνδυασμό με την μηχανική του αντοχή και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του το καθιστούν κατάλληλο σε πληθώρα καίριων εφαρμογών. Εντούτοις η πολυπόθητη μαζική παραγωγή δεν έχει γίνει ακόμα πραγματικότητα, παρά τις εντατικές προσπάθειες και τις ποικίλες συνθετικές οδούς που έχουν αναπτυχθεί. Στην παρούσα εργασία, έπειτα από μία εισαγωγή, στην οποία αναφέρονται τα τυπικά γνωρίσματα του γραφένιου (1^ο Κεφάλαιο), και μία σύνοψη των πιο διαδεδομένων μεθόδων παρασκευής του (2^ο Κεφάλαιο), πραγματοποιείται μία γενική επισκόπηση των πειραματικών τους διεργασιών, ξεκινώντας από τις λεγόμενες top-down προσεγγίσεις που αφορούν την αποφλοίωση του γραφίτη και του γραφιτικού οξειδίου (3^ο και 4^ο Κεφάλαιο αντίστοιχα) και συνεχίζοντας με τις bottom-up διαδικασίες της επιταξιακής ανάπτυξης (5^ο Κεφάλαιο). Ακολουθώς επισημαίνονται και οι πειραματικές πορείες της διαμόρφωσης γραφενικών νανολωρίδων, ήτοι της top-down τεχνικής της τομής νανοσωλήνων άνθρακα (6^ο Κεφάλαιο) και της bottom-up σύνθεσης σε μοριακό επίπεδο (7^ο Κεφάλαιο). Τελικώς σημειώνεται μία σύντομη παράθεση επιλεγμένων εφαρμογών που έχουν ήδη υλοποιηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα (8^ο Κεφάλαιο).

Abstract

Graphene: one material, two dimensions, endless possibilities! This two-dimensional grid of carbon atoms and his unique properties have captured the attention of the scientific community from the first moment of his isolation in 2004 until today. The extremely high electrical and thermal conductivity along with his mechanical strength and other special features render it suitable for a number of crucial applications. Nevertheless the much desired mass production has not been achieved yet, in spite of intense efforts and various developed synthetic routes. Herein, after an introduction about the characteristics of graphene (1st Chapter) and a summary of the most widely used preparation methods (2nd Chapter), an overview of their experimental processes is carried out, starting from the so-called top-down approaches concerning the exfoliation of graphite and graphite oxide (3rd and 4th Chapter respectively) and moving on with the bottom-up processes of epitaxial growth (5th Chapter). Next the experimental procedures involving the formation of graphene nanoribbons are also noted, namely the top-down technique of unzipping carbon nanotubes (6th Chapter) and the bottom-up synthesis at a molecular level (7th Chapter). Finally there is a brief presentation of selected applications that have already been completed on a laboratory scale (8th Chapter).

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στη χημεία του γραφένιου

1.1	Ιστορική αναφορά.....	1
1.2	Γραφενική δομή και κρυσταλλική διαμόρφωση.....	7
1.3	Ιδιότητες γραφένιου.....	9
1.4	Τεχνικές χαρακτηρισμού	
1.4.1	Οπτική μικροσκοπία.....	17
1.4.2	Φασματοσκοπία Raman	18
1.4.3	Μικροσκοπία TEM.....	18
1.4.4	Μικροσκοπία AFM	19
1.4.5	Φασματοσκοπία ARPES.....	19
	Παραπομπές 1 ^{ου} Κεφαλαίου.....	21

Κεφάλαιο 2: Γενική αναφορά στις συνθετικές οδούς γραφένιου

2.1	Αποφλοιώση γραφίτη.....	22
2.2	Αποφλοιώση γραφιτικού οξειδίου.....	24
2.3	Επιταξιακή ανάπτυξη.....	26
2.3.1	Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων.....	26
2.3.2	CVD.....	27
2.4	Τομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	29
2.5	Σύνθεση σε μοριακό επίπεδο.....	30
	Παραπομπές 2 ^{ου} Κεφαλαίου.....	33

Κεφάλαιο 3: Αποφλοιώση γραφίτη

3.1	Μικρομηχανική αποφλοιώση γραφίτη	
3.1.1	Μέθοδος Scotch-tape.....	34
3.1.2	Συνεχής μηχανική αποφλοιώση γραφίτη.....	36
3.1.3	Μικρομηχανική αποφλοιώση στην υγρή φάση μέσω αναμικτήρα.....	37

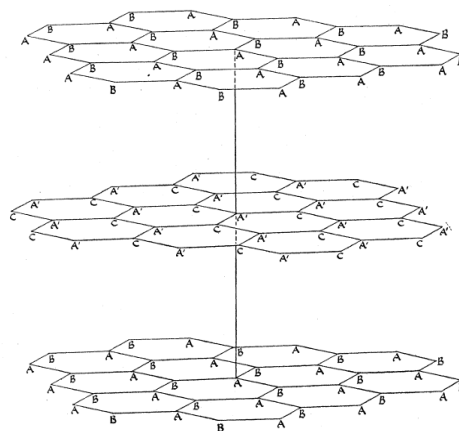
3.2 Αποφλοιώση γραφίτη στην υγρή φάση.....	40
3.3 Ηλεκτροχημική αποφλοιώση γραφίτη.....	43
Παραπομπές 3 ^{ου} Κεφαλαίου.....	47
Κεφάλαιο 4: Αποφλοιώση γραφιτικού οξειδίου	
4.1 Οξείδωση γραφίτη.....	48
4.2 Αποφλοιώση γραφιτικού οξειδίου.....	51
4.3 Αναγωγή GO.....	57
Παραπομπές 4 ^{ου} Κεφαλαίου.....	63
Κεφάλαιο 5: Επιταξιακή ανάπτυξη	
5.1 Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων.....	65
5.2 CVD.....	71
Παραπομπές 5 ^{ου} Κεφαλαίου.....	78
Κεφάλαιο 6: Τομή νανοσωλήνων άνθρακα	
6.1 Συνήθης πειραματική πορεία.....	79
6.2 Διαφορετικές προσεγγίσεις.....	80
Παραπομπές 6 ^{ου} Κεφαλαίου.....	85
Κεφάλαιο 7: Σύνθεση σε μοριακό επίπεδο	
7.1 Πειραματικές διεργασίες.....	86
Παραπομπές 7 ^{ου} Κεφαλαίου.....	89
Κεφάλαιο 8: Εφαρμογές σε εργαστηριακή κλίμακα	
8.1 Ηλεκτρονικές εφαρμογές.....	90
8.2 Μηχανικές εφαρμογές.....	92
8.3 Εφαρμογές βιολογικού ενδιαφέροντος.....	93
8.4 Ενεργειακές εφαρμογές.....	94
Παραπομπές 8 ^{ου} Κεφαλαίου.....	96

1. Εισαγωγή στη χημεία του γραφένιου

1.1 Ιστορική αναφορά

Το γραφένιο, ως νέο, πολλά υποσχόμενο υλικό, έχει μονοπωλήσει πλέον το ενδιαφέρον της πλειοψηφίας της επιστημονικής κοινότητας. Η δισδιάστατη αυτή αλλοτροπική μορφή του άνθρακα συνίσταται σε ένα μονό στρώμα γραφίτη και διαθέτει ποικίλες ιδιότητες που ενδεχομένως αποδειχθούν εξαιρετικά χρήσιμες σε πληθώρα εφαρμογών. Αν και η απομόνωσή του δεν είχε γίνει πραγματικότητα πριν το 2004, διάφορες γραφενικές μορφές είχαν κάνει την εμφάνισή τους σε εργαστηριακά διαλύματα ήδη από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο σημαντικά σημεία στη διαδρομή προς την ανακάλυψη του ιδιαίτερου αυτού κρυστάλλου, που συνέβαλαν στην περαιτέρω μελέτη του, ενίσχυσαν το συνεχώς αναπτυσσόμενο επιστημονικό πεδίο των νανοσύνθετων υλικών και συγχρόνως ενέπνευσαν τον καινοτόμο τομέα των δισδιάστατων δομών.

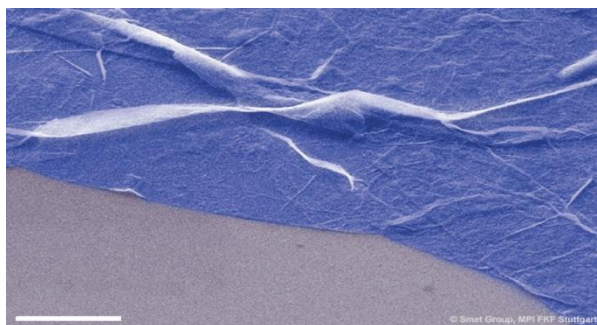
Πριν την αναδρομή στην πειραματική πορεία που οδήγησε στην τελική απομόνωσή του, θεωρείται σκόπιμη η αναφορά στις πρώιμες θεωρητικές έρευνες που αφορούν το γραφενικό υλικό. Εν πρώτοις, το ιδιόμορφο εξαγωνικό του πλέγμα του ήταν γνωστό ως η θεμελιώδης δομική μονάδα του γραφίτη ακόμα και προτού ο Bernal οριστικοποιήσει την κρυσταλλική γραφιτική δομή το 1924. Έξι χρόνια αργότερα, οι Landau και Peierls απέδειξαν σε θεωρητική μελέτη ότι η ύπαρξη δισδιάστατων κρυστάλλων δεν ευσταθεί από θερμοδυναμικής πλευράς λόγω των έντονων θερμικών διακυμάνσεων που θα δημιουργούσαν ταλαντώσεις ατόμων συγκρίσιμες με τις ενδοατομικές αποστάσεις, σε οποιαδήποτε θερμοκρασιακή τιμή. Επομένως θεωρητικά το γραφενικό φύλλο δε θα μπορούσε να σταθεροποιηθεί απομονωμένο από τα υπόλοιπα στρώματα.



Εικόνα 1.1.1: Τα γραφενικά στρώματα της δομής του γραφίτη όπως αποτυπώθηκαν στην εργασία του Bernal (<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/106/740/749>)

Ωστόσο αυτό δεν εμπόδισε τα επόμενα χρόνια το δισδιάστατο αυτό κρύσταλλο γραφένιο να αποτελέσει ένα άκρως ενδιαφέρον θεωρητικό μοντέλο. Το 1947 ο Wallace, επιχειρώντας να διερευνήσει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφίτη, μελέτησε την ενεργειακή κατανομή του γραφένιου και κατάφερε να εξάγει την αντίστοιχη συνάρτηση σύμφωνα με το προσεγγιστικό μοντέλο ονόματι tight binding model (μοντέλο ισχυρού δεσμού). Εκείνη την εποχή ο γραφίτης ήταν κρίσιμο υλικό λόγω της χρήσης του στην κατασκευή πυρηνικών αντιδραστήρων. Από το πλήθος άλλων επιστημόνων που ασχολήθηκε με τη γραφενική δομή σε θεωρητικό επίπεδο αναφέρονται ενδεικτικά οι Semenoff και Haldane, οι οποίοι το 1984 και το 1988 αντίστοιχα στηρίχτηκαν στη γραφενική μορφή ώστε να εντυφήσουν σε θεωρητικά ζητήματα της QED (Quantum ElectroDynamics-Κβαντομηχανική Ηλεκτροδυναμική).

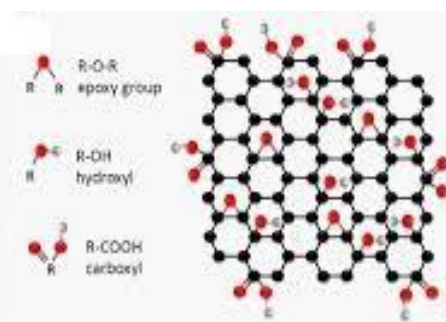
Το χάσμα που δημιουργήθηκε μεταξύ θεωρίας και πράξης με την απόσπαση του σταθερού σε θερμοκρασία δωματίου μονοστρωματικού γραφένιου από τον τρισδιάστατο κρύσταλλο γραφίτη γεφυρώθηκε τελικά με τη θεώρηση της κατάστασης αυτής ως ένα είδος μετασταθούς ισορροπίας και το γραφένιο ως ένα υλικό με ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις που αποτρέπουν τη θερμική αποσταθεροποίηση και με ήπιες αναδιπλώσεις που ενισχύουν τη δομική συνοχή του. Οι θεωρητικές διερευνητικές μελέτες σχετικά με την αποσαφήνιση της νέας αυτής μορφής άνθρακα και των πολλαπλών ιδιοτήτων της συνεχίζονται εντατικά ακόμα και σήμερα με τη χρήση εξελιγμένων μοντέλων βασισμένων σε σύγχρονες μεθόδους, όπως η μέθοδος DFT (Density Functional Theory-Συναρτησιακή Θεωρία Πυκνότητας).



Εικόνα 1.1.2: Απεικόνιση SEM γραφενικής νιφάδας με ευδιάκριτες τις αναδιπλώσεις (<http://www.fkf.mpg.de/573082/transferred>)

Η εξιστόρηση της πειραματικής διαδρομής του γραφένιου ξεκινά ακόμη πιο πριν από τη θεωρητική και συγκεκριμένα το 1840 όπου μπορεί να θεωρηθεί ότι πραγματοποιήθηκε η πρώτη καταγεγραμμένη απόπειρα χημικής παρεμβολής γραφίτη από το χημικό Schafhaeuti με τη διάλυση γραφίτη σε θειικό και νιτρικό οξύ. Η χημική αυτή διεργασία ίσως να είναι η πρωταρχική πειραματική μέθοδος που άνοιξε το δρόμο για τη διερεύνηση του γραφενικού υλικού, κατά τη διάρκεια της οποίας μόρια άλλης ουσίας εισέρχονται ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα και τα απομακρύνουν χωρίς να διαταράζουν το κρυσταλλικό τους

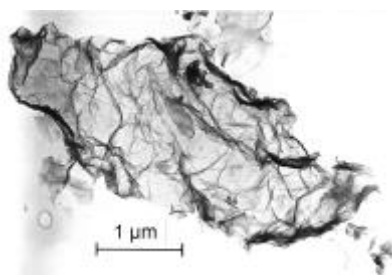
πλέγμα, καταλήγοντας έτσι στο σχηματισμό νέων σύνθετων υλικών. Δεν είναι τυχαίο άλλωστε το γεγονός ότι ακόμα και ο όρος γραφένιο προέκυψε από την ανάγκη περιγραφής των ενδιάμεσων στρωμάτων γραφίτη αυτών των υλικών, των επονομαζόμενων GICs (Graphite Intercalation Compounds- Ενώσεις Παρεμβολής Γραφίτη). Είκοσι χρόνια αργότερα, ένας άλλος χημικός, ο Brodie, εφάρμοσε μία πρωτογενή μορφή της μεθόδου της χημικής αποφλοιώσης οξειδίου του γραφίτη, χρησιμοποιώντας σα βάση τη διεργασία που ανέπτυξε ο Schafhaeutl, εμπλουτίζοντάς τη όμως με τη χρήση οξειδωτικών ουσιών όπως το χλωρικό κάλιο. Η διαδικασία αυτή, που ακόμη και σήμερα κατέχει ιδιαίτερη θέση στην έρευνα για το γραφένιο, περιλαμβάνει, πέρα από την παρεμβολή, την οξείδωση των στρωμάτων του γραφίτη και την πλήρη διάρρηξη του γραφιτικού κρυστάλλου, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στο σχηματισμό της γραφενικής οξειδωμένης δομής. Ο ίδιος ο Brodie θεώρησε ότι ανακάλυψε μία καινοφανή μορφή άνθρακα που την ονόμασε «graphon» με μοριακό βάρος 33, αλλά σήμερα γνωρίζουμε ότι, ερήμην του, είχε προετοιμάσει για πρώτη φορά αιώρημα με μικροσκοπικούς κρυστάλλους GO (Graphene Oxide-οξείδιο του γραφένιου).



Εικόνες 1.1.3, 1.1.4: Φωτογραφία αιωρήματος παρόμοιου με αυτό που συνέθεσε ο Brodie (<http://www.graphene.it/>) και σχηματική αναπαράσταση της δομής του οξειδίου του γραφένιου (<http://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/graphene-oxide-based-surface-plasmon-resonance-biosensors>)

Στα χρόνια που ακολούθησαν άλλοι επιστήμονες, όπως ο Staudenmaier, επιχείρησαν και αυτοί τη σύνθεση διαλυμάτων τέτοιου είδους εφαρμόζοντας παρεμφερείς χημικές διεργασίες, χωρίς όμως να καταφέρουν να αποσαφηνίσουν τη φύση τους. Η αρχή αυτής της περαιτέρω διερεύνησης έγινε το 1948 με τις αναλύσεις των Ruess και Vogt, οι οποίοι κατέληξαν στην παρατήρηση μέσω μικροσκοπίου TEM (Transmission Electron Microscopy- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης) των νιφάδων οξειδίου του γραφένιου με πάχος λίγων νανομέτρων, ξηραίνοντας σταγονίδια από αιωρήματα που είχαν προετοιμάσει. Η ομάδα του Boehm προχώρησε αυτή τη μελέτη και το 1962 η πυκνομετρία που πραγματοποίησε σε πεταλοειδή δοκίμια από χημικά ανηγμένο αιώρημα οξειδίου του γραφένιου, μέσω μικροσκοπίας TEM, επιβεβαίωσε την αρχική θεώρηση ότι τα λεπτότερα δείγματα συνίσταντο από ένα και μόνο ατομικό στρώμα άνθρακα. Η συγκεκριμένη ερευνητική προσπάθεια και τα ευρήματά της έπαιξαν αποφασιστικό ρόλο στη μετέπειτα αναγνώριση της

γραφενικής δομής, ενώ ο Boehm μπορεί να είναι και ο «νονός» του γραφένιου, αφού φαίνεται να πρότεινε για πρώτη φορά το συγκεκριμένο όρο το 1986.



Εικόνα 1.1.5: Απεικόνιση μικροσκοπίας SEM της γραφενικής δομής από την εποχή του Boehm (<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201004096/abstract>)

Την ίδια εποχή με τα πειράματα του Boehm το γραφένιο αφήνει τα ίχνη του και σε άλλες χημικές διεργασίες. Συγκεκριμένα το 1969 ο May αναγνώρισε την παρουσία μονοστρωματικών και ολιγοστρωματικών πλεγμάτων άνθρακα που προσομοιάζουν με το γραφένιο πάνω σε λευκόχρυση επιφάνεια, τα οποία είχαν σχηματιστεί από την προσρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες αέριων οργανικών ενώσεων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και το αιθένιο. Η πειραματική αυτή μέθοδος είχε υλοποιηθεί ένα χρόνο πριν από τους Morgan και Somorjai, αλλά ο May ήταν αυτός που απέδωσε την ερμηνεία των ευρημάτων, με την τεχνική της περίθλασης LEED (Low Energy Electron Diffraction-Περίθλαση Ηλεκτρονίων Χαμηλής Ενέργειας). Παρεμφερείς γραφενικές δομές με τις παραπάνω βρέθηκαν και σε υποστρώματα διαφόρων μετάλλων μετάπτωσης, όπως το νικέλιο, έπειτα από μία επιφανειακή θερμική κατεργασία γνωστή ως segregation (απόμιξη, διαχωρισμός). Κατά την κατεργασία αυτή, που εφαρμόστηκε από τον Blakely και τους συνεργάτες του, τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται σε κράματα τέτοιων μετάλλων σχηματίζουν ξεχωριστή φάση υπό την επίδραση της θερμότητας και ενώνονται προς δημιουργία ανθρακικών επιφανειακών στρωμάτων πάνω από το εναπομείναν μέταλλο. Τα στρώματα αυτά παρατηρήθηκαν μέσω της τεχνικής LEED και της φασματοσκοπίας AES (Auger Electron Spectroscopy-Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Auger).

Μία πρώτη απόπειρα θερμικής αποσύνθεσης καρβιδίων, διεργασίας που ανήκει στις πιο διαδεδομένες συνθετικές οδούς του γραφενικού υλικού, μπορεί να θεωρηθεί η πειραματική μέθοδος που ολοκληρώθηκε το 1975 από τον van Bommel και τους συνεργάτες του. Η μέθοδος αυτή αφορούσε την κατεργασία σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και κενού αέρος UHV (Ultra High Vacuum-Υψηλό Κενό Αέρος) κρυσταλλικών δειγμάτων SiC (καρβίδιο του πυριτίου), όπου τα άτομα του πυριτίου εξαχνώνονται δημιουργώντας περίσσεια ατόμων άνθρακα στην εξωτερική επιφάνεια. Μέσω των ίδιων τεχνικών που είχε χρησιμοποιήσει ο Blakely και η ομάδα του επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός πλεγμάτων που προσομοιάζουν με τη γραφενική δομή. Ένας μηχανισμός δημιουργίας αυτών των φύλλων άνθρακα που προτάθηκε από τον Badami

αφορά την κατάρρευση των «απογυμνωμένων» από πυρίτιο στρωμάτων του καρβιδίου ανά τριάδες και την ανασυγκρότηση τους σε ένα νέο μονό φύλλο παρόμοιο με γραφενικό. Το μοντέλο αυτό ενισχύθηκε από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπία XRD (X-Ray Diffraction-Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών Χ), μέσω των οποίων μετρήθηκε η απόσταση μεταξύ των δεσμών των ατόμων άνθρακα στα νεοσυσταθέντα πλέγματα. Σε περιπτώσεις συνένωσης δύο μόνο στρωμάτων, η απόσταση αυτή βρέθηκε ίση με 1,85 Å, ενώ για κατάπτωση τριών φύλλων μειώθηκε σε 1,42 Å, όσο περίπου είναι και η αντίστοιχη στο αμιγές γραφένιο. Στο ίδιο κλίμα με αυτές τις έρευνες, ο Oshima ανακάλυψε και άλλα καρβίδια, όπως το TiC (καρβίδιο του τιτανίου), που ευνοούσαν την ανάπτυξη των πρώιμων αυτών γραφενικών μορφών.

Η μηχανική αποφλοίωση γραφίτη αναμφισβήτητα αποτελεί την πιο διάσημη μέθοδο σύνθεσης γραφενικής δομής, χάρη στους Novoselov και Geim που κατόρθωσαν το 2004 να την εφαρμόσουν επιτυχώς για την απομόνωση μονοστρωματικού γραφένιου. Εντούτοις, η αρχική εκδοχή της πειραματικής αυτής μεθόδου ολοκληρώθηκε για πρώτη φορά 14 χρόνια πριν, οπότε ο Kurz και οι συνεργάτες του αποπειράθηκαν να απομονώσουν όσο το δυνατόν λεπτότερα φύλλα γραφίτη, μέσω κατεργασίας αποφλοίωσης γραφίτη με κολλητική ταινία, προς περαιτέρω διερεύνηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του γραφενικού πλέγματος. Άλλες μεταγενέστερες αξιοσημείωτες ερευνητικές προσπάθειες στην ίδια κατεύθυνση αποτέλεσαν οι αναλύσεις των Ebbesen και Hiura (1995), οι οποίοι αναγνώρισαν την παρουσία γραφενικού πλέγματος πάνω σε επιφάνεια HOPG γραφίτη (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-Τεχνητός πυρολυτικός γραφίτης) μέσω μικροσκοπίας AFM (Atomic Force Microscopy-Ατομική Μικροσκοπία Διέλευσης), οι αντίστοιχες της ομάδας του Ruoff (1999), που αφορούσαν την απομόνωση λεπτών πεταλιών συγκροτημένων από πολλαπλά φύλλα γραφένιου μέσω διεργασίας etching (εγχάραξη) με πλάσμα οξυγόνου και τη μετέπειτα μελέτη τους με μικροσκόπιο SEM (Scanning Electron Microscopy-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης), αλλά και αυτές του Gan (2003), που κατέληξαν στην παρατήρηση μονοστρωματικού γραφένιου κατά την απόσπασή του από γραφίτη HOPG με τη βοήθεια μικροσκοπίου STM (Scanning Tunneling Microscopy- Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας).



Εικόνα 1.1.6: Απεικόνιση SEM γραφενικών πεταλιών πάνω σε πυριτικό υπόστρωμα (<http://bucky-central.me.utexas.edu/RuoffsPDFs/82.pdf>)

Παρότι η μηχανική αποφλοιώση γραφίτη αποτέλεσε ιστορικά την τελευταία μέθοδο παραγωγής γραφενικών στρωμάτων, ήταν η πρώτη που κατέληξε στην τελική απομόνωση του γραφένιου. Βέβαια, αν θεωρήσει κανείς τη διαδικασία γραφής με μολύβι μία απλουστευμένη εκδοχή αυτής της συνθετικής οδού, είναι και η διεργασία που εμφανίστηκε για πρώτη φορά η γραφενική δομή καθώς, όπως δείχνουν οι σύγχρονες αναλύσεις, το γραφιτικό αποτύπωμα που παραμένει στο χαρτί περιέχει ακόμη και ίχνη μονοστρωματικού γραφένιου. Η επαναστατική τεχνική scotch-tape (μηχανική αποφλοιώση μέσω κολλητικής ταινίας) που ανέπτυξαν οι Novoselov και Geim το 2004 είναι τόσο απλή όσο ακούγεται αλλά επέτρεψε σε όλη την επιστημονική κοινότητα να μελετήσει εκτενώς το πρωτοφανές αυτό υλικό και τις σπάνιες ιδιότητές του.



Εικόνα 1.1.7: Οι Andre Geim και Konstantin Novoselov (<http://phys.org/news/2011-10-quantum-physics-focus-nobel.html>)

Έξι χρόνια μετά η εφευρετικότητά τους και οι συνεχείς προσπάθειές τους για την πλήρη σκιαγράφηση του γραφένιου τους απέφεραν το Νόμπελ Φυσικής, οπότε και το γραφένιο άρχισε να βρίσκεται στο επίκεντρο πληθώρας πειραματικών και θεωρητικών μελετών. Υπήρξε βέβαια και μερίδα επιστημόνων που θεώρησαν ότι η επιτροπή ίσως υπερεκτίμησε τα ευρήματά τους εις βάρος άλλων πειραματικών ερευνών, όπως της ομάδας του Berger με επικεφαλής ερευνητή τον Walter de Heer, ο οποίος μάλιστα συνέταξε και γράμμα σχολιάζοντας το λεγόμενο scientific background document. Το κείμενο αυτό εξηγεί τους λόγους για τους οποίους απονέμεται το εκάστοτε βραβείο και, σύμφωνα πάντα με τον Heer, δεν ήταν επαρκώς ακριβές και επιστημονικό. Εν πάση περιπτώσει, από εκείνη τη στιγμή και έπειτα το γραφένιο αποτέλεσε κατά γενική ομολογία το πιο ελπιδοφόρο υλικό. Κολοσσοί της τεχνολογίας, όπως η Samsung, η Nokia και η IBM, έχουν επενδύσει υπέρογκα ποσά για να προάγουν πατέντες με βάση τη γραφενική δομή. Αξιοσημείωτη είναι και η έγκριση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής τον Ιανουάριο του 2013 για χρηματοδότηση ύψους ενός δισεκατομμυρίου ευρώ με σκοπό την οικονομική στήριξη των ερευνών που σχετίζονται με το γραφένιο, κίνηση αντιπροσωπευτική της σπουδαιότητας και της θέσης που κατέχει αυτή η αλλοτροπική μορφή άνθρακα στο σύγχρονο ερευνητικό κύκλο. Οι μέθοδοι σύνθεσης πληθαίνουν και εξελίσσονται, οι πιθανές

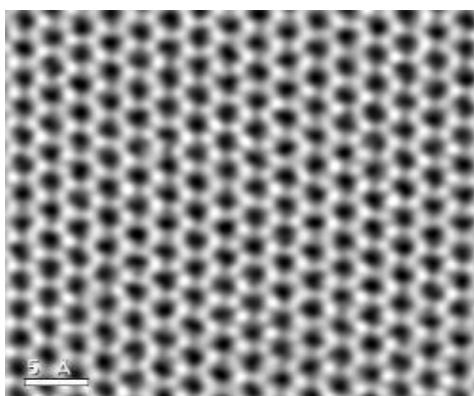
εφαρμογές συνεχώς εμπλουτίζονται και η παρακολούθηση των επιστημονικών δημοσιεύσεων που το αφορούν δυσχεραίνει όλο και περισσότερο. Το επόμενο κρίσιμο βήμα στην ιστορία του «υλικού-θαύμα», όπως αναφέρεται το γραφένιο πλέον στη βιβλιογραφία, είναι η ανάπτυξη παραγωγικής διαδικασίας κατάλληλης για βιομηχανική κλίμακα ώστε να αξιοποιηθούν πλήρως οι δυνατότητές του.



Εικόνα 1.1.8: Απεικόνιση συσκευών που επιχειρεί να αναπτύξει η Nokia βασισμένη στο γραφένιο (<http://www.nanowerk.com/news/newsid=21226.php>)

1.2 Γραφενική δομή και κρυσταλλική διαμόρφωση

Όπως επισημαίνεται και παραπάνω, το γραφένιο συνίσταται ουσιαστικά σε ένα μονό στρώμα γραφιτικής δομής πάχους ενός μόλις ατόμου, που μπορεί να προσεγγιστεί από μία επίπεδη συγχώνευση βενζολικών πλαισίων χωρίς την παρουσία των ατόμων υδρογόνου ή, πιο απλοϊκά, από τη μορφή που παρουσιάζει το... κοτετσόσυρμα.

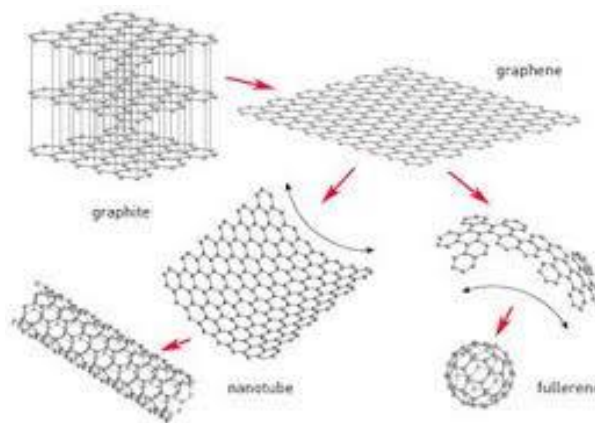


Εικόνα 1.2.1: Απεικόνιση TEM του εξαγωνικού γραφενικού πλέγματος (<http://depts.washington.edu/xulab/research/graphene-optoelectronics/>)

Στη δισδιάστατη αυτή αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, τα άτομα είναι τοποθετημένα στις ακμές μίας συμμετρικής εξαγωνικής διαμόρφωσης με γωνίες 120° , η οποία διατείνεται προς τις δύο κατευθύνσεις, και εμφανίζουν τη γνώριμη κατάσταση sp^2 υβριδισμού, κατά την οποία τα τρία τροχιακά $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ του κάθε ατόμου συνενώνονται προς σχηματισμό τριών νέων ενεργειακά ισοδύναμων τροχιακών. Στο επίπεδο αυτό λοιπόν συγκροτείται ένα σταθερό

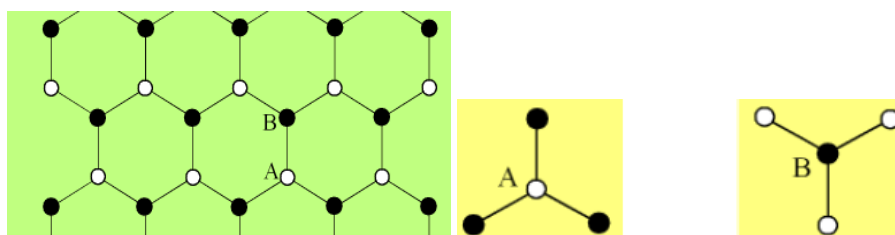
σύμπλεγμα σ δεσμών, με το μήκος του κάθε δεσμού να ισούται με 1,42 Å. Τα τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου του άνθρακα διαθέτονται για τη διάπλαση αυτού του σ δεσμικού συστήματος, ενώ το εναπομείναν ηλεκτρόνιο παραμένει στο κάθετο $2p_z$ τροχιακό, αφήνοντάς το ημισυμπληρωμένο. Το σύνολο αυτών των ηλεκτρονίων βρίσκεται πλήρως απεντοπισμένο σε όλη τη βασική γραφενική επιφάνεια, δημιουργώντας έτσι ένα αμφίπλευρο και εκτενές ηλεκτρονιακό νέφος που την επικαλύπτει. Επομένως, το αχανές δίκτυο π δεσμών που εμφανίζεται εκατέρωθεν της επίπεδης δομής οφείλεται στα $2p_z$ τροχιακά που υβρίζονται και αυτά σχηματίζοντας τα π δεσμικά και τα π^* αντιδεσμικά, από το συνδυασμό των οποίων προκύπτει τελικά η ζώνη σθένους (π ζώνη) και η ζώνη αγωγιμότητας (π^* ζώνη) του γραφένιου.

Εκτός από τη θεμελιώδη δομική μονάδα του γραφίτη, η διαδιάστατη αυτή μορφή αποτελεί τη γενέτειρα και των άλλων υλικών με βάση τον άνθρακα που έχουν ανακαλυφθεί πρόσφατα, δηλαδή των νανοσωλήνων άνθρακα και των φουλερένιων.



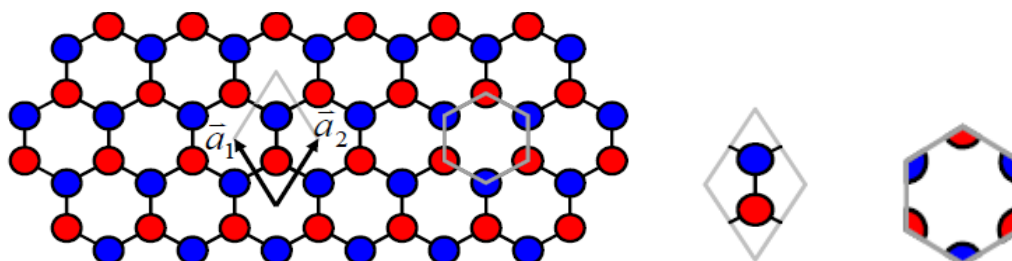
Εικόνα 1.2.2: Σχηματική αναπαράσταση του γραφένιου ως γενέτειρα αλλοτροπικών μορφών άνθρακα (<http://www.ntu.edu.sg/home/chenyuan/>)

Σημαντική για το γραφένιο και τις ιδιότητές του είναι και η ιδιαίτερη κρυσταλλογραφική του διαμόρφωση, η οποία δεν περιλαμβάνει ως είθισται ένα ενιαίο πλέγμα αλλά δύο αλληλοεπικαλυπτόμενα πανομοιότυπα υποπλέγματα τριγωνικής διάταξης με αντίθετο προσανατολισμό.



Εικόνα 1.2.3: Σχηματική αναπαράσταση των δύο τριγωνικών υποπλεγμάτων στην κρυσταλλική διαμόρφωση του γραφένιου (Klaus Richter, Transport in graphene, University of Regensburg)

Όσον αφορά τη μοναδιαία του κυψελίδα, η μορφή της μπορεί να καθοριστεί με δύο τρόπους: είτε ως ένας ρομβικός σχηματισμός τοποθετημένος στο κέντρο τεσσάρων βενζολικών δακτυλίων (συμβατική απεικόνιση) είτε ως ένα εξαγωνικό πλαίσιο που βρίσκεται στο εσωτερικό ενός βενζολικού δακτυλίου (Wigner-Seitz απεικόνιση). Και στις δύο περιπτώσεις πάντως η κυψελίδα του γραφένιου είναι έτσι δομημένη ώστε να περιέχει δύο άτομα, ένα από κάθε τριγωνικό υπόπλεγμα. Στη δεύτερη μορφή τα έξι άτομα του δακτυλίου συνεισφέρουν μόνο κατά το 1/3, αφού η γωνία του δεσμού είναι 120°.



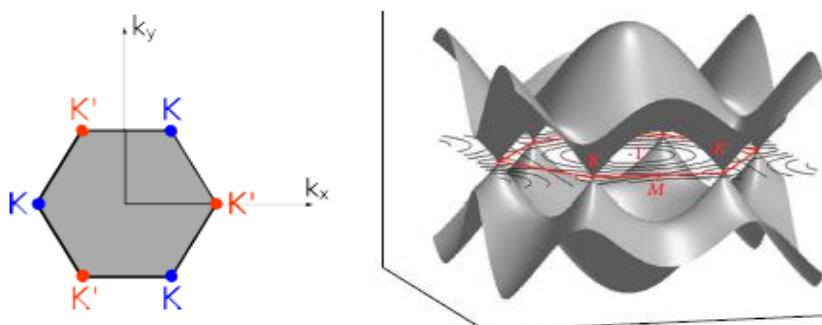
Εικόνα 1.2.4: Σχηματική αναπαράσταση των δύο μορφών της μοναδιαίας κυψελίδας της γραφενικής δομής (Michael S. Fuhrer, Diffusion charge transport in graphene, Department of Physics and Center for Nanophysics and Advanced Materials University of Maryland)

1.3 Ιδιότητες γραφένιου

Από τη στιγμή που απομονώθηκε η μονοστρωματική του μορφή μέχρι και σήμερα το γραφένιο δε σταματά να εκπλήσσει τους ερευνητές ανά τον κόσμο με τις ποικίλες και εντυπωσιακές ιδιότητές του, οι οποίες οφείλονται στην ιδιαίτερη φύση της δισδιάστατης δομής που αναλύθηκε παραπάνω. Η εξαιρετική μηχανική αντοχή που επιδεικνύει θεωρείται απόρροια της σταθερότητας του συμπλέγματος σ δεσμών που διαθέτει, η υψηλή ηλεκτρική του αγωγιμότητα αποδίδεται στο εκτενές συζευγμένο σύστημα π δεσμών, ενώ η ύπαρξη των δύο πανομοιότυπων τριγωνικών υποπλεγμάτων οδηγεί στην ιδιότητα της «χειρικότητας» (chirality), η εμφάνιση της οποίας είναι υπεύθυνη για τα διάφορα εξεζητημένα κβαντομηχανικά φαινόμενα που παρατηρούνται στο γραφένιο. Παρακάτω γίνεται μία πιο αναλυτική παρουσίαση των πιο σημαντικών χαρακτηριστικών του «υλικού-θαύμα» και ορισμένων από αυτά τα φαινόμενα.

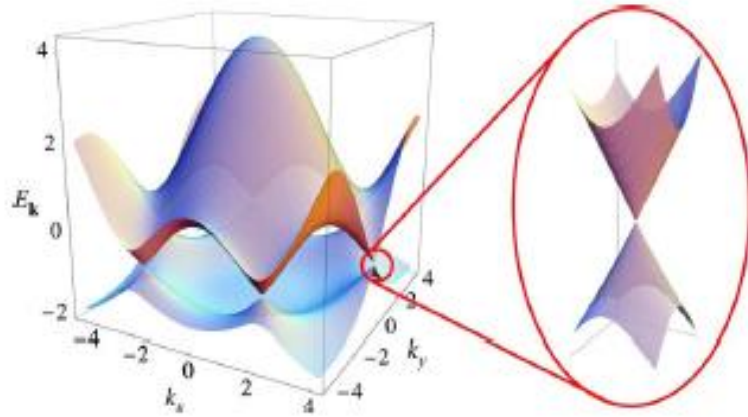
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφένιου σχετίζονται με τη δομή του δισδιάστατου γραφενικού κρυστάλλου, της οποίας η περαιτέρω μελέτη αποκαλύπτει την αντιστοιχία της κυψελίδας του με μία ιδιόμορφη πρώτη ζώνη Brillouin εξαγωνικής μορφής. Εξετάζοντας το ενεργειακό διάγραμμα συναρτήσεως κυματοδιανουσμάτων που αναφέρονται στην ηλεκτρονική ορμή γύρω από αυτή τη ζώνη εξάγονται πολλά και κρίσιμα συμπεράσματα για τη γενικότερη ηλεκτρική συμπεριφορά του γραφένιου. Εν προκειμένω, εκατέρωθεν της ζώνης Brillouin, στο επίπεδο της οποίας ορίζεται και η υψηλότερη κατελιμμένη

ενεργειακή στάθμη (ενέργεια Fermi), διακρίνεται η απόλυτα συμμετρική κατανομή των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαιτίας της εν λόγω συμμετρίας και οι δύο φορείς φορτίου, ήτοι τα ηλεκτρόνια και οι οπές, κινούνται στο γραφένιο κατά τον ίδιο τρόπο. Συγχρόνως στο ίδιο διάγραμμα παρατηρείται και η συνένωση των συγκεκριμένων ενεργειακών ζωνών ακριβώς πάνω στα έξι ακριανά σημεία που ορίζονται στη ζώνη Brillouin. Οι δύο τριάδες των σημείων δεν είναι κρυσταλλογραφικώς ισοδύναμες και η καθεμία αντιπροσωπεύεται από ένα μόνο χαρακτηριστικό σημείο, που η ανάλυση του είναι επαρκής για την πλήρη περιγραφή της ηλεκτρονιακής κατάστασης της γραφενικής δομής. Έχοντας κοινά λοιπόν μόνο αυτά τα δύο σημεία, που συνήθως συμβολίζονται K και K', οι ενεργειακές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας στο γραφένιο ούτε αλληλεπικαλύπτονται, όπως συμβαίνει σε ένα συμβατικό ημιμεταλλικό υλικό, αλλά ούτε και έχουν απόσταση μεταξύ τους, όπως περιμένει κανείς σε έναν συνήθη ημιαγωγό, και έτσι προκύπτει μία εξαιρετικά ιδιαίτερη και πρωτοφανής κατάσταση. Ίσως γι' αυτό και στην πλειοψηφία της βιβλιογραφίας χρησιμοποιείται πλέον ο οξύμωρος όρος «ημιαγωγός μηδενικού χάσματος», ή ακόμα και «ημιμέταλλο μηδενικής επικάλυψης», για τον χαρακτηρισμό του γραφενικού υλικού.



Εικόνες 1.3.1, 1.3.2: Σχηματική αναπαράσταση της πρώτης ζώνης Brillouin του γραφένιου (Klaus Richter, Transport in graphene, University of Regensburg) και της ενεργειακής κατανομής γύρω της (<http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/501686/fig2/>)

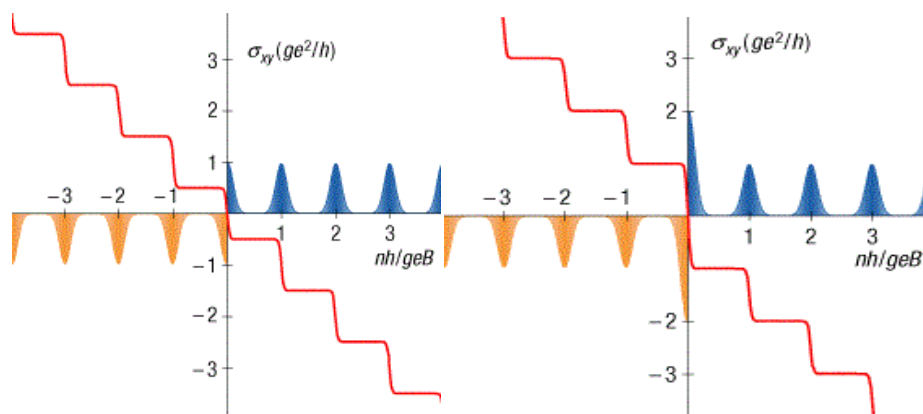
Παρατηρώντας κανείς πιο προσεκτικά τη μορφή της ενεργειακής κατανομής γύρω από τα σημεία K και K', μπορεί να διακρίνει ότι εμφανίζεται γραμμική με αποτέλεσμα τη διαμόρφωση τέλειων κώνων, των επονομαζόμενων κώνων Dirac. Η παρουσία τους ουσιαστικά καταδεικνύει ότι σε εκείνη την περιοχή η κίνηση των φορέων φορτίου περιγράφεται από την εξίσωση Dirac, η οποία προβλέπει τη συμπεριφορά τους ως σωματίδια μηδενικής ενεργής μάζας. Επιπροσθέτως, η ταχύτητα στο κενό για εκείνες τις χαμηλές τιμές ενέργειας δεν ισούται με αυτή του φωτός αλλά με τη λεγόμενη ταχύτητα Fermi ($v_f=10^6\text{m/s}$). Οι φορείς λοιπόν ορίζονται ως φερμιόνια Dirac, τα K και K' αναφέρονται ως σημεία Dirac και η σχέση της γραφενικής δομής και της σχετικιστικής κβαντομηχανικής είναι πλέον εμφανής.



*Εικόνα 1.3.3: Σχηματική απεικόνιση της ενεργειακής κατανομής γύρω από τα σημεία Dirac, όπου σχηματίζονται κώνοι Dirac (A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, 2009)*

Αν και η παραπάνω ανάλυση του μονοστρωματικού γραφένιου χωρίς ατέλειες δομής, βασισμένη στο προσεγγιστικό μοντέλο tight binding, ήταν γνωστή πολύ πριν την ανακάλυψή του, τώρα πια είναι εφικτή και η πειραματική διερεύνηση αλλά και η παρατήρηση διάφορων κβαντομηχανικών φαινομένων που προκύπτουν από τη σχέση που αναφέρθηκε παραπάνω. Ένα από τα πιο σημαντικά εξ αυτών αποτελεί το κβαντικό φαινόμενο Hall, το οποίο σε άλλα υλικά απαιτεί εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 4,2$ K-σημείο βρασμού του υγρού ηλίου) ενώ στο γραφένιο εκδηλώνεται ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, διευκολύνοντας σε μεγάλο βαθμό τη μελέτη του. Γενικά το φαινόμενο Hall αναφέρεται στην εμφάνιση διαφοράς δυναμικού σε αγωγίμη επιφάνεια προκαλούμενη από το ηλεκτρικό ρεύμα που τη διαρρέει, όταν αυτό είναι προσανατολισμένο κάθετα ως προς το μαγνητικό της πεδίο. Υπό ειδικές συνθήκες είναι δυνατή ο κβαντισμός της λεγόμενης αγωγιμότητας Hall σ η οποία αρχίζει να παίρνει διακριτές τιμές που ισούνται με ακέραια ή κλασματικά πολλαπλάσια της ποσότητας e^2/h (όπου e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο και h η σταθερά του Planck), αποδίδοντας έτσι στο φαινόμενο τον κβαντικό του χαρακτήρα. Η κατάσταση αυτή σχετίζεται άμεσα με τα τροχιακά κίνησης των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου και τις αντίστοιχες επιτρεπτές ενεργειακές ζώνες τους που ονομάζονται επίπεδα Landau. Σε περιπτώσεις που χαρακτηρίζονται από έντονα μαγνητικά πεδία, όπως συμβαίνει και στο κβαντικό φαινόμενο Hall, οι ενεργειακές αυτές στάθμες ωθούνται προς τον εκφυλισμό έτσι ώστε όλες οι πιθανές ενεργειακές καταστάσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων να περιγράφονται από περιορισμένο αριθμό ευδιάκριτων επιπέδων Landau. Πέρα από την πρωτοφανή ακρίβειά του, ο κβαντισμός της αγωγιμότητας Hall κατέχει ιδιαίτερη θέση στην κβαντομηχανική θεωρία και επειδή επέτρεψε τον προσδιορισμό της θεμελιώδους αδιάστατης σταθεράς λεπτής υφής ($\alpha=1/137$) μέσω μίας νέας και ανεξάρτητης μεθόδου. Στο μονοστρωματικό γραφένιο βέβαια η ακολουθία των τιμών αγωγιμότητας σ δεν είναι η συνήθης αλλά βρίσκεται μετατοπισμένη κατά

½, οδηγώντας σε μία ιδιόμορφη εκδοχή αυτού του φαινομένου, το ημιακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall. Από την άλλη, το διστρωματικό γραφένιο ακολουθεί τη συμβατική ακολουθία, όμως η έλλειψη πλατό στη μηδενική θέση στο διάγραμμα τιμών της αγωγιμότητας σ υποκρύπτει την ύπαρξη εκφυλισμένου επιπέδου Landau στην ίδια θέση προερχόμενο από τη σύζευξη των δύο στρωμάτων.



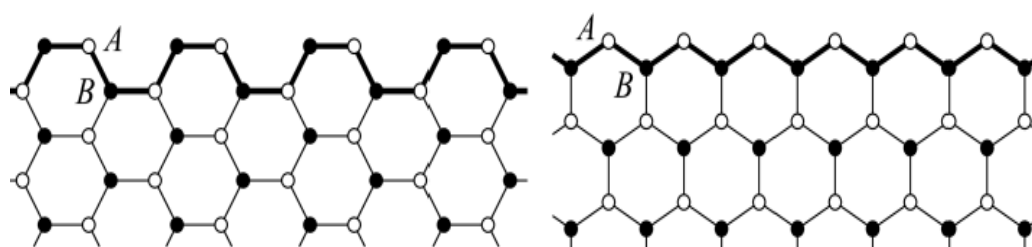
Εικόνες 1.3.4, 1.3.5: Σχηματική αναπαράσταση της «συμπεριφοράς» του κβαντικού φαινομένου Hall για μονοστρωματικό και διστρωματικό γραφένιο αντίστοιχα (http://www.nature.com/nphys/journal/v2/n3/fig_tab/nphys245_F1.html)

Ιδιότητα μείζονος σημασίας για την ηλεκτρική και μαγνητική συμπεριφορά του γραφενικού κρυστάλλου είναι και το pseudospin, ένας κβαντικός αριθμός ανάλογος πλην ανεξάρτητος του γνώριμου spin που συνδέεται με τη χειρικότητα. Η χειρικότητα στο γραφένιο αφορά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα δύο τριγωνικά υποπλέγματα που συντελούν το γραφενικό κρύσταλλο. Η διάδοση των φορέων στο γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως η συνισταμένη των δύο συμμετρικών αλλά διαφορετικών διαδρομών σε αυτά τα υποπλέγματα με χειρόμορφα μοτίβα μετακίνησης, εξ ου και η χειρικότητα, ενώ το pseudospin επιτρέπει τη διάκριση μεταξύ τους. Η γραφενική δομή φιλοξενεί και ένα άλλο βασικό φαινόμενο της θεωρίας QED, το παράδοξο του Klein. Το φαινόμενο αυτό περιγράφει την απρόσκοπτη διάδοση των σχετικιστικών σωματιδίων μέσω φραγμάτων, ανεξάρτητα από το ύψος ή το πλάτος τους, σε αντίθεση με τα συνήθη σωματίδια που κατά τη διαδρομή τους μέσα σε ηλεκτροστατικό φράγμα η κινητική τους ενέργεια φθίνει αναλόγως με το μέγεθος. Η διερεύνηση του γραφενικού υλικού προσέφερε πειραματικές ενδείξεις που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη του παράδοξου αυτού φαινομένου, όπως πιστεύεται ότι δύναται να γίνει μελλοντικά και για άλλες θεωρίες της σχετικιστικής κβαντομηχανικής, όπως το Zitterbewegung (trembling motion).

Ο κύριος λόγος που μελετάται τόσο εκτενώς σε πειραματικό επίπεδο το γραφενικό υλικό είναι η εξαιρετικά υψηλή κινητικότητα φορέων μ που παρουσιάζει, με αντιπροσωπευτική τιμή $15.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία όπως επισημάνθηκε και προηγουμένως οφείλεται στο εκτεταμένο του πλέγμα από π δεσμούς. Οι φορείς επιτρέπονται να κινούνται για

μεγάλες αποστάσεις που φτάνουν τα 300 nm χωρίς σκεδάσεις. Εφόσον οι σκεδάσεις σε ατομικό επίπεδο αποδίδονται κυρίως στις ατέλειες δομής, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και καθαρότητας παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτές τις μετρήσεις. Έτσι η κινητικότητα σε ορισμένες περιπτώσεις έχει αγγίξει την τιμή 200.000 cm²/Vs, την υψηλότερη που έχει καταγραφεί ποτέ για ημιαγωγό, καθιστώντας το γραφένιο ιδανικό υλικό για ηλεκτρικές εφαρμογές παντός τύπου.

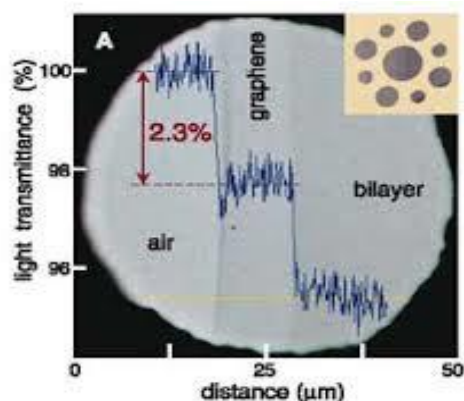
Ενώ το γραφένιο στην αμιγή του μορφή δε φαίνεται να εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες, άλλες γραφενικές δομές γνωστές ως GNRs (Graphene NanoRibbons-Γραφενικές Νανολωρίδες) παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον από αυτή τη σκοπιά. Οι συγκεκριμένες γραφενικές λωρίδες, που ορίζονται ως ταινίες γραφένιου με προκαθορισμένο και περιορισμένο πλάτος, περιλαμβάνουν δύο διαφορετικές διατάξεις, την armchair και την zigzag, όπως άλλωστε και οι συγγενικές τους μορφές, οι νανοσωλήνες άνθρακα. Ειδικά για τη διάταξη zigzag θεωρητικές έρευνες προβλέπουν ιδιόμορφη μαγνητική συμπεριφορά λόγω της ειδικής διαμόρφωσης στα άκρα.



Εικόνα 1.3.6: Σχηματική αναπαράσταση των τύπων GNRs armchair και zigzag αντίστοιχα στο γραφενικό επίπεδο με τα δύο υποπλέγματα A και B (<http://nanophotonics.spiedigitallibrary.org/article.aspx?articleid=1388122>)

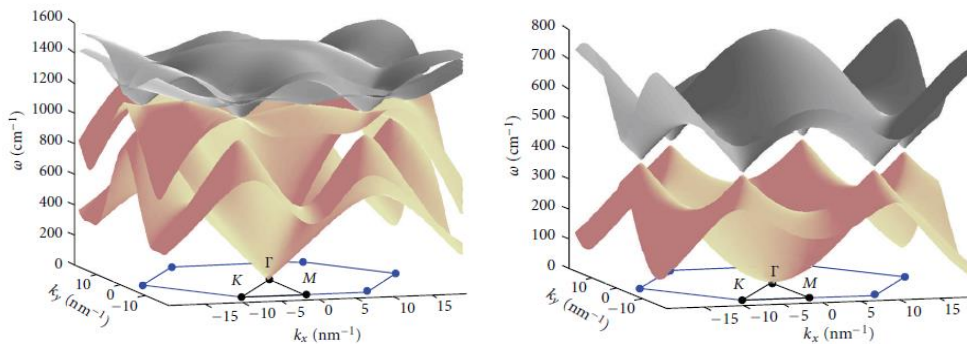
Το γραφενικό υλικό εντυπωσιάζει συγχρόνως και με την οπτική του διαπερατότητα, ιδιότητα η οποία σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις καθορίζεται από τη σταθερά λεπτής υφής α . Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απορρόφηση του λευκού φωτός από το γραφένιο αντιστοιχεί σε 2,3%, τιμή που ισούται με $\pi\alpha$. Επιπλέον η συγκεκριμένη τιμή συνδέεται μέσω μίας γραμμικής σχέσης με την οπτική απορρόφηση γραφένιου πολλαπλών στρωμάτων και τον αριθμό στρωμάτων. Η σχέση αυτή, που θα μπορούσε να έχει τύπο της μορφής απορρόφηση= $N*\pi\alpha$ (όπου N ο αριθμός στρωμάτων), έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά έως και για γραφένιο πέντε στρωμάτων ($N=5$). Δεδομένης της σπουδαιότητας της σταθεράς λεπτής υφής για τα κβαντομηχανικά φαινόμενα, διακρίνεται για μία ακόμη φορά η στενή σχέση των ιδιοτήτων που φέρει η γραφενική δομή και της κβαντομηχανικής φυσικής. Λαμβάνοντας υπόψη το άκρως περιορισμένο πάχος του, το ποσοστό της απορρόφησης του μονοστρωματικού γραφένιου παρουσιάζεται αρκετά υψηλό. Όμως το γραφενικό υλικό σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζεται ως διαφανές και κατά

συνέπεια κατάλληλο για εφαρμογή σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς, όπως στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών.



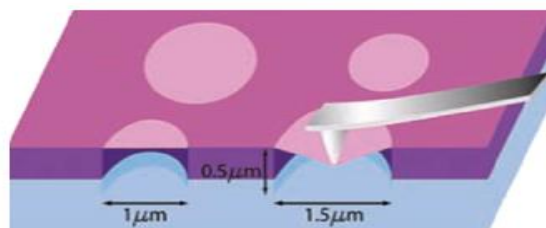
*Εικόνα 1.3.7: Απεικόνιση της οπτικής διαπερατότητας μονοστρωματικού και ολιγοστρωματικού γραφένιου
(http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/tstauber/optical%20prop.html)*

Οι θερμικές ιδιότητες του γραφένιου και τα φαινόμενα διάδοσης της θερμότητας συνδέονται με την κατανομή των φωνονίων, που γενικά προσομοιάζει με την ηλεκτρονιακή, και παρουσιάζουν θεωρητικό αλλά και πειραματικό ενδιαφέρον. Αξιοσημείωτη είναι η θερμική αγωγιμότητα του δισδιάστατου αυτού κρυστάλλου, η οποία όμως, πέρα από την αυξημένη της τιμή, δεν εμφανίζεται ως ιστροπική ιδιότητα και η τιμή της εξαρτάται από τη χωροταξική διάταξη. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι η κατάσταση των φωνονίων είναι διαφορετική εντός και εκτός του βασικού γραφενικού επιπέδου. Έτσι, ενώ έχουν σημειωθεί μετρήσεις έως και 5.150 W/mK στο εσωτερικό του γραφενικού πεδίου, η τιμή αυτή μπορεί να ελαττωθεί έως και δύο τάξεις μεγέθους στα άκρα της δομής. Σε εκείνη την περιοχή άλλωστε παρατηρείται και αλλοίωση του εκτενούς δικτύου των σ δεσμών, το οποίο συνεισφέρει στη βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο η εν λόγω ιδιότητα είναι αρκετά επιρρεπής τόσο στις ατέλειες δομής όσο και στην ισοτοπική ανομοιομορφία που τυχόν συναντάται στο γραφένιο. Επομένως οι υψηλές τιμές που έχουν καταγραφεί ανά καιρούς αφορούν ειδικά επεξεργασμένα δοκίμια, τα λεγόμενα isotopically purified samples (ισοτοπικά ομοιόμορφα δείγματα), που συνθέτονται μέσω συγκεκριμένης κατεργασίας προς περιορισμό του ποσοστού ^{13}C (από 1,1% μπορεί να μειωθεί και σε 0,01%), και που συγχρόνως χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητα. Σχετικά με την ειδική θερμοχωρητικότητα του, ο θεωρητικός υπολογισμός της είναι εφικτός μέσω των αντίστοιχων τιμών που έχουν καταγραφεί για το γραφίτη και έχει υλοποιηθεί δίνοντας ενδεικτικές τιμές. Η αγωγιμότητα που φέρει το γραφένιο και ως προς τη διάδοση της θερμότητας ενισχύει έντονα τις δυνατότητές του όχι μόνο για την ενσωμάτωσή του σε ηλεκτρονικές συσκευές αλλά και σε διαφορετικού τύπου εφαρμογές όπου η έντονη θερμική αγωγιμότητα αποτελεί επιθυμητή ιδιότητα.



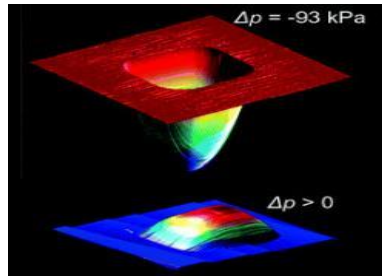
Εικόνες 1.3.8, 1.3.9: Διάγραμμα κατανομής φωνονίων γύρω από τη πρώτη ζώνη Brillouin εντός και εκτός του βασικού γραφενικού πεδίου αντίστοιχα (Daniel R. Cooper, Benjamin D’Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, NorbertoMajlis, MathieuMassicotte, Leron Vandsburger, EricWhiteway, Victor Yu, Experimental Review of Graphene, 2011)

Αναλογιζόμενος κανείς το εξαιρετικά περιορισμένο πάχος του γραφενικού κρυστάλλου είναι αρκετά δύσκολο να συνειδητοποιήσει τις δυνατότητες της μηχανικής του συμπεριφοράς. Τηρουμένων των αναλογιών, το γραφένιο θεωρείται το πιο ισχυρό υλικό που υπάρχει χάρη στο σύμπλεγμα έντονων σ δεσμών μεταξύ των ατόμων του, με μέτρο ελαστικότητας του Young ίσο με 1 TPa και λόγο Poisson με 0,149. Αν και οι τιμές αυτές έχουν υπολογιστεί με βάση θεωρητικές μεθόδους, πειραματικές μετρήσεις μέσω της σύγχρονης ειδικής διαδικασίας nanoindentation (νανοσκληρομέτρηση) τεκμηριώνουν την πρωτοφανή αντοχή του σε διάφορες μηχανικές καταπονήσεις. Η συγκεκριμένη τεχνική συνίσταται στην τοποθέτηση του γραφενικού φύλλου σε πλέγμα υποστρώματος με οπές και ελεγχόμενη επιβολή τάσης σε αυτό μέσω ειδικής ακίδας.



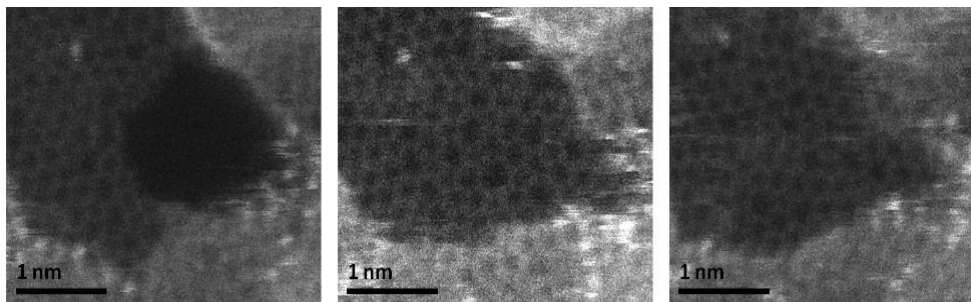
Εικόνα 1.3.10: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης nanoindentation (Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin, Production, properties and potential of graphene, 2010)

Το γραφένιο συγχρόνως αποτελεί ένα ιδιαίτερα ελαφρύ υλικό, με την τιμή της ειδικής του επιφάνειας να υπολογίζεται περίπου 2.630 m²/g, και επιδεικνύει και υψηλή ελαστικότητα, με δυνατότητα αύξησης μήκους έως και 20% του αρχικού. Η ιδιόμορφη δισδιάστατη δομή του το καθιστά επίσης αδιαπέραστο, ακόμα και από πολύ μικρά αέρια μόρια όπως το ήλιο. Επιστήμονες εκμεταλλεύτηκαν αυτή την ικανότητα και κατασκεύασαν το «μικρότερο μπαλόνι στον κόσμο» εμφυσώντας αέρια ουσίες στην ανθεκτική γραφενική μεμβράνη που βρίσκεται τοποθετημένη πάνω σε μικροσκοπικές οπές ειδικής διάταξης.



Εικόνα 1.3.11: Απεικόνιση AFM γραφενικού «μπαλονιού»
 (<http://www.newscientist.com/article/dn14501-worlds-smallest-balloon-inflated.html#.U2lJEpJP71E>)

Σα να μην ήταν αρκετές οι προηγούμενες εκπληκτικές ιδιότητες του, το γραφένιο έχει παρουσιάσει και ικανότητα self-healing (αυτοθεραπεία) των κενών που δημιουργούνται στη δομή του από την επαφή με μεταλλικά υποστρώματα, παρουσία δέσμης ηλεκτρονίων. Τα σχετικώς ελεύθερα άτομα άνθρακα που προκύπτουν από την κατεργασία αυτή επανατοποθετούνται στο γραφενικό πλέγμα αυθόρμητα διαμορφώνοντας οκταγωνικά, επταγωνικά αλλά και ενίοτε τέλεια εξαγωνικά μοτίβα. Η ιδιότητα αυτή παρατηρήθηκε σε μία απόπειρα διερεύνησης της επίδρασης των μεταλλικών υποστρωμάτων στη γραφενική δομή.



Εικόνες 1.3.12-1.3.14: Απεικόνιση ατομικής ανάλυσης Z-contrast της σχηματιζόμενης οπής στη γραφενική δομή, του επανασχηματισμού του πλέγματος και του επαναπροσδιορισμού του με περισσότερα εξαγωνικά μοτίβα (Recep Zan, Quentin M. Ramasse, Ursel Bangert, Konstantin S. Novoselov, Graphene re-knits its holes, 2012)

Η διερεύνηση της τοξικότητας του γραφενικού υλικού είναι ακόμα σε πρωτογενές στάδιο παρά τις διάφορες μελέτες που αφορούν την αλληλεπίδρασή του με βιολογικές ουσίες και κύτταρα in vitro και in vivo. Σε γενικές γραμμές φαίνεται να παρουσιάζει μερική βιοσυμβατότητα η οποία βελτιώνεται αισθητά μέσω κατάλληλης ενεργοποίησης, η αντικαρκινική του δράση εμφανίζεται έντονη ενώ πρόσφατη έρευνα δείχνει ότι τα οξέα άκρα του πλέγματός του δύναται να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες με ευκολία επιδεικνύοντας τάση για ενδεχόμενη τοξική δράση. Αξίζει εδώ να τονιστεί η μεταστροφή της επιστημονικής κοινότητας σε σχέση με παλαιότερες εποχές όσον αφορά την ασφάλεια χρήσης των καινοφανών υλικών, η οποία πλέον εξετάζεται πολύ νωρίτερα από την επίτευξη της μαζικής παραγωγής και αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την τελική εφαρμογή τους.

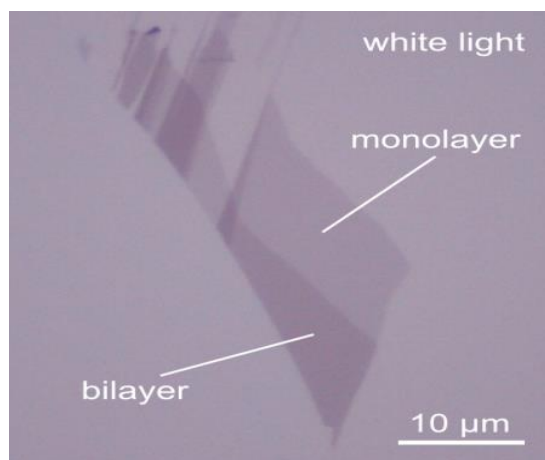
Εντούτοις, η ιδιάζουσα και εξαιρετικά σταθερή δομή του γραφένιου, πέρα από τις εντυπωσιακές ιδιότητες που του προσδίδει, το καθιστά χημικά αδρανές και υδρόφοβο, επηρεάζοντας αρνητικά τη διαλυτότητά του. Έτσι δυσχεραίνεται η μελέτη και η χρήση του γραφενικού υλικού σε περιβάλλον διαλύματος αλλά και γενικά η χρήση του σε αντιδράσεις.

1.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, ξεκινώντας από τις πιο βασικές και καταλήγοντας στις πιο εξειδικευμένες, αναφέρονται συνοπτικά μερικές από τις πιο χαρακτηριστικές και χρήσιμες τεχνικές που επιτρέπουν την αναγνώριση της ιδιαίτερης δομής του γραφενικού υλικού και συμβάλλουν συνεχώς στην εξέλιξη της τεχνογνωσίας του.

1.4.1 Οπτική μικροσκοπία

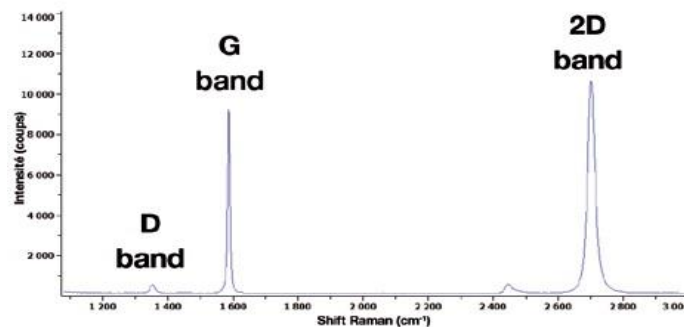
Δεδομένου του μικροσκοπικού, αν όχι του «νανοσκοπικού», πάχους του γραφένιου η δυνατότητα παρατήρησης του μέσω οπτικού μικροσκοπίου είναι τουλάχιστον αξιοσημείωτη. Βέβαια είναι εφικτή μόνο υπό ειδικές προϋποθέσεις, όπως το φέρον υπόστρωμα να παρουσιάζει τη μέγιστη δυνατή οπτική αντίθεση σε σχέση με το γραφενικό φύλλο για τιμή μήκους κύματος που εκπίπτει στο ορατό φάσμα, και εξαρτάται από το πάχος του υποστρώματος και τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Η τεχνική αυτή προσφέρει τη δυνατότητα εύκολης και ταχείας παρατήρησης των γραφενικών δομών και ενδείκνυται ακόμα και για την αναγνώριση μονοστρωματικού γραφένιου. Η συνήθης διαδικασία περιλαμβάνει την τοποθέτηση του δείγματος σε υπόστρωμα SiO_2/Si , που μεγιστοποιεί την οπτική αντίθεση για μήκος κύματος $\lambda=550 \text{ nm}$, με πάχος περίπου ίσου με 300 nm αλλά και σε υπόστρωμα SiO_2 πάχους 90 nm σε λευκό φως.



Εικόνα 1.4.1.1: Απεικόνιση σε οπτικό μικροσκόπιο μονοστρωματικού και διστρωματικού γραφένιου σε υπόστρωμα SiO_2 πάχους 90 nm με λευκό φως (<http://grapheneindustries.com/?Products>)

1.4.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στη διερεύνηση της ιδιαίτερης δομής όλων των αλλοτροπικών μορφών άνθρακα και παρέχει πληθώρα στοιχείων που διευκολύνουν τη μελέτη τους. Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα που της φασματοσκοπία Raman για το γραφένιο διακρίνονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές, η καθεμία από τις οποίες αντιστοιχεί σε διαφορετικό γνώρισμα της πλεγματικής διαμόρφωσης. Η πρώτη κορυφή του φάσματος, στα 1350 cm^{-1} , ονομάζεται D και είναι ενδεικτική της καθαρότητας του κάθε δείγματος, με την έντασή της να παρουσιάζεται ανάλογη της παρουσίας ατελειών δομής και προσμίξεων. Τα δοκίμια γραφένιου υψηλής καθαρότητας πάντα οδηγούν σε δυσδιάκριτη κορυφή D. Στα 1580 cm^{-1} παρατηρείται η G κορυφή, η οποία αντιπροσωπεύει γενικά τις δονήσεις των ατόμων άνθρακα που βρίσκονται σε κατάσταση υβριδισμού sp^2 και είναι κοινή σε όλες τις γραφενικές δομές. Η μορφή και η ένταση της 2D κορυφής, που εμφανίζεται τελευταία στα 2680 cm^{-1} , καθορίζεται από τον αριθμό στρωμάτων της γραφενικής δομής. Για παράδειγμα, το μονοστρωματικό γραφένιο διαθέτει απότομη και συμμετρική κορυφή 2D, με μορφολογία Lorentz και πολλαπλάσια ένταση συγκριτικά με την D κορυφή. Το κάθε επιπλέον στρώμα παραμορφώνει τη συμμετρία, διευρύνει τη βάση της κορυφής και οδηγεί στη μείωση της έντασής της, ώστε τελικά στο φάσμα Raman του γραφένιου πέντε στρωμάτων η κορυφή να προσομοιάζει με αυτή στο φάσμα του γραφίτη. Έτσι η φασματοσκοπία Raman προσφέρει μία εύκολη τεχνική διάκρισης μεταξύ μονοστρωματικού και ολιγοστρωματικού γραφένιου.

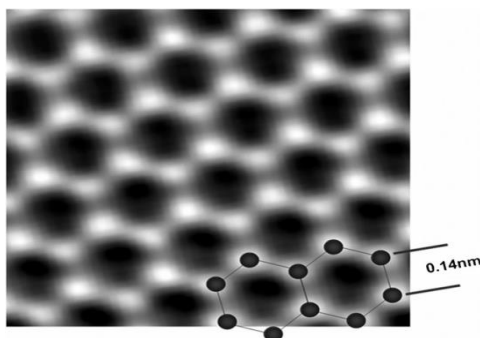


*Εικόνα 1.4.2.1: Φάσμα Raman γραφενικού υλικού
(<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10130>)*

1.4.3 Μικροσκοπία TEM

Η εν λόγω τεχνική κατέχει ιδιαίτερη θέση στη χημεία του γραφένιου, καθώς επιτρέπει τη λεπτομερή απεικόνιση της γραφενικής δομής σε ατομική κλίμακα, όπου είναι ευδιάκριτη η εξαγωνική της διαμόρφωση. Ενδείκνυται κυρίως για το χαρακτηρισμό του επονομαζόμενου free-standing (χωρίς τη στήριξη υποστρώματος) γραφένιου, ενώ δίνει τη δυνατότητα ενδελεχούς παρατήρησης των ατελειών που συναντώνται στο γραφενικό πλέγμα και τυχόν

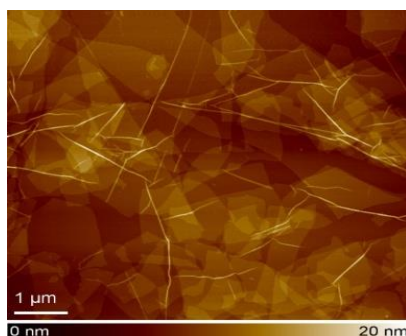
προσροφημένων ατόμων, όπως το υδρογόνο. Επιπλέον μέσω αυτής της μικροσκοπίας δύναται και η ποιοτική διαφοροποίηση μεταξύ μονοστρωματικού και διστρωματικού γραφένιου.



Εικόνα 1.4.3.1: Απεικόνιση TEM του κρυσταλλικού πλέγματος του γραφένιου (<http://www.popsci.com/gadgets/article/2010-01/graphene-breakthrough-could-usher-future-electronics>)

1.4.4 Μικροσκοπία AFM

Μέσω της μικροσκοπίας αυτής είναι δυνατός ο προσδιορισμός διαστάσεων διαφόρων γραφενικών μορφών και η ποιοτική διερεύνηση δομικών χαρακτηριστικών από δοκίμια τοποθετημένα σε υποστρώματα. Αποτελεί και την πρώτη ιστορικά τεχνική που συνέβαλε στο χαρακτηρισμό του λεπτού γραφενικού φύλλου ως μονοστρωματικό γραφένιο πάχους ενός ατόμου, το οποίο όμως βρέθηκε να αντιστοιχεί σε 0,8 έως 1,2 nm και όχι σε 0,35 nm, που είναι και το πραγματικό πάχος των γραφενικών στρωμάτων στο γραφίτη και αυτό που προστίθεται για κάθε επιπλέον γραφενικό επίπεδο στο υπόστρωμα. Η συγκεκριμένη απόκλιση ενδεχομένως οφείλεται σε φαινόμενα που σχετίζονται με την παρουσία του υποστρώματος και την αλληλεπίδραση του με το γραφένιο, όπως η συμπύκνωση ατμοσφαιρικών υδρογονανθράκων που μπορεί να συντελείται ανάμεσα τους.

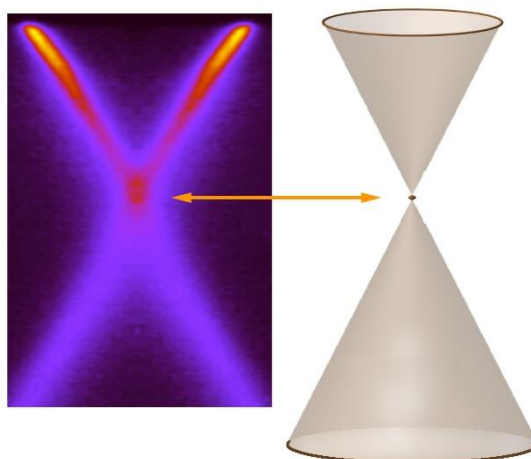


Εικόνα 1.4.4.1: Απεικόνιση AFM πολλών φύλλων μονοστρωματικού γραφένιου (<http://schniepp.org/2009-02-16.html>)

1.3.5 Φασματοσκοπία ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy)

Πρόκειται για φασματοσκοπία που εκπίπτει στη γενική κατηγορία των φασματοσκοπιών φωτοηλεκτρονίων αλλά αποτελεί μία εξειδικευμένη τεχνική

που διερευνά την κατανομή των ενεργειακών ζωνών των στερεών. Η ιδιαιτερότητά της έγκειται στην ευαισθησία που παρουσιάζει ως προς την ηλεκτρονική κατανομή των επιφανειών των υλικών και όχι του κυρίως όγκου, αποτελώντας έτσι την ιδανική τεχνική προς διερεύνηση του δισδιάστατου γραφενικού κρυστάλλου. Η διαδικασία χαρακτηρισμού συνίσταται στον επιφανειακό βομβαρδισμό του εκάστοτε δείγματος με φωτόνια που διαθέτουν την απαραίτητη ενέργεια ώστε να πραγματοποιηθεί και η πλήρης απόσπαση των ηλεκτρονίων του υλικού έπειτα από τη σύγκρουση και η μεταφορά τους έως τον ανιχνευτή της συσκευής ARPES. Ο ανιχνευτής αυτός, μετρώντας τη γωνία της ηλεκτρονικής εκπομπής και την ενέργεια του ηλεκτρονίου, προσφέρει δυνατότητα υπολογισμού της ορμής του πριν τη σύγκρουση και καταγραφής της σχέσης της με την ενέργειά του. Για εύρος ενέργειας 10-100 eV η μέθοδος αυτή αναλύει μόνο τα άκρα εξωτερικά στρώματα της επιφάνειας και έτσι δύναται να μελετήσει αποκλειστικά το γραφενικό πλέγμα δίχως να επηρεάζεται από την παρουσία υποστρώματος.



Εικόνα 1.4.5.1: Φάσμα ARPES του γραφενικού υλικού και αντίστοιχο διάγραμμα κατανομής ενέργειας (<http://newscenter.lbl.gov/news-releases/2010/05/20/plasmonic-promises/>)

Παραπομπές 1^{ου} Κεφαλαίου

- Daniel R. Dreyer, Rodney S. Ruoff, Christopher W. Bielawski, From Conception to Realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future, 2010
- A. K. Geim, **Graphene prehistory**, 2012
- A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, **The electronic properties of graphene**, 2009
- A.K. Geim, K.S. Novoselov, **The rise of graphene**, 2007
- Xuekun Lu, Minfeng Yu, Hui Huang and Rodney S Ruoff, **Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets**, 1999
- http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-54_el.htm
- <http://www.nature.com/news/2010/101118/full/news.2010.620.html>
- De-En Jiang, Zhongfang Chen, **Graphene chemistry: Theoretical perspective**, John Wiley & Sons, 2013
- John McMurry, **Organic chemistry**, Thomson Learning, 2007
- Klaus Richter, **Transport in graphene**, University of Regensburg
- Michael S. Fuhrer, **Diffusion charge transport in graphene**, Department of Physics and Center for Nanophysics and Advanced Materials University of Maryland
- Daniel R. Cooper, Benjamin D'Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, NorbertoMajlis, MathieuMassicotte, Leron Vandsburger, EricWhiteway, Victor Yu, **Experimental Review of Graphene**, 2011
- <http://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.U2VD0ZJP5u4>
- K.S. Novoselov, E. McCann, S.V. Morozov, V.I. Fal'ko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F.Schedin, A.K. Geim, **Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2Pi in bilayer graphene**, 2006
- Erjun Kan, Zhenyu Li, Jinlong Yang, **Magnetism in graphene systems**, 2008
- Eric Pop , Vikas Varshney , Ajit K. Roy, **Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications**, 2012
- Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin, **Production, properties and potential of graphene**, 2010
- <http://www.newscientist.com/article/dn14501-worlds-smallest-balloon-inflated.html#.U2lJEpJP71E>
- Recep Zan, Quentin M. Ramasse, Ursel Bangert, Konstantin S. Novoselov, **Graphene re-knits its holes**, 2012
- <http://www.sciencebuzz.org/blog/self-healing-graphene>
- http://www.medscape.com/viewarticle/738857_5
- <http://cleantechnica.com/2013/07/15/graphene-may-be-more-toxic-than-previously-thought-research-finds-graphene-can-enter-human-cells-and-disrupt-cellular-function/>

2. Γενική αναφορά στις συνθετικές οδούς γραφένιου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πιο θεμελιώδεις κατηγορίες σύνθεσης γραφένιου και τα κύρια χαρακτηριστικά τους. Η κάθε παραγωγική μέθοδος χρησιμοποιεί διαφορετικές εναρκτήριες ενώσεις (γραφίτης, υδρογονάνθρακες, νανοσωλήνες άνθρακα), υλοποιείται σε διαφορετική φάση (στερεά, υγρή, αέρια) και τελικά οδηγεί σε προϊόντα που ποικίλουν σε μορφή (γραφενικά φύλλα, νανολωρίδες, νανοπετάλια), διαστάσεις και καθαρότητα, βρίσκοντας έτσι εφαρμογή σε διαφορετικούς επιστημονικούς και τεχνολογικούς τομείς. Οι δύο πρώτες παρασκευαστικές τεχνικές που εξετάζονται περιλαμβάνουν το γραφίτη ως πρώτη ύλη και θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως top-down διαδικασίες [ξεκινούν από το bulk υλικό (κύριος όγκος) που αποδομείται και σταδιακά καταλήγουν στην επιθυμητή νανοδομή], η επόμενη αποτελεί μορφή της λεγόμενης bottom-up συνθετικής διεργασίας (ξεκινά από δομικές μονάδες ατομικού επιπέδου που συνενώνονται και σχηματίζουν την επιθυμητή νανοδομή), ενώ οι δύο επόμενες αφορούν το σχηματισμό γραφενικών νανολωρίδων, η μία χρησιμοποιώντας τους νανοσωλήνες άνθρακα ως πρωταρχικό υλικό (top-down) και η άλλη ξεκινώντας από πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις (bottom-up).

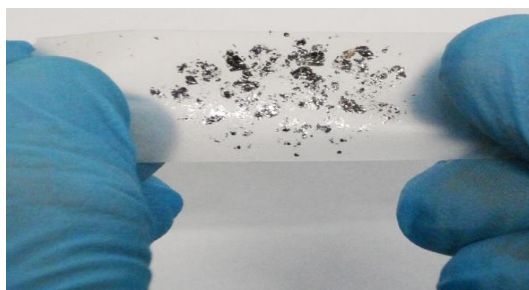
2.1 Αποφλοίωση γραφίτη

Η αποφλοίωση γραφίτη συνήθως πραγματοποιείται μέσω μηχανικής επεξεργασίας και συνίσταται γενικά στη διαδικασία απόσπασης δομικών φύλλων του γραφενικού υλικού από τον κύριο όγκο του, η οποία είναι εφικτή λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waals που συγκρατούν τα στρώματα αυτά μεταξύ τους και υπερνικούνται με την άσκηση περιορισμένης δύναμης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μία απλουστευμένη μορφή μπορεί να θεωρηθεί ακόμα και η γραφή με μολύβι. Η μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη προς παραγωγή γραφένιου είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος και έχει αναπτυχθεί πλέον μέσω διάφορων πειραματικών οδών. Το πρόθεμα «μικρο-» χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διεργασία σε μικροσκοπικό επίπεδο και καταλήγει στην απομόνωση ακόμα και μονοστρωματικού γραφένιου.

Η πιο χαρακτηριστική συνθετική πορεία μικρομηχανικής αποφλοίωσης είναι αναμφισβήτητα η επαναστατική και απλούστατη τεχνική που ανέπτυξαν οι Novoselov και Geim, που περιλαμβάνει την αποκόλληση πολλαπλών γραφενικών στρωμάτων από κύριο όγκο γραφίτη με κολλητική ταινία και την επαναλαμβανόμενη αναδίπλωσή της έως ότου να σχηματιστεί ενιαίο μονό φύλλο γραφένιου. Η εν λόγω οδός αναλύεται λεπτομερώς σε επόμενο κεφάλαιο, όπως και άλλες συνθετικές διαδικασίες που ανήκουν στην κατηγορία αυτή μέσω των οποίων έχουν επιτυχώς παραχθεί γραφενικές νιφάδες. Εκτός βέβαια από τη στερεά κατάσταση, υπάρχει δυνατότητα μικρομηχανικής αποφλοίωσης γραφίτη και στην υγρή φάση, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα διάταξη

αναμικτήρα του οποίου η επίδραση διασπά τους δεσμούς μεταξύ των γραφιτικών στρωμάτων που βρίσκονται διαλυμένα σε ειδικά διαλύματα με αποτέλεσμα το σχηματισμό διασποράς γραφενικών νιφάδων. Σε περιβάλλον διαλύματος είναι επίσης εφικτή η αποφλοίωση γραφίτη μέσω εναλλακτικών τεχνικών, όπως ο συνδυασμός χρήσης τασιενεργών ουσιών και κατεργασίας sonication.

Ίσως η πιο καίρια συμβολή της μικρομηχανικής αποφλοίωσης γραφίτη να είναι η αρχική αναγνώριση της ύπαρξης της γραφενικής δομής σε απομονωμένη και ελεύθερη κατάσταση, η οποία στη συνέχεια άνοιξε το δρόμο για την περαιτέρω ανάπτυξη των υπόλοιπων παραγωγικών τεχνικών. Επιπλέον, αν και δε διαθέτει ιδιαίτερες προοπτικές ως μέθοδος μαζικής παραγωγής, αυτή η συνθετική διεργασία αποδεικνύεται άκρως χρήσιμη στην πειραματική διερεύνηση των ιδιοτήτων του δισδιάστατου υλικού, καθώς το τελικό προϊόν εμφανίζει εξαιρετική καθαρότητα και κρυσταλλικότητα, με την πλειοψηφία των όποιων ατελειών να εντοπίζεται στα άκρα. Η αδυναμία ελέγχου όμως του αριθμού των στρωμάτων της παραγόμενης γραφενικής αλλά και οι περιορισμένες της διαστάσεις αποτελούν υπολογίσιμα μειονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων σύνθεσης γραφένιου. Εντούτοις, πέρα από την ιστορική της αξία, η τεχνική αυτή, με την αξιοσημείωτη απλότητα και το χαμηλό κόστος που την χαρακτηρίζουν, αποτελεί ακόμα και σήμερα μία ευρέως διαδεδομένη διαδικασία που εφαρμόζεται σε πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο και συμβάλλει ενεργά στην ενδελεχή μελέτη του «υλικού-θαύμα».



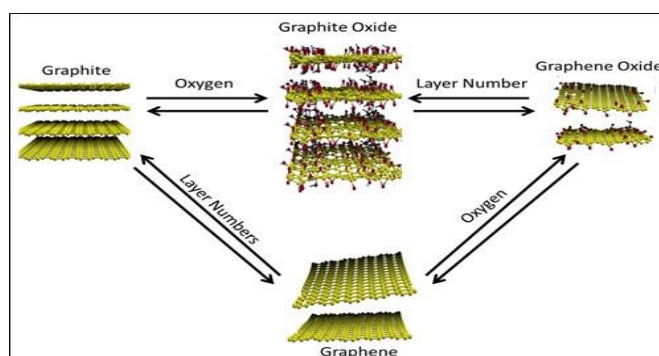
Εικόνα 2.1.1: Φωτογραφία φύλλων γραφίτη πάνω σε κολλητική ταινία προς σύνθεση γραφένιου (<https://graphene-supermarket.com/Extra-Large-MOS2-Crystal.html>)

Εκτός της μικρομηχανικής αποφλοίωσης, υπάρχουν πλέον και άλλοι μέθοδοι αποφλοίωσης γραφίτη που έχουν αναπτυχθεί και δεν περιλαμβάνουν απαραίτητα μηχανική κατεργασία, όπως η ηλεκτροχημική αποφλοίωση γραφίτη. Η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται όταν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη παρεμβάλλονται ανάμεσα στα στρώματα του γραφιτικού ηλεκτροδίου σε τέτοιο βαθμό που καταλήγουν στην πλήρη διάσπαση τους από το πλέγμα του γραφίτη και στον τελικό σχηματισμό γραφενικών μορφών. Αυτές οι τεχνικές συνήθως καταλήγουν σε ολιγοστρωματικά γραφενικά προϊόντα περιορισμένης καθαρότητας, χωρίς όμως αυτό να μειώνει την αξία τους. Σε

επόμενο κεφάλαιο θα αναλυθούν πιο διεξοδικά οι πειραματικές αυτές πορείες και τα επιμέρους χαρακτηριστικά τους.

2.2 Αποφλοίωση γραφιτικού οξειδίου

Πρόκειται προς το παρόν για την πιο ελπιδοφόρα τεχνική σύνθεσης γραφένιου όσον αφορά την επέκτασή της σε μαζική παραγωγή. Η διεργασία της συνίσταται κυρίως από δύο διαδοχικές φάσεις: την αποφλοίωση του οξειδίου του γραφίτη σε υγρή φάση όπου και διαμορφώνεται ουσιαστικά οξείδιο του γραφένιου και τη μετέπειτα αναγωγή του προς τον τελικό σχηματισμό της γραφενικής μορφής. Η οξείδωση του γραφίτη είναι το προπαρασκευαστικό στάδιο της μεθόδου και οι οξυγονούχες ομάδες που εισάγει στο δομικό του πλέγμα οδηγούν στην αρχική απομάκρυνση των γραφιτικών στρωμάτων, τα οποία στη συνέχεια αποδεσμεύονται τελείως από αυτό. Όλα τα παραπάνω πειραματικά μέρη δύναται να υλοποιηθούν σε ένα και μοναδικό διάλυμα στο οποίο προσθέτονται σταδιακά τα εκάστοτε απαιτούμενα αντιδραστήρια, διευκολύνοντας έτσι κατά πολύ την όλη πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της χημικής αποφλοίωσης γραφίτη προς γραφένιο (<https://www.cambridgenetwork.co.uk/news/idtechex-forecasts-a-100-million-graphene-market-in-2018/>)

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η περιγραφή του οξειδίου του γραφένιου, καθώς η εν λόγω συνθετική οδός αποτελεί στην ουσία μία διεργασία σχηματισμού του, η οποία απαιτεί ένα τελικό αναγωγικό στάδιο προκειμένου να καταλήξει στα επιθυμητά γραφενικά nanoplatelets (νανοπετάλια). Το οξείδιο αυτό, που συχνά δανείζεται ακόμα και το συμβολισμό του γραφιτικού οξειδίου GO (Graphite ή Graphene Oxide), ορίζεται ως ένα φύλλο γραφενικής δομής που φέρει ορισμένες ομάδες καρβονυλίου (-C=O), καρβοξυλίου (-COOH), υδροξυλίου (-OH) αλλά και εποξειδίου (-I>O). Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα καρβονύλια και τα καρβοξύλια εντοπίζονται στα άκρα του πλέγματος, ενώ τα υδροξύλια και τα εποξείδια βρίσκονται τοποθετημένα εκατέρωθεν του γραφενικού επιπέδου. Στην παρούσα εργασία θεωρείται πιο δόκιμο η συντομογραφία GO να αναφέρεται στο γραφενικό και όχι στο γραφιτικό οξείδιο. Θεμελιώδης διαφορά του οξειδίου του γραφένιου με την αμιγή γραφενική μορφή είναι η διαταραχή του υβριδικού sp^2 συμπλέγματος που παρατηρείται

λόγω των δραστικών οξυγονούχων ομάδων οι οποίες αναπτύσσουν εκτεταμένες περιοχές υβριδισμού sp^3 στο γραφενικό επίπεδο και εκφυλίζουν ορισμένες ιδιότητές του, εκ των οποίων η πιο σημαντική είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Από την άλλη, η παρουσία τους προσδίδει στο γραφένιο υδρόφιλο χαρακτήρα και αυξάνει την ικανότητα διάλυσης, διευκολύνοντας σε μεγάλο βαθμό τη μελέτη της συμπεριφοράς και το χειρισμό του στην υγρή κατάσταση. Έτσι αποδεικνύεται άκρως χρήσιμο στη διερεύνηση της χημείας του δισδιάστατου υλικού.

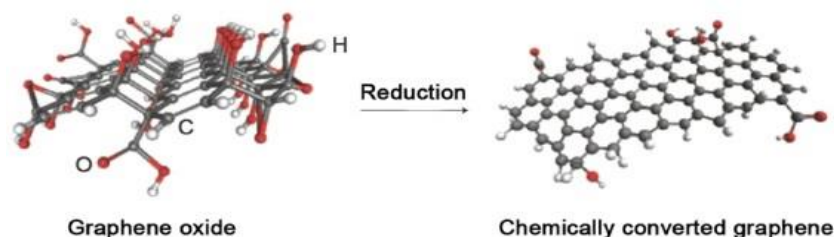


*Εικόνα 2.2.2: Φωτογραφία διαλύματος GO υψηλής συγκέντρωσης
(<http://www.graphene.it/>)*

Συνεχίζοντας την αναφορά στη συγκεκριμένη μέθοδο παραγωγής γραφένιου, η πειραματική της διαδικασία περιλαμβάνει πληθώρα παραλλαγών που αφορούν όλα τα στάδιά της. Μία συνήθης παρασκευαστική πορεία αφορά την οξειδωση του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέος με νιτρικό νάτριο και υπερμαγγανικό κάλιο για σχηματισμό του αντίστοιχου οξειδίου, όπου πραγματοποιείται και η παρεμβολή των μορίων του οξέος ανάμεσα στα γραφιτικά στρώματα που οδηγεί στην αύξηση της απόστασης μεταξύ τους και αποδυναμώνει τις δυνάμεις που τα συγκρατούν ενωμένα. Η εν λόγω πορεία σύνθεσης οξειδίου του γραφίτη αναπτύχθηκε κυρίως από την ομάδα του Hummers γύρω στα μέσα του 20^{ου} αιώνα αλλά εφαρμόζεται κατά κόρον ακόμα και σήμερα. Έπειτα ακολουθεί η χημική αποφλοιώση του οξειδίου αυτού με τη χρήση διαφόρων διαλυτών κατά την οποία τα γραφιτικά επίπεδα αρχίζουν πλέον να αποδεσμεύονται πλήρως από το δομικό πλέγμα του γραφίτη. Η φάση αυτή υποβοηθάται από την κατεργασία sonication (κατεργασία μέσω υπέρηχων) του διαλύματος, ενώ η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται με το στάδιο της χημικής αναγωγής χρησιμοποιώντας υδραζίνη N_2H_4 . Η αποφλοιώση του γραφιτικού οξειδίου και το στάδιο της αναγωγής μπορούν για παράδειγμα να πραγματοποιηθούν και μέσω ηλεκτροχημικής, θερμικής ή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του αιωρήματος.

Το πιο καίριο μειονέκτημα της τεχνικής της χημικής αποφλοιώσης γραφίτη αποτελεί η αδυναμία παραγωγής γραφενικών φύλλων υψηλής ποιότητας λόγω του σταδίου της αναγωγής. Είναι αποδεδειγμένο ότι δε δύναται να απομακρυνθούν όλες οι οξυγονούχες ομάδες του οξειδίου του γραφένιου έπειτα από την κατεργασία της αναγωγής και επομένως το προϊόν που συντίθεται συνίσταται ουσιαστικά σε ένα νέο είδος γραφενικής μορφής, το επονομαζόμενο rGO (reduced Graphene Oxide-ανηγμένο οξείδιο του γραφένιου). Το υλικό αυτό

διαθέτει κατά μία έννοια ενδιάμεσες ιδιότητες μεταξύ του γραφένιου και του GO και μπορεί να φανεί χρήσιμο σε διάφορες εφαρμογές που δεν απαιτούν ιδιαίτερο βαθμό καθαρότητας για το γραφένιο. Σχετικά όμως με την ενσωμάτωση της γραφενικής δομής σε ηλεκτρονικές συσκευές, το rGO με τη μειωμένη κινητικότητα φορέων που εμφανίζει κρίνεται ακατάλληλο. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή είναι μία αρκετά απλή και εύκολη πειραματική διεργασία που χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος και δυνατότητες μαζικής παραγωγής.



*Εικόνα 2.2.3: Σχηματική αναπαράσταση της αναγωγής του GO σε γραφένιο
(http://ej.iop.org/images/0034-4885/75/6/062501/Full/rpp376208f22_online.jpg)*

2.3 Επιταξιακή ανάπτυξη

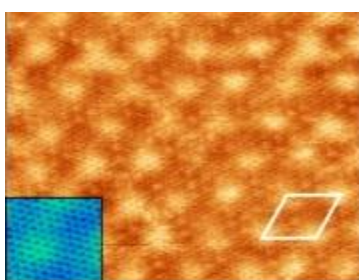
Αυτή η διαδεδομένη κατηγορία συνθετικών οδών περιγράφει γενικότερα το σχηματισμό της γραφενικής δομής από τη συνένωση ελεύθερων ατόμων άνθρακα στην αέρια φάση. Δύο είναι οι κύριες διεργασίες που υπάγονται σε αυτό το είδος σύνθεσης, αν και όχι οι μοναδικές: η θερμική αποσύνθεση καρβιδίων, που έχει συζητηθεί και στην ιστορική αναδρομή, και η CVD (Chemical Vapor Deposition-Χημική Εναπόθεση Ατμών). Η φύση του μηχανισμού διαμόρφωσης είναι κοινός και για τις δύο, και γι' αυτό άλλωστε εξετάζονται μαζί, αλλά οι πειραματικές τους πορείες διαφέρουν σε ορισμένα σημεία. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά τους, μαζί με τα προτερήματα και τις αδυναμίες τους. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι ως bottom-up τεχνικές δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη προοπτική για σύνθεση σε βιομηχανική κλίμακα συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες top-down, καθώς η λογική επιτάσσει τη χρήση του γραφίτη, ενός φθηνού υλικού με πληθώρα γραφενικών στρωμάτων, ως πρώτη ύλη για τη μαζική παραγωγή γραφένιου.

2.3.1 Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων

Η συγκεκριμένη μέθοδος αφορά τη θερμική επεξεργασία καρβιδίων κατά την οποία τα άτομα του μη ανθρακικού στοιχείου τους εξαχνώνονται αφήνοντας στην εξωτερική επιφάνεια περίσσεια ελεύθερων ατόμων άνθρακα. Αυτά τα άτομα στη συνέχεια αναδιοργανώνουν τη διάταξή τους στο χώρο και δύναται να συνενωθούν στο γνώριμο πλέον δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα του γραφένιου, δημιουργώντας έτσι μία γραφενική επίστρωση πάνω στο καρβίδιο. Πειραματικά

η τεχνική αυτή έχει αναπτυχθεί κυρίως για το SiC, για το οποίο η κατεργασία σε κενό αέρος με θερμοκρασίες γύρω στους 1.300 °C μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε δημιουργία μονοστρωματικού γραφένιου με επαρκή απόδοση. Το μέγεθος του κρυσταλλικού μονοστρωματικού γραφενικού προϊόντος που παράγεται, η ποιότητά του και ο βαθμός ομοιομορφίας του επιδέχονται βελτίωση με την αριστοποίηση των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας και προς αυτή την κατεύθυνση κινούνται πολλές ερευνητικές ομάδες. Η ποιότητα του γραφενικού προϊόντος καθορίζεται και από την κρυσταλλικότητα του υποστρώματος. Έχει επίσης μελετηθεί και η θερμική αποσύνθεση του TiC (καρβίδιο του τιτανίου) αλλά και μερικών άλλων λιγότερο γνωστών καρβιδίων, χωρίς όμως να παρουσιάζουν ιδιαίτερα πλεονεκτήματα σε σχέση με την αντίστοιχη διεργασία του SiC και του TiC.

Εξαιρώντας το σχετικά αυξημένο κόστος και τον εξειδικευμένο εξοπλισμό που προϋποθέτει, η θερμική αποσύνθεση καρβιδίων θεωρείται μία συνθετική οδός της γραφενικής δομής με ενδιαφέρουσες προοπτικές, καθώς συνδυάζει ικανοποιητικό βαθμό κρυσταλλικότητας και καθαρότητας με τη δυνατότητα περαιτέρω ανάπτυξης σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπροσθέτως, οι γραφενικές νιφάδες που παράγονται κρίνονται συμβατές με διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές χωρίς να απαιτείται η απομάκρυνσή τους από το καρβιδικό υπόστρωμα. Αυτό είναι εφικτό λόγω του ασθενούς ημιαγωγίμου χαρακτήρα του SiC που σε συνήθεις συνθήκες συμπεριφέρεται ουσιαστικά ως μονωτής και δεν επηρεάζει σε εκτεταμένο βαθμό τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφένιου. Ειδικά αν ο επισταμένος χειρισμός της μορφολογίας του καινοφανούς γραφενικού στρώματος που διαμορφώνεται πραγματοποιηθεί με αποτελεσματικό τρόπο, η τεχνική αυτή θα μπορούσε μελλοντικά να εξελιχθεί σε κατάλληλη για μαζική παραγωγή.

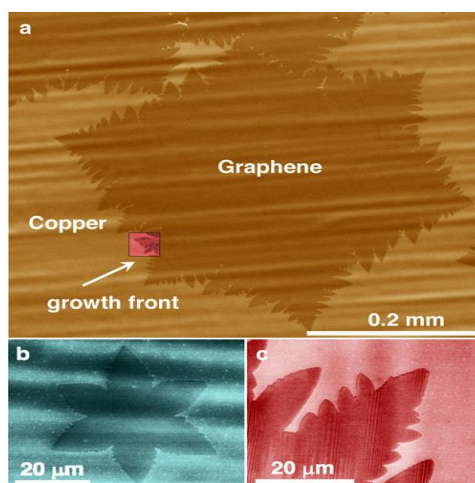


Εικόνα 2.3.1.1: Απεικόνιση STM του γραφενικού φύλλου πάνω σε SiC (<http://iopscience.iop.org/1367-2630/14/12/125007/article>)

2.3.2 CVD

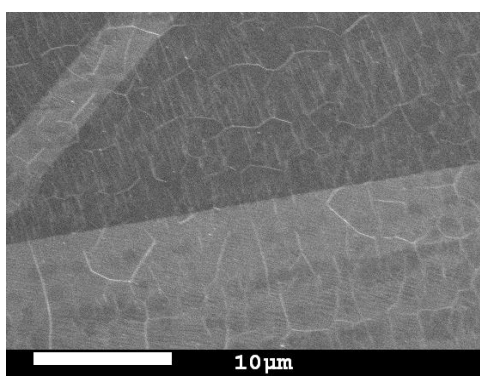
Η χημική εναπόθεση ατμών περιγράφει τη διαδικασία όπου μείγμα αντιδρώντων που βρίσκονται στην αέρια φάση έρχεται σε επαφή με κατάλληλο υπόστρωμα και μέσω ελεγχόμενων συνθηκών του περιβάλλοντος αντιδρά με αυτό δημιουργώντας ένα υπερκείμενο νεοσυσταθέν στρώμα. Εν προκειμένω, η

κύρια πειραματική πορεία προς τη σύνθεση γραφένιου συμπεριλαμβάνει δύο στάδια: την αρχική πυρόλυση ένωσης που περιέχει άνθρακα, της οποίας η δομή διαταράσσεται πλήρως υπό την επίδραση της θερμότητας ελευθερώνοντας τα άτομα άνθρακα στην αέρια φάση, και τη μετέπειτα επιταξιακή ανάπτυξη της γραφενικής μορφής από αυτά τα αποδεσμευμένα άτομα πάνω στο λεπτό μεταλλικό πλακίδιο. Το μεθάνιο χρησιμοποιείται ως συνήθης πηγή άνθρακα και τα πλακίδια χαλκού και νικελίου θεωρούνται τα πιο αρμόζοντα υποστρώματα, αν και με το χαλκό ο σχηματισμός του γραφένιου φαίνεται να εξελίσσεται με μεγαλύτερη ταχύτητα. Τα υποστρώματα αυτά λειτουργούν ως καταλύτες για το μηχανισμό της διδιάστατης γραφενικής μορφής και η φύση τους καθορίζει σε ορισμένο βαθμό το μηχανισμό ανάπτυξης. Έχει παρατηρηθεί ότι τα λεγόμενα grain boundaries (όρια κόκκων) που σχηματίζονται κατά την εναπόθεση δεν εξαρτώνται μόνο από τη μορφή του υποκείμενου στρώματος αλλά και από τον αριθμό των θέσεων σχηματισμού των πυρήνων. Από τις συγκεκριμένες θέσεις προκύπτουν σταδιακά διάφοροι γραφενικοί τομείς οι οποίοι συνενώνονται προς τη διαμόρφωση ενός ενιαίου φύλλου γραφενικού κρυστάλλου. Στα σημεία όμως της διασύνδεσης των τομέων αυτών προκύπτουν εκτεταμένες ατέλειες δομής και γι' αυτό το λόγο η πυκνή πυρήνωση πρέπει να αποφεύγεται. Το στάδιο της ψυκτικής φάσης μετά την θερμική κατεργασία το διαδέχεται η απαραίτητη διεργασία διαχωρισμού του γραφενικού πλέγματος από το υπόστρωμα-καταλύτη ούτως ώστε να επανατοποθετηθεί σε ένα καινούργιο πιο κατάλληλο για την εκάστοτε εφαρμογή. Επίσης απαιτείται αρχικά ο ενδεδειγμένος καθαρισμός του φέροντος στρώματος για την αφαίρεση προσμίξεων που ενδεχομένως να επηρεάσουν τη διεργασία της επιταξιακής ανάπτυξης αλλά και η προετοιμασία του μέσω θερμικής διεργασίας στους 1.000°C που ονομάζεται annealing (ανόπτηση).



Εικόνες 2.3.2.1, 2.3.2.3: Απεικονίσεις STM των γραφενικών σχηματισμών σε διάφορα στάδια της CVD: a) γραφενικός τομέας που έχει αναπτυχθεί πάνω σε Cu στους 1035°C με μέση ταχύτητα σχηματισμού περίπου ίση με 6 $\mu\text{m}/\text{min}$, b) γραφενικός πυρήνας που εμφανίζεται στην αρχή της διεργασίας, c) λεπτομέρεια του αναπτυξιακού μετώπου που σημειώνεται με το βέλος στην a (https://www.me.utexas.edu/news/2011/0111_graphene_grant.php)

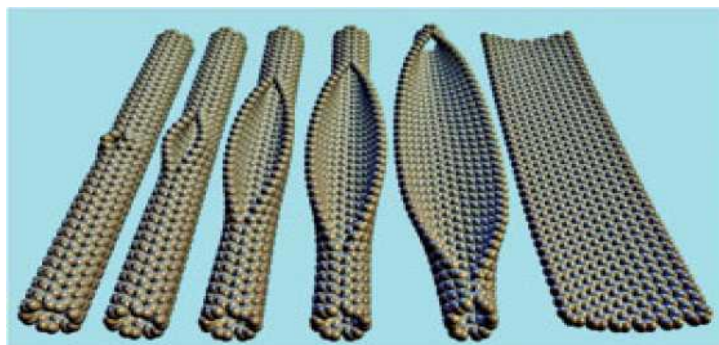
Σημαντικό μειονέκτημα της CVD είναι ο ανεπαρκής έλεγχος του μεγέθους και της ομοιομορφίας του παραγόμενου γραφενικού υλικού λόγω της αδυναμίας αποκωδικοποίησης του μηχανισμού ανάπτυξης που παραμένει ακόμα και σήμερα ασαφής. Το υποχρεωτικό στάδιο της αλλαγής υποστρώματος που ενέχει πολλές τεχνικές δυσκολίες αποτελεί και αυτό έναν επιπλέον παράγοντα που δυσχεραίνει την πειραματική πορεία. Στα υπέρ κατατάσσονται το σχετικά χαμηλό κόστος, συγκρινόμενο τουλάχιστον με το αντίστοιχο της θερμικής αποσύνθεσης καρβιδίων, και ο υψηλός βαθμός καθαρότητας και κρυσταλλικότητας που παρουσιάζουν τα τελικά γραφενικά προϊόντα τα οποία κρίνονται κατάλληλα ακόμα και για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές. Παρά τα πλείστα προτερήματα της, η παρασκευαστική αυτή οδός δεν ενδείκνυται ιδιαίτερα για την παραγωγή αυξημένων ποσοτήτων γραφένιου.



Εικόνα 2.3.2.4: Απεικόνιση SEM μονοστρωματικού γραφένιου που έχει αναπτυχθεί πάνω σε χάλκινο υπόστρωμα (<https://graphene-supermarket.com/Single-Layer-Graphene-on-Copper-foil-2inch.html>)

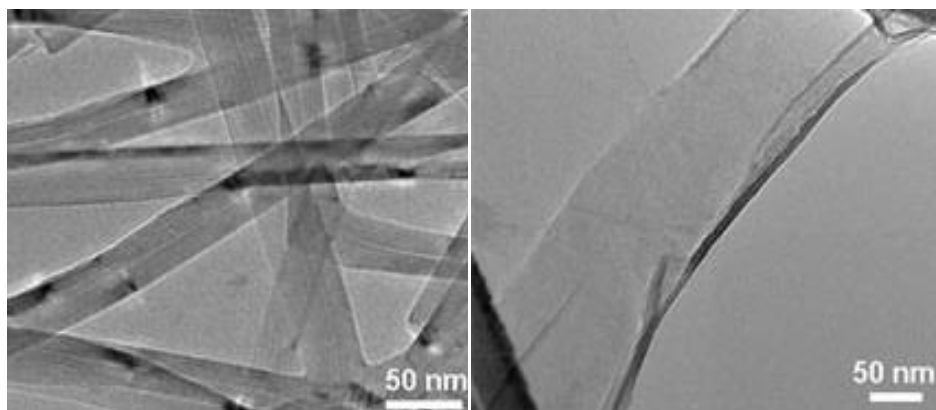
2.4 Τομή νανοσωλήνων άνθρακα

Η μέθοδος αυτή αποτελεί ίσως την πιο απλή και γνώριμη τεχνική για την παρασκευή γραφενικών νανολωρίδων. Συνίσταται σε μία διεργασία κατά την οποία η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα διαταράσσεται και αρχίζει να ξεδιπλώνεται προς σχηματισμό των GNRs. Η συνήθης πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη διάλυση του αρχικού υλικού, των MWCNTs (Multi-Walled Carbon NanoTubes-Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχωμάτων), σε διάλυμα θειικού οξέος και τη μετέπειτα κατεργασία του εναιωρήματος αυτού με υπερμαγνητικό κάλιο, όπου και παρατηρείται η διάρρηξη των κατά μήκος χημικών δεσμών των νανοσωλήνων, η εκτύλιξή τους, ή αλλιώς unzipping, και η τελική διαμόρφωση των οξειδωμένων γραφενικών νανολωρίδων. Το τελικό στάδιο της σύνθεσης αποτελείται από την αναγωγή τους για δημιουργία των αμιγών GNRs, η οποία όμως, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αδυνατεί να απομακρύνει όλες τις οξυγονούχες ομάδες που έχουν ενσωματωθεί στο γραφενικό πλέγμα. Ομοίως με τη χημική αποφλοιώση οξειδίου του γραφίτη, η συγκεκριμένη συνθετική οδός έχει διάφορες παραλλαγές που θα εξεταστούν σε επόμενο κεφάλαιο.



*Εικόνα 2.5.1: Σχηματική αναπαράσταση unzipping των νανοσωλήνων άνθρακα
(<http://www.robaid.com/tech/two-methods-to-produce-graphene-nanoribbons.htm>)*

Πέρα από την έλλειψη αυξημένης καθαρότητας λόγω της απαιτούμενης φάσης της αναγωγής, η χημική τομή νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί μία εύκολη πειραματική πορεία με σχετικά χαμηλό κόστος. Είναι μία αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη σύνθεση νανολωρίδων, αλλά η αναφορά της θεωρείται δόκιμη και για την ανάδειξη της στενής σχέσης μεταξύ της χημείας αυτών των νανοσωλήνων και του γραφένιου, την οποία εκμεταλλεύτηκαν πολλές ερευνητικές ομάδες για να διερευνήσουν το καινοφανές δισδιάστατο υλικό. Πολλές πειραματικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ως βάση για την περαιτέρω μελέτη της γραφενικής δομής, ειδικά στον τομέα της ενεργοποίησής τους.

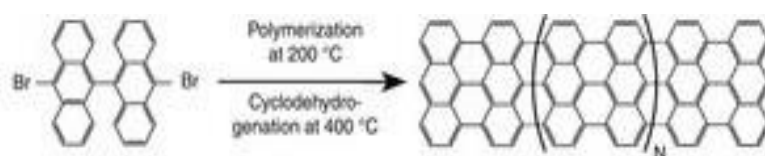


*Εικόνες 2.5.2, 2.5.3: Απεικόνιση TEM των MWCNTs και της οξειδωμένης GNR που σχηματίστηκε από το χημικό unzipping
(http://www.jmtour.com/about/photos_graphics/unzipping-nanotubes-graphics/)*

2.5 Σύνθεση σε μοριακό επίπεδο

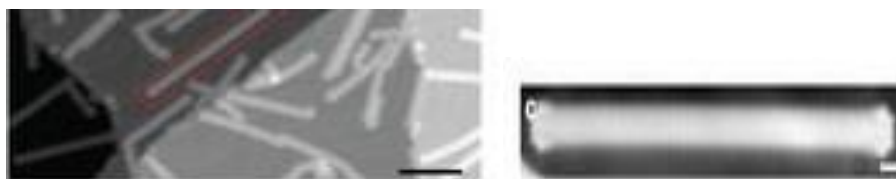
Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει όλες τις πειραματικές απόπειρες διαμόρφωσης του γραφενικού πλέγματος μέσω συνένωσης ή μετασχηματισμού πιο μικρών μοριακών δομικών μονάδων. Χαρακτηριστική μέθοδος αυτής της bottom-up σύνθεσης αποτελεί η παρασκευή γραφένιου από τον «πολυμερισμό» των λεγόμενων PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Πολυκυκλικοί Αρωματικοί

Υδρογονάνθρακες) ή και άλλων πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές δρουν ως εναρκτήριοι δομές και η σύνδεση τους οδηγεί στη δημιουργία του δισδιάστατου κρυστάλλου, όπως η ένωση των μονομερών μορίων καταλήγει στη «συναρμολόγηση» των πολυμερών. Ως μονομερή έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς παράγωγα ανθρακένιου αλλά και άλλοι PAHs που υπόκεινται σε κατεργασία κυκλοαφυδρογόνωσης προκειμένου να ενωθούν προς σχηματισμό της γραφενικής δομής. Ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και η αντίστροφη διαδικασία, ήτοι η παρασκευή PAHs από τη διάρρηξη του γραφενικού πλέγματος, η οποία μελετάται για να ερμηνεύσει ενδεχομένως την αφθονία τους στο διαστρικό χώρο. Άλλη προγενέστερη περίπτωση τέτοιου τύπου σύνθεσης που απλά αναφέρεται και δε θα αναλυθεί περαιτέρω αφορά τη μετατροπή νανοδομών διαμαντιού σε μικρού μεγέθους γραφενικούς νανοτομείς, μέσω ηλεκτρο-εναπόθεσής τους σε γραφίτη και τη μετέπειτα θερμική επεξεργασία σε 1.600 °C έως ότου το πλέγμα των sp^3 δεσμών, χαρακτηριστικό για τη δομή του διαμαντιού, να μεταλλαχθεί σε υβριδικό δίκτυο sp^2 , που αντιπροσωπεύει την παρουσία γραφενικής μορφής.



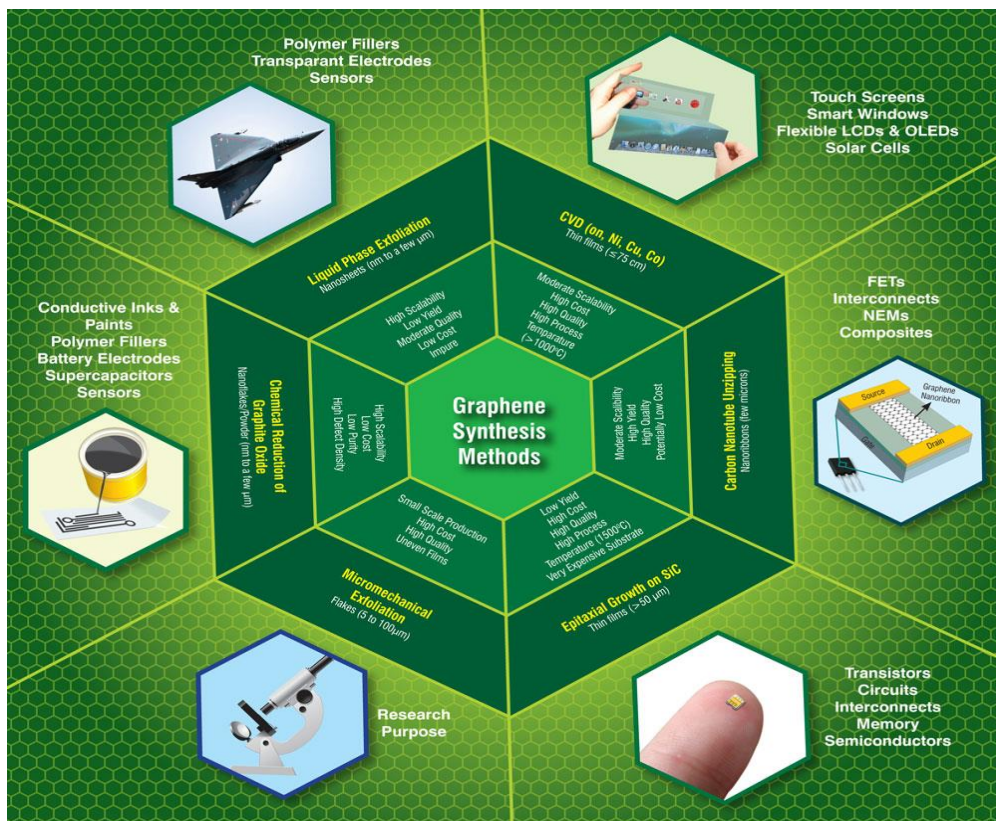
Εικόνα 2.4.1: Σχηματική αναπαράσταση του πολυμερισμού πολυκυκλικής αρωματικής ένωσης προς σχηματισμό GNR (van der Lit J, Boneschanscher MP, Vanmaekelbergh D, Ijäs M, Uppstu A, Ervasti M, Harju A, Liljeroth P, Swart I, Suppression of electron-vibron coupling in graphene nanoribbons contacted via a single atom, 2013)

Οι τεχνικές αυτές, αν και δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμα επαρκώς ώστε να μπορούν να θεωρηθούν επιτυχείς συνθετικοί οδοί αμιγούς γραφένιου, αποδεικνύονται άκρως χρήσιμες στη διερεύνηση των μηχανισμών σχηματισμού του γραφενικού υλικού σε μοριακό επίπεδο. Τα παραγόμενα προϊόντα εμφανίζονται συνήθως σε μορφή νανολωρίδων και ενώ το μέγεθος τους είναι εξαιρετικά περιορισμένο ο βαθμός κρυσταλλικότητάς τους είναι αρκετά αυξημένος. Η κατηγορία αυτών των μεθόδων ουσιαστικά αποτελεί έναν αναπτυσσόμενο και πολλά υποσχόμενο τομέα που θα μπορούσε να προσφέρει ελεγχόμενες γραφενικές δομές εξαιρετικής ακρίβειας μέσω μίας απλής σχετικά χημικής διεργασίας.



Εικόνες 2.4.2, 2.4.3: Απεικόνιση STM σχηματιζόμενων GNRs μέσω πολυμερισμού και απεικόνιση STM μίας ελεύθερης GNR (van der Lit J, Boneschanscher MP, Vanmaekelbergh D, Ijäs M, Uppstu A, Ervasti M, Harju A, Liljeroth P, Swart I, Suppression of electron-vibron coupling in graphene nanoribbons contacted via a single atom, 2013)

Οι παραπάνω κατηγορίες των μεθόδων σύνθεσης γραφένιου ενδεχομένως να μην καλύπτουν όλο το φάσμα αλλά αποτελούν τις πιο σημαντικές εξ αυτών και μπορεί μελλοντικά οι ίδιες ή και παραλλαγές αυτών να οδηγήσουν μέχρι και την παραγωγή του σε βιομηχανική κλίμακα, η οποία πιθανότατα να αλλάξει τελείως τα δεδομένα στο σύγχρονο τεχνολογικό τομέα. Όσο το παγκόσμιο επιστημονικό ενδιαφέρον παραμένει στραμμένο προς το δισδιάστατο υλικό τόσο θα αναπτύσσονται καινοτόμες πορείες παραγωγής του. Στα επόμενα κεφάλαια πραγματοποιείται μία πιο ενδελεχής ανάλυση των διάφορων πειραματικών οδών σύνθεσης γραφενικών δομών και των πιο χαρακτηριστικών στοιχείων τους, αλλά και των πιο κατάλληλων πεδίων που θα μπορούσε το εκάστοτε γραφενικό προϊόν να βρει χρήσιμες εφαρμογές.



Εικόνα 2.5.4: Σχηματική αναφορά στις πιο γνωστές μεθόδους παραγωγής γραφένιου, των βασικών τους χαρακτηριστικών και των αντίστοιχων εφαρμογών τους (http://www.nanowerk.com/spotlight/id25744_11.jpg)

Παραπομπές 2^{ου} Κεφαλαίου

- <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1079>
- Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin, ***Production, properties and potential of graphene***, 2010
- Keith E. Whitener Jr., Paul E. Sheehan, ***Graphene synthesis***, 2014
- Phaedon Avouris, Christos Dimitrakopoulos, ***Graphene: Synthesis and applications***, 2012
- Kodepelly Sanjeeva Rao, Jaganathan Senthilnathan, Yung-Fang Liu, Masahiro Yoshimura, ***Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite***, 2014
- H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, ***Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment***, 2014
- <http://www.robaid.com/tech/two-methods-to-produce-graphene-nanoribbons.htm>
- P. Merino, M. Švec, J.I. Martinez, P. Jelinek, P. Lacovig, M. Dalmiglio, S. Lizzit, P. Soukiassian, J. Cernicharo, J.A. Martin-Gago, ***Graphene etching on SiC grains as a path to interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons formation***, 2014
- van der Lit J, Boneschanscher MP, Vanmaekelbergh D, Ijäs M, Uppstu A, Ervasti M, Harju A, Liljeroth P, Swart I., ***Suppression of electron-vibron coupling in graphene nanoribbons contacted via a single atom***, 2013

3. Αποφλοίωση γραφίτη

Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται μερικές από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους αποφλοίωσης γραφιτικού υλικού και οι αντίστοιχες πειραματικές τους πορείες.

3.1 Μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη

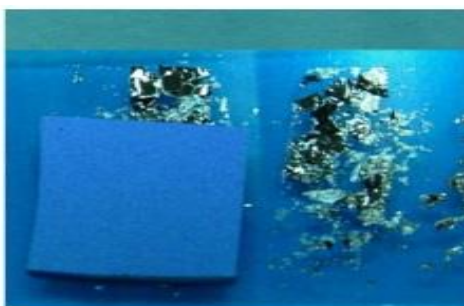
3.1.1 Μέθοδος Scotch-tape

Η εν λόγω τεχνική είναι μακράν η πιο διαδεδομένη αλλά συγχρόνως και η πιο απλή αυτής της κατηγορίας. Ο γραφίτης που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον είναι HOPG, δηλαδή τεχνητός γραφίτης που έχει παραχθεί από τη θερμική επεξεργασία υδρογονανθράκων σε υψηλή πίεση, κατά την οποία παρατηρείται η αποδόμησή τους προς σχηματισμό της γραφιτικής δομής σε ένα φυσικό φαινόμενο γνωστό ως πυρόλυση. Η όλη αυτή διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των ατελειών δομής και την εμφανή βελτίωση στη συμμετρία του προσανατολισμού των γραφιτικών στρωμάτων, ενώ το γραφιτικό υλικό που συντίθεται παρουσιάζεται αρκετά πυκνότερο από το φυσικό γραφίτη, διευκολύνοντας έτσι κατά πολύ την αποφλοίωσή του. Σε ορισμένες περιπτώσεις πρωταρχική ύλη ενδέχεται να είναι ένα άλλο είδος τεχνητού γραφιτικού υλικού, ο HOPG Kish γραφίτης, ο οποίος εμφανίζεται ως παραπροϊόν στη διεργασία παραγωγής χάλυβα και συγκεκριμένα κατά την ψύξη του τετηγμένου υλικού, και οι ιδιότητες που διαθέτει βρίσκονται ανάμεσα σε αυτές του φυσικού και του HOPG γραφίτη.

Η τοποθέτηση κολλητικής ταινίας και η μετέπειτα απομάκρυνσή της από την εξωτερική επιφάνεια τέτοιου τύπου γραφίτη δύναται να αποκολλήσει λεπτά γραφιτικά φύλλα. Έπειτα η ίδια αυτή ταινία αναδιπλώνεται πολλές φορές χωρίζοντας περαιτέρω τα λίγα στρώματα που βρίσκονται πάνω της ώσπου αυτά απλώνονται σε τέτοιο βαθμό και τελικά διαμορφώνουν το γραφενικό πλέγμα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στις αρχικές απόπειρες αποφλοίωσης γραφίτη προς απομόνωση γραφένιου μέσω πιο σύνθετων διαδικασιών και πριν ακόμα να συνειδητοποιήσουν οι επιστημονικές ομάδες ότι ουσιαστικά και αυτή περιέχει εξαιρετικά λεπτές στρώσεις γραφίτη, η κολλητική ταινία χρησίμευε στον καθαρισμό της γραφιτικής επιφάνειας και αφού απομάκρυνε τις διάφορες επιφανειακές προσμίξεις βρισκόταν στον κάδο των απορριμμάτων. Αν και η τεχνική αποφλοίωσης στρωμάτων από τον κύριο όγκο διαφόρων υλικών μέσω κολλητικής ταινίας εφαρμοζόταν πολλά χρόνια πριν στην προετοιμασία δοκιμών για ανάλυση της δομής τους μέσω εξελιγμένων μικροσκοπικών μεθόδων (AFM, STM), οι Novoselov και Geim το 2004 ήταν οι πρώτοι που σκέφτηκαν να επαναλάβουν τη διαδικασία αυτή αρκετές φορές έτσι ώστε οι συνεχόμενες αναδιπλώσεις της ταινίας να οδηγήσουν σε όσο το δυνατόν λεπτότερο δείγμα γραφιτικής δομής. Η τόσο απλή και ευφυής έμπνευσή τους κατέληξε ως γνωστόν στην επιτυχή απομόνωση μονοστρωματικού γραφένιου,

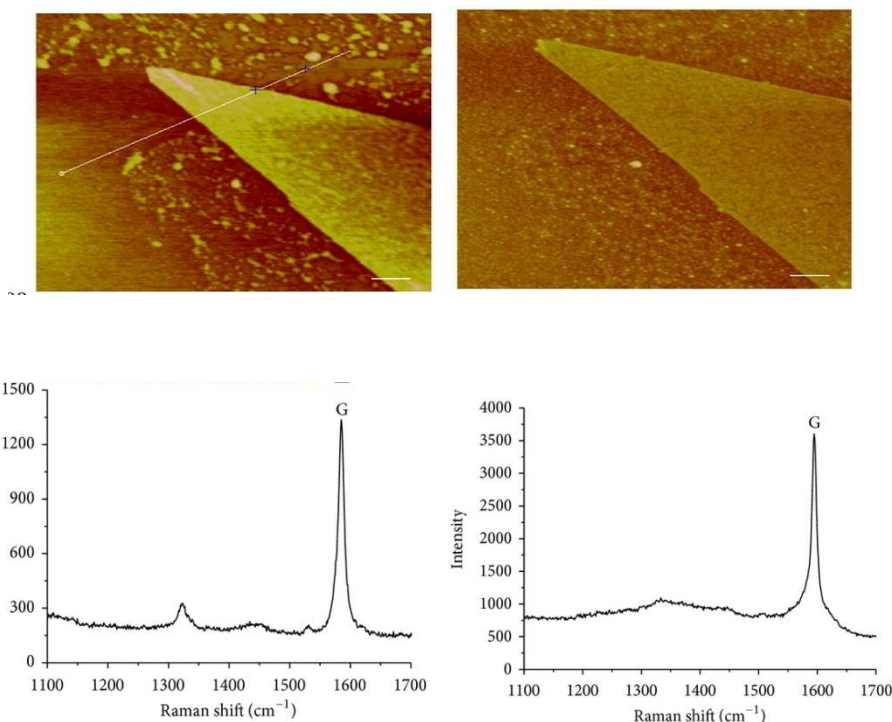
και από τότε η μέθοδος που ανέπτυξαν κατέκλυσε πλήθος εργαστηρίων ανά τον κόσμο.

Η επόμενη φάση της τεχνικής Scotch-tape περιλαμβάνει την επικόλληση κατάλληλου υποστρώματος, το οποίο αποτελείται συχνά από πυρίτιο και οξείδιο του πυριτίου, στην ταινία και την απομάκρυνσή του έτσι ώστε το νεοσυσταθέν γραφένιο να επανατοποθετηθεί πάνω του. Η επιλογή του αρμόζοντος υλικού αλλά και του μεγέθους υποστρώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τεχνική χαρακτηρισμού που θα χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση της μονοστρωματικής και της ολιγοστρωματικής γραφενικής δομής. Για παράδειγμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αναγνώριση του γραφένιου μέσω απλού οπτικού μικροσκοπίου είναι εφικτή για υποκείμενα στρώματα πολύ λίγων υλικών με καθορισμένο πάχος. Εντούτοις, το υπόστρωμα θα πρέπει πρώτα από όλα να εξυπηρετεί και να διευκολύνει τη χρήση για την οποία προορίζεται το γραφενικό πλέγμα μετά τη σύνθεσή του.



Εικόνα 3.1.1.1: Φωτογραφία γραφενικών στρωμάτων πάνω σε κολλητική ταινία και του υποστρώματος SiO_2/Si που πιέζεται πάνω σε αυτά (http://ej.iop.org/images/0034-4885/75/5/056501/Full/rpp342429f01_online.jpg)

Σε ορισμένες περιπτώσεις το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πειραματική φάση ειδικής θερμικής κατεργασίας στο δοκίμιο προκειμένου να απομακρυνθούν ίχνη κόλλας που ενδεχομένως έχουν παραμείνει στο γραφένιο μετά από την επαφή του με την κολλητική ταινία και έχουν μεταφερθεί και αυτά στο υπόστρωμα. Τα εν λόγω κατάλοιπα επηρεάζουν τις μετρήσεις των διάφορων γραφενικών ιδιοτήτων αλλά και την απόδοση των πειραματικών συσκευών που πιθανώς να κατασκευαστούν αργότερα. Η ωριαία έψηση σε περιβάλλον υδρογόνου/αργού σε θερμοκρασία 200°C εφαρμόζεται συχνά για την αφαίρεση αυτών των υπολειμμάτων. Άλλη εναλλακτική οδός που εφαρμόστηκε επιτυχώς από τον Xueshen και τους συνεργάτες του αφορά τη θερμική κατεργασία annealing του γραφενικού δείγματος με το υπόστρωμα στους 400°C σε ατμόσφαιρα αζώτου/υδρογόνου πίεσης 50 mbar για 2 ώρες, η οποία απομακρύνει αποτελεσματικά τα κατάλοιπα κόλλας. Η θερμική αυτή διεργασία ενδέχεται να επιδράσει όμως και στη δομική διαμόρφωση του γραφένιου, όπως διαφαίνεται και από σχετικές αναλύσεις των φασμάτων Raman που πραγματοποίησε η επιστημονική ομάδα.

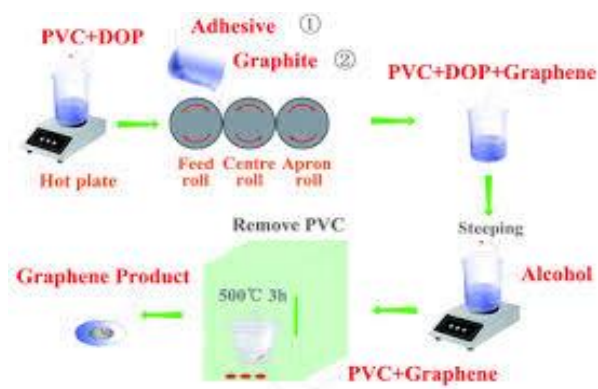


Εικόνες 3.1.1.2-3.1.1.5: Απεικόνιση AFM γραφενικού δείγματος σε υπόστρωμα SiO₂ (300 nm)/Si πριν και μετά τη διεργασία annealing, όπου διακρίνεται η απομάκρυνση των υπολειμμάτων κόλλας, και τα αντίστοιχα φάσματα Raman (Wang Xueshen, Li Jinjin, Zhong Qing, Zhong Yuan, Zhao Mengke, Thermal annealing of exfoliated graphene, 2013)

3.1.2 Συνεχής μηχανική αποφλοίωση γραφίτη

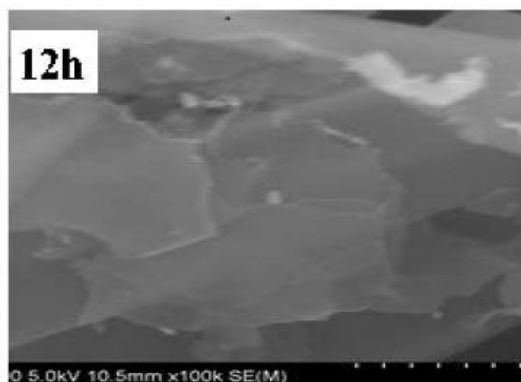
Μία σχετικά νέα και επιτυχημένη μέθοδος προς παρασκευή γραφένιου αναφέρεται στη μηχανική αποφλοίωση γραφίτη μέσω ειδικής διάταξης αποτελούμενης από μύλο τριών κυλίνδρων. Η τεχνική αυτή, που αναπτύχθηκε από τον Cheng και την ομάδα του, μπορεί να θεωρηθεί ως μία απόπειρα μαζικής παραγωγής γραφενικού υλικού εμπνευσμένη από τη συνθετική οδό Scotch-tape. Το προπαρασκευαστικό στάδιο περιλαμβάνει την προετοιμασία συγκολλητικού πολυμερικού διαλύματος από 2 g PVC (C₂H₃Cl)_n (Poly Vinyl Chloride-ΠολυΒινυλοΧλωρίδιο) και 50 ml DOP C₂₄H₃₈O₄ [DiOctyl Phthalate-Φθαλικός δι-(2-αιθυλοεξυλο) εστέρας] το οποίο στη συνέχεια τροφοδοτεί τον κεντρικό κύλινδρο του μύλου που περιστρέφεται αντίθετα από τους ακριανούς. Μετά την εκκίνηση της περιστροφής των κυλίνδρων ξεκινά και η τροφοδότηση της ιδίομορφης διάταξης με γραφίτη και η λειτουργία συνεχίζεται για διάστημα 12 ωρών. Μέσω της επίδρασης της διατμητικής τάσης που αναπτύσσεται ανάμεσα στους κυλίνδρους του μύλου τα στρώματα του γραφίτη διατείνονται. Η συλλογή του ενδιάμεσου προϊόντος ακολουθείται από εμβάπτιση σε αλκοόλη και από θερμική επεξεργασία 3 ωρών σε θερμοκρασία 500°C προς αφαίρεση των πολυμερικών ενώσεων και την τελική παραλαβή της γραφενικής δομής που παρουσιάζεται ακόμα και

μονοστρωματική. Ως πρώτη ύλη οι ερευνητές χρησιμοποίησαν περιέργως φυσικό γραφίτη και όχι τεχνητό όπως συνηθίζεται στις μεθόδους μηχανικής αποφλοιώσης.



Εικόνα 3.1.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου συνεχής μηχανικής αποφλοιώσης γραφίτη μέσω διάταξης μύλου τριών κυλίνδρων (<http://www.rsc.org/ej/JM/2012/c2jm33740a/c2jm33740a-f1.gif>)

Το τελικό γραφενικό προϊόν, με πάχος που κυμαίνεται από 1,13 έως και 1,41 nm, είναι περιορισμένης κρυσταλλικότητας και καθαρότητας και κατά συνέπεια κρίνεται ακατάλληλο για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Εντούτοις, η συγκεκριμένη πρακτική και φθηνή μέθοδος διαθέτει προοπτικές παραγωγής βιομηχανικής κλίμακας και επιπλέον θα μπορούσε να φανεί άκρως χρήσιμη στην απευθείας παρασκευή νανοσύνθετων υλικών αποτελούμενων από πολυμερικές ουσίες και γραφένιο.



Εικόνα 3.1.2.2: Απεικόνιση SEM του ενδιάμεσου γραφενικού προϊόντος που παραλαμβάνεται έπειτα από 12ωρη λειτουργία του μύλου (<http://www.rsc.org/suppdata/jm/c2/c2jm33740a/c2jm33740a.pdf>)

3.1.3 Μικρομηχανική αποφλοιώση στην υγρή φάση μέσω αναμικτήρα

Η ερευνητική ομάδα του Paton εφάρμοσε μία άκρως ενδιαφέρουσα τεχνική αποφλοιώσης γραφενικού υλικού σε περιβάλλον διαλύματος με δυνατότητα επέκτασης σε μαζική παραγωγή, χρησιμοποιώντας διάταξη αναμικτήρα. Η μηχανική αυτή κατεργασία δύναται να θρυμματίσει το γραφενικό υλικό χωρίς

όμως να εκφυλίσει το δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό διασποράς γραφενικών νιφάδων. Η χρήση αναμικτήρα για την αποφλοιώση γραφίτη αλλά και γενικά για την ενίσχυση διασποράς νανοσωματιδίων είναι μία σχετικά διαδεδομένη πρακτική, όμως προϋποθέτει, τουλάχιστον για το γραφιτικό υλικό, ένα στάδιο χημικής παρεμβολής προς αποδυνάμωση των δυνάμεων που συγκρατούν τα γραφιτικά πλέγματα το οποίο είναι αρκετά χρονοβόρο. Στη συγκεκριμένη τεχνική η φάση αυτή παραλείπεται μειώνοντας κατά συνέπεια τον απαιτούμενο χρόνο σύνθεσης. Με κατάλληλο έλεγχο των διάφορων συνθηκών που επηρεάζουν την απόδοση, όπως για παράδειγμα της ταχύτητας και της διάρκειας μείξης, η πειραματική αυτή διαδικασία μπορεί να καταλήξει σε ρυθμό παραγωγής γραφένιου που αγγίζει την τιμή 5 g/h, όντας πλέον μία από τις πιο ελπιδοφόρες συνθετικές οδούς για παραγωγή του δισδιάστατου υλικού σε βιομηχανική κλίμακα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η πλειοψηφία των διαδεδομένων συνθετικών μεθόδων συνήθως δεν καταφέρνει να ξεπεράσει τα 0,04 g/h.

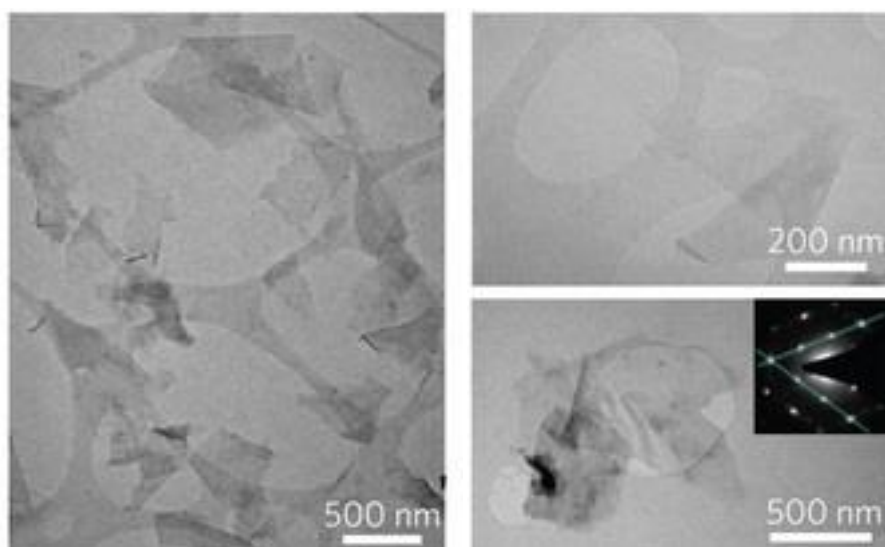


Εικόνα 3.1.3.1: Φωτογραφία διαλυμάτων γραφένιου σε NMP παραγόμενα από την κατεργασία με τον αναμικτήρα όπου καταδεικνύεται η υψηλή ποσοτική απόδοση (http://www.readcube.com/articles/10.1038/nmat3944?utm_campaign=readcube_access&utm_source=nature.com&utm_medium=purchase_option&utm_content=thumb_version&ab=summary)

Ο γραφίτης βρίσκεται σε ειδικά παρασκευασμένο διάλυμα με τασιενεργές ουσίες ή ουσίες που παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση και την επανασύνδεση των γραφενικών στρωμάτων μετά τη δημιουργία τους ώστε να αποφευχθεί η εκ νέου διαμόρφωση της γραφιτικής δομής. Γενικά, πέρα από τις τασιενεργές ενώσεις αυτή τη σταθεροποίηση των διαλυμάτων γραφενικών μορφών μπορούν να την επιτύχουν και οργανικοί διαλύτες και κατάλληλα διαλύματα πολυμερών που διαθέτουν παρεμφερείς παραμέτρους διαλυτότητας με το γραφένιο. Η συγκεκριμένη ομάδα χρησιμοποίησε τις οργανικές ενώσεις NMP C_5H_9NO (N-Methyl-2-Pyrrolidone-N-μεθυλο-2-πυρρολιδόνη) και CHP $C_{10}H_{17}NO$ (N-CycloHexyl-2-Pyrrolidone-N-κυκλοεξυλο-πυρρολιδόνη), το πολυμερές PVA $(C_2H_4O)_n$ (PolyVinyl Alcohol-Πολυβινυλαλκοόλη) και το χολικό νάτριο $C_{24}H_{39}NaO_5$ ως τασιενεργή ένωση για αποφυγή συσσωματωμάτων.

Μία εκδοχή της συγκεκριμένης πειραματικής πορείας που οδηγεί σε γραφενικά προϊόντα μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και σε μία συνηθισμένη κουζίνα, χρησιμοποιώντας το μίξερ για την αποφλοίωση του γραφίτη και το απορρυπαντικό πιάτων για τη σταθεροποίηση της διασποράς των παραγόμενων γραφενικών νιφάδων. Η λύση λοιπόν στο μείζον πρόβλημα της μαζικής παραγωγής γραφένιου ενδέχεται να βρίσκεται σε μία τόσο απλή και φθηνή μέθοδο όσο και αυτή της Scotch-tape, καταδεικνύοντας για μία ακόμη φορά τη σπουδαιότητα του απλοϊκού τρόπου σκέψης και λειτουργίας στην επιστήμη που ενίοτε διαφεύγει από τους ερευνητές, όπως άλλωστε αναφέρει και μέλος της συγκεκριμένης ομάδας, ο Coleman.

Όσον αφορά το τελικό γραφενικό προϊόν, η δομή του δεν παρουσιάζει ατέλειες ούτε οξυγονούχες ομάδες και επομένως η ποιότητά του κρίνεται αρκετά βελτιωμένη. Αν και είναι δυνατή η σύνθεση ακόμα και μονοστρωματικού γραφένιου, ο διαχωρισμός του από το αντίστοιχο ολιγοστρωματικό αλλά και από την ποσότητα του γραφίτη που παραμένει στο διάλυμα χωρίς να έχει υποστεί αποφλοίωση δυσχεραίνει την πειραματική διεργασία. Ο χειρισμός των παραμέτρων της ανάμειξης και η παρασκευή αρχικού διαλύματος κατάλληλης συγκέντρωσης για τη βελτιστοποίηση της συνθετικής διαδικασίας θέτουν με τη σειρά τους επιπλέον δυσκολίες. Ωστόσο η συνθετική οδός γραφένιου μέσω αναμικτήρα αποτελεί μία ιδιαίτερη περίπτωση μεθόδου που συνδυάζει υψηλή ποιότητα γραφενικού υλικού με προοπτικές παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα.



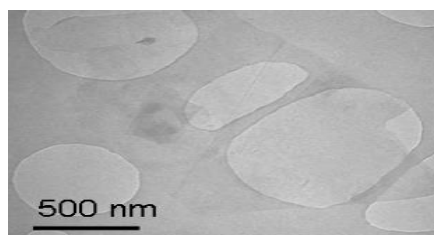
Εικόνες 3.1.3.2-3.1.3.4: Απεικόνιση TEM των γραφενικών προϊόντων που συντέθηκαν με την τεχνική αποφλοίωσης μέσω αναμικτήρα και μεγέθυνση ολιγοστρωματικού και μονοστρωματικού γραφένιου που εντοπίστηκε, η οποία φέρει στην άνω δεξιά γωνία και απεικόνιση του διαγράμματος ηλεκτρονιακής περίθλασης που χαρακτηρίζει τη μονοστρωματική δομή

(http://www.readcube.com/articles/10.1038/nmat3944?utm_campaign=readcube_access&utm_source=nature.com&utm_medium=purchase_option&utm_content=thumb_version&ab=summary)

3.2 Αποφλοιώση γραφίτη στην υγρή φάση

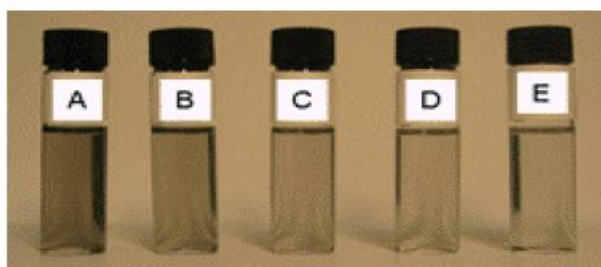
Η κατηγορία αυτή αναφέρεται στις μεθόδους αποφλοιώσης γραφίτη που βασίζονται στη χρήση χημικών ενώσεων σε περιβάλλον διαλύματος για τη διάρρηξη της γραφιτικής δομής προς σχηματισμό γραφενικών πλεγμάτων. Η εν λόγω διεργασία, που περιλαμβάνει στην ουσία ένα είδος χημικής παρεμβολής, υποβοηθάται και από διάφορες μηχανικές κατεργασίες, όπως sonication και φυγοκέντριση. Όμως αυτά τα στάδια είναι κατά μία έννοια συμπληρωματικά και δεν αποτελούν τον πυρήνα αυτού του τύπου συνθετικής οδού, γι' αυτό άλλωστε εξετάζεται και χωριστά από τη μηχανική αποφλοιώση γραφίτη. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπάρχουν δύο θεμελιώδεις πειραματικές πρακτικές για την απομάκρυνση των γραφιτικών στρωμάτων σε διάλυμα και την αποτροπή της επανασύνδεσής τους ώστε να διαμορφωθεί η επιθυμητή διασπορά γραφένιου: η χρήση τασιενεργών ουσιών σε υδατικό διάλυμα και η απευθείας διάλυση σε διάφορα οργανικά και πολυμερικά μέσα με τιμή επιφανειακής τάσης κοντά σε αυτή του γραφιτικού υλικού. Οι τεχνικές αυτές, που έχουν αναπτυχθεί προγενέστερα ως μέρος της χημείας των νανοσωλήνων άνθρακα και της απόπειρας για βελτίωση του βαθμού διασποράς τους σε διαλύματα, προσφέρουν τη δυνατότητα εναπόθεσης του γραφένιου σε πληθώρα υποστρωμάτων που δεν είναι εφικτή μέσω της μηχανικής αποφλοιώσης.

Ένα από τα χαρακτηριστικά παραδείγματα της πρώτης πρακτικής αποτελεί η πειραματική διεργασία που αναπτύχθηκε από τον Hernandez και τους συνεργάτες του. Η γραφιτική σκόνη διαλύεται σε υδατικό διάλυμα σουλφονικού άλατος, του SDBS $C_{18}H_{29}NaO_3S$ (Sodium DodecylBenzene Sulphonate) το οποίο λειτουργεί ως τασιενεργή ουσία. Στη συνέχεια το διάλυμα υπόκειται σε sonication διάρκειας 30 λεπτών και μετά αφήνεται να ηρεμήσει για 24 ώρες ώστε να σχηματιστούν τυχόν γραφιτικά συσσωματώματα. Για την απομάκρυνση αυτών των συσσωματωμάτων υλοποιείται φυγοκέντριση 90 λεπτών και τελικά δείγμα του διαλύματος συλλέγεται με ακροφύσιο για περαιτέρω μελέτη και χαρακτηρισμό. Οι απεικονίσεις TEM αποδεικνύουν τη διαμόρφωση ακόμα και μονοστρωματικών γραφενικών προϊόντων που αντιστοιχούν στο 3% των συνολικά παραγόμενων νιφάδων, ενώ το 40% διαθέτει λιγότερα από 5 στρώματα. Όπως διαφαίνεται και από την ανάλυση των φασμάτων Raman, το γραφενικό υλικό είναι υψηλής ποιότητας.



Εικόνα 3.2.1: Απεικόνιση TEM μονοστρωματικού γραφένιου από την αποφλοιώση γραφίτη με SDBS (<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0809/0809.2690.pdf>)

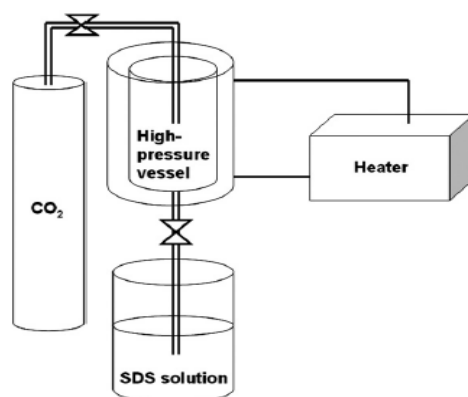
Η ίδια επιστημονική ομάδα συνεργαζόμενη και με άλλους ερευνητές πραγματοποίησε και επιτυχή αποφλοίωση γραφίτη με τη χρήση της ένωσης NMP, η οποία, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, παρουσιάζει παρεμφερείς παραμέτρους διαλυτότητας με το γραφιτικό υλικό και έχει χρησιμοποιηθεί για βελτίωση της διαλυτότητας των νανοσωλήνων άνθρακα. Η έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ τους οδηγεί ουσιαστικά στη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας για τη διασπορά και τη σταθεροποίηση του νεοσυσταθέντος γραφένιου. Μετά από την απευθείας διάλυση της γραφιτικής σκόνης σε NMP και τη διαδικασία sonication για ενίσχυση της αποφλοίωσης, ακολουθεί η ήπια φυγοκέντριση του διαλύματος για την αφαίρεση των ογκωδών συσσωματωμάτων και την τελική παραλαβή της ομογενούς γραφενικής διασποράς, της οποίας η συγκέντρωση μπορεί να φτάσει έως και την τιμή 0,01mg/ml. Σύμφωνα με την περαιτέρω ανάλυση μέσω μικροσκοπίας TEM, φασματοσκοπίας Raman και άλλων τεχνικών χαρακτηρισμού, οι γραφενικές νιφάδες που παράγονται στερούνται ατελειών και οξυγονούχων ομάδων, ενώ η απόδοση για τα μονοστρωματικά τεμάχια γραφένιου υπολογίζεται περίπου σε ποσοστό 1% (μάζα μονοστρωματικού γραφένιου/μάζα αρχικού γραφίτη). Εξετάζοντας τη δυνατότητα ανακύκλωσης του σχηματιζόμενου γραφιτικού ιζήματος, το ποσοστό αυτό μπορεί δυνητικά να αυξηθεί και να φτάσει έως και 7%.



Εικόνα 3.2.2: Φωτογραφία διασπορών γραφένιου σε NMP μετά τη φυγοκέντριση, σε εύρος συγκεντρώσεων από 6 έως 4 $\mu\text{g/ml}$ (Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, IT McGovern, Brendan Holland, Michelle Byrne, Yurii Gunko, John Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurti, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C.Ferrari⁶, Jonathan N Coleman, High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite, 2008)

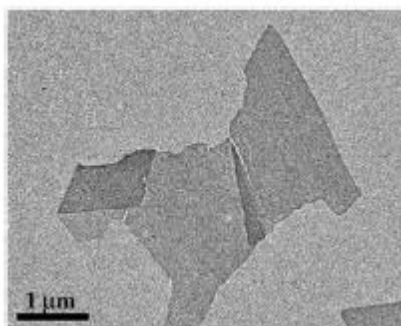
Άλλη καινοφανής και πρωτότυπη μέθοδος αποφλοίωσης γραφίτη στην υγρή φάση που εφαρμόστηκε από την ομάδα του Pu αφορά την κατεργασία του με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα. Λόγω της χαμηλής τιμής ιξώδους, της υψηλής διαχυτότητας και του περιορισμένου μεγέθους των μορίων του το ρευστό αυτό εισέρχεται με χαρακτηριστική ευκολία ανάμεσα στα γραφενικά στρώματα και με την επίδραση απότομης αποσυμπίεσης διαστέλλεται έντονα και δύναται να προκαλέσει την πλήρη διάρρηξη της γραφιτικής δομής προς διαμόρφωση ολιγοστρωματικών πλεγμάτων γραφένιου. Η πειραματική πορεία περιλαμβάνει αρχικά την τοποθέτηση φυσικής γραφιτικής σκόνης (1 g) σε

δοχείο υψηλής πίεσης και την προσθήκη του υπερκρίσιμου CO₂ έως ότου η πίεση να φτάσει στα 100 bar. Η εμφύσηση του γραφίτη στο ρευστό διαρκεί 30 λεπτά, οπότε και το νεοσυσταθέν υλικό αποσυμπιέζεται με ρυθμό 40 ml/s και μεταφέρεται απευθείας σε ειδικά παρασκευασμένο υδατικό διάλυμα άλατος SDS NaC₁₂H₂₅SO₄ (Sodium DodecylSulfate) συγκέντρωσης 20 ppm, το οποίο αποτρέπει τη συσσωμάτωση των γραφενικών στρωμάτων και τον επανασχηματισμό της γραφενικής δομής. Την πειραματική διάταξη συμπληρώνει συσκευή θερμαντήρα που διατηρεί τη θερμοκρασία σταθερή στους 45 °C.



Εικόνα 3.2.3: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης για την αποφλοίωση γραφίτη με υπερκρίσιμο CO₂ (Nen-WenPu, Chung-AnWang, YuSung, Yih-MingLiu, Ming-DerGer, Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite, 2009)

Το CO₂ ως υπερκρίσιμο ρευστό παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως το πρακτικά εφικτό κρίσιμο σημείο του (T_c = 31.1 °C και P_c = 73.8 bar) και την απουσία τοξικότητας. Μέσω αυτής της μεθόδου είναι εφικτή η σύνθεση ολιγοστρωματικού γραφένιου υψηλής κρυσταλλικότητας και καθαρότητας, καθώς αποφεύγεται η χρήση ισχυρών χημικών ενώσεων που αφήνουν κατάλοιπα εκφυλίζοντας την ποιότητα του τελικού προϊόντος.



Εικόνα 3.2.4: Απεικόνιση TEM του ολιγοστρωματικού γραφένιου που παράχθηκε από την αποφλοίωση με υπερκρίσιμο CO₂ (Nen-WenPu, Chung-AnWang, YuSung, Yih-MingLiu, Ming-DerGer, Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite, 2009)

Η αποσυμπίεση που πραγματοποιείται επιτρέπει στο διοξείδιο να μετατραπεί εκ νέου σε αέριο και να εξατμιστεί, αφήνοντας έτσι την γραφενική επιφάνεια ανεπηρέαστη. Η ποσοτική απόδοση που υπολογίστηκε για τη συγκεκριμένη τεχνική και αναφέρεται στα φύλλα του ολιγοστρωματικού γραφένιου που παράγονται κρίνεται αρκετά ικανοποιητική, με εύρος τιμών από 30% έως και 40%.

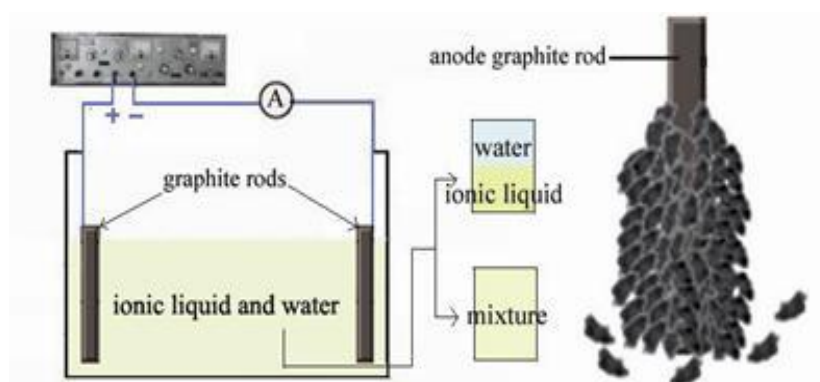
3.3 Ηλεκτροχημική αποφλοίωση γραφίτη

Οι τεχνικές παραγωγής γραφένιου που συμπεριλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία πραγματοποιούνται και αυτές στην υγρή φάση αλλά μελετώνται ξεχωριστά λόγω της ηλεκτροχημικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα, η οποία αποτελεί ουσιαστικά το κεντρικό πειραματικό στάδιο στην αποφλοίωση του γραφενικού υλικού. Ο γραφίτης εν προκειμένω έχει το ρόλο της ανόδου στο ηλεκτρολυτικό κελί, ενώ υπάρχει πλήθος διαθέσιμων συνδυασμών ηλεκτρολυτών και υλικών καθόδου που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την καθαρότητα του γραφενικού προϊόντος και τη συνολική ποσοτική απόδοση της εκάστοτε συνθετικής οδού. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά μερικές μέθοδοι τέτοιου τύπου, οι οποίες δεν καταλήγουν στην αμιγή γραφενική δομή αλλά σε ενεργοποιημένες μορφές της.

Μία πρώτη προσέγγιση στην ηλεκτροχημική αποφλοίωση προς διαμόρφωση γραφένιου εφάρμοσε ο Liu και η ομάδα του το 2008, χρησιμοποιώντας γραφενικές ράβδους ως υλικά ανόδου και καθόδου και το γνωστό ιοντικό υγρό $C_{12}H_{23}N_2.PF_6$ (1-octyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate) σε υδατικό διάλυμα ως ηλεκτρολύτη. Εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, όπως υψηλή αγωγιμότητα, δυνατότητα εκτεταμένου εύρους δυναμικού και φιλικότητα προς το περιβάλλον, τα ιοντικά υγρά (ή υγρά άλατα) κατέχουν πλέον σημαντική θέση στον πειραματικό τομέα της ηλεκτροχημείας και χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως ηλεκτρολύτες.

Αναλυτικά, η πειραματική πορεία που αναπτύχθηκε περιλαμβάνει την προετοιμασία του ηλεκτρολυτικού κελιού και του ηλεκτρολύτη, με τη διάλυση 10 ml του παραπάνω ιοντικού υγρού σε 10 ml νερού, και την εφαρμογή δυναμικού 15 V σε συνήθεις θερμοκρασιακές συνθήκες ανάμεσα στις δύο παράλληλες γραφενικές ράβδους που βρίσκονται σε απόσταση 6 cm. Μετά το πέρας 30 λεπτών αρχίζει να εμφανίζεται ίζημα μαύρου χρώματος από τα γραφενικά στρώματα που αποχωρίζονται από τη ράβδο της ανόδου ενώ μετά από εξάωρη διάβρωση το διάλυμα στο κελί ομογενοποιείται και συλλέγεται το επιθυμητό γραφενικό ίζημα που έχει διαμορφωθεί. Αφού εκπλυθεί με αιθανόλη το προϊόν της διεργασίας ξηραίνεται για 2 ώρες και προετοιμάζεται για περαιτέρω ανάλυση μέσω τεχνικών χαρακτηρισμού όπως η μικροσκοπία TEM και AFM. Το παραγόμενο υλικό δεν αποτελεί στην ουσία αμιγές γραφένιο, αλλά μία ενεργοποιημένη μορφή που περιλαμβάνει και το ιοντικό υγρό. Αυτή η

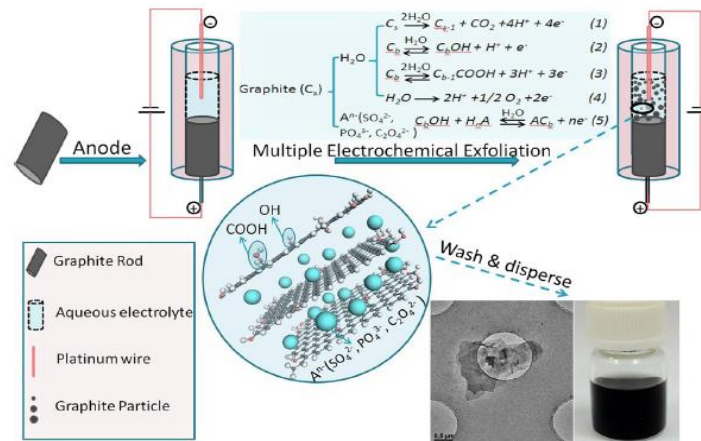
διασύνδεση των δύο στοιχείων, γραφένιου και ιοντικού υγρού, φαίνεται και από το φάσμα Raman στο οποίο διακρίνεται ο εκφυλισμός των χαρακτηριστικών κορυφών των γραφιτικών υλικών.



Εικόνα 3.3.1: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης γραφίτη (http://practice.nenu.edu.cn/kycg1/lunwen/56_clip_image025.jpg)

Μία κάπως αντισυμβατική προσέγγιση στην ηλεκτροχημική κατεργασία γραφίτη για τη σύνθεση γραφένιου αφορά την υιοθέτηση κάθετου ηλεκτρολυτικού κελιού το οποίο επιτρέπει την πολλαπλή αποφλοίωση. Ενώ στο σύνηθες κελί τα γραφενικά φύλλα κατακάθονται απευθείας μετά την αποσύνδεσή τους από το γραφιτικό ηλεκτρόδιο, σε αυτό το κάθετα προσανατολισμένο κελί ενδέχεται να «υποστούν» τη διεργασία της αποφλοίωσης πολλές φορές πριν να βρεθούν στον πυθμένα του κελιού με τη μορφή ιζήματος. Επομένως παρατηρείται και αύξηση της παραγόμενης ποσότητας αλλά και βελτίωση της ποιότητας του γραφενικού προϊόντος. Ο Roh και οι συνεργάτες του που πραγματοποίησαν την εν λόγω συνθετική οδό διεξήγαγαν και πείραμα ελέγχου με τη συμβατική διάταξη του κελιού για να επιβεβαιώσουν την υπεροχή της κάθετης διαμόρφωσης. Υδατικά διαλύματα θειικού, φωσφορικού και οξαλικού οξέος είχαν το ρόλο του ηλεκτρολύτη, ενώ σύρμα λευκόχρυσου χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος και τοποθετήθηκε στο άνω άκρο του κελιού. Στο κάτω μέρος του η γραφιτική ράβδος (από spent zinc-carbon dry cell-χρησιμοποιημένο κελί ψευδαργύρου-άνθρακα), που καλύφθηκε από πλαστικό μονωτικό περίβλημα αφήνοντας εκτεθειμένη μόνο την άνω επιφάνεια, λειτούργησε ως άνοδος και μετά από την επιβολή συνεχούς ρεύματος έντασης 0,1 A (6-8 V) διαμορφώθηκε το γραφενικό προϊόν. Το στάδιο αυτό ακολούθησε η διεργασία sonication 30 λεπτών, η έκπλυση με αιθανόλη και απιονισμένο νερό και η τελική παραλαβή των γραφενικών φύλλων μέσω διήθησης υπό κενό και ξήρανσης. Η ανάλυση των φύλλων αυτών καταδεικνύει την παρουσία οξυγονούχων ομάδων στη γραφενική δομή και κατά συνέπεια τη σύνθεση ενεργοποιημένου και όχι αμιγούς γραφένιου. Εντούτοις, η πλειοψηφία των ενεργοποιημένων γραφενικών νιφάδων διαθέτουν πάχος 4 έως 8 nm, ενώ περίπου το 1/3 βρίσκεται στο εύρος 4 έως 6 nm, δείχνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της μεθόδου ως προς το βαθμό αποφλοίωσης. Η ποσοτική

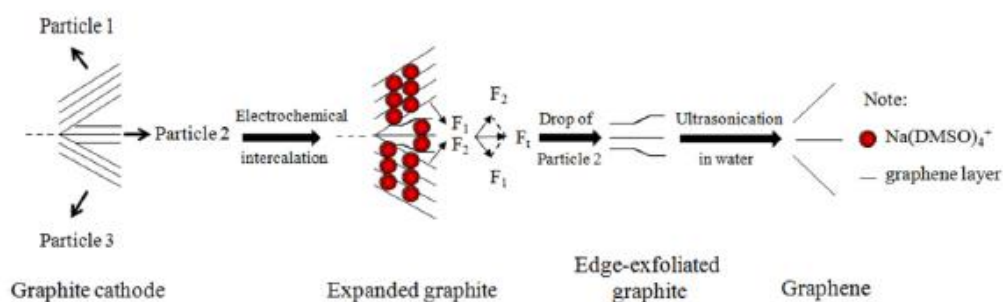
απόδοση υπολογίστηκε περίπου 50%, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το συμβατικό κελί είναι 20%.



Εικόνα 3.3.2: Συνολική σχηματιστική αναπαράσταση της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης γραφίτη σε κάθετο κελί (Jilei Liu, Chee Kok Poh, Da Zhan, Linfei Lai, San Hua Lim, Liang Wang, Xiaoxu Liu, Nanda Gopal Sahoo, Changming Li, Zexiang Shen, Jianyi Lin, Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod, 2012)

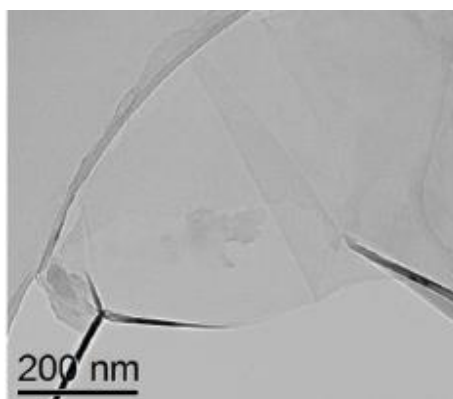
Ως κάθοδος στην ηλεκτροχημική αποφλοίωση γραφίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και γραφίτικο ηλεκτρόδιο, από το οποίο εξάγονται τα φύλλα γραφένιου κατά τη διάρκεια της διάβρωσης όπως έδειξε η ερευνητική ομάδα του Zhou με την πειραματική της μελέτη. Στη συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης οι δύο γραφίτικές ράβδοι τοποθετούνται σε λουτρό απιονισμένου νερού που περιέχει DMSO C₂H₆OS (DiMethyl SulfOxide-Διμεθυλοσουλφοξείδιο), χλωριούχο νάτριο αλλά και άλας thionin acetate C₁₄H₁₃N₃O₂S (οξικό άλας θειονίνης), το οποίο λειτουργεί ως μέσο σταθεροποίησης. Τα ιόντα νατρίου συνενώνονται με τα μόρια του DMSO και διαμορφώνουν σύνθετα χημικά συμπλέγματα που με την επιβολή τάσης 5 V αρχίζουν και εισχωρούν αποτελεσματικά ανάμεσα στα στρώματα του γραφίτη υποβοηθώντας έτσι την αποφλοίωσή του. Ο ρόλος του θετικού ιόντος του thionin acetate συνίσταται στη μετακίνησή του στην κάθοδο και την ενσωμάτωσή του στην επιφάνεια των νεοσυσταθέντων φύλλων γραφένιου μέσω ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των εκτεταμένων π συστημάτων τους. Με αυτόν τον τρόπο τα ιόντα της αμφιφιλικής αυτής ουσίας από τη μία εμποδίζουν τη συσσωμάτωση των γραφενικών πλεγμάτων, λόγω των απωστικών δυνάμεων που δημιουργούνται ανάμεσά τους, και από την άλλη διευκολύνουν τη διασπορά του υδροφοβικού γραφένιου στο υδατικό μέσο, λόγω της παρουσίας των υδρόφιλων αμινομάδων -NH₂. Μετά το σχηματισμό του γραφενικού αιωρήματος πραγματοποιείται ως είθισται σε αυτού του τύπου τη γραφενική σύνθεση έκπλυση με αιθανόλη και απιονισμένο νερό και κατεργασία sonication. Για την πιο αποτελεσματική απομάκρυνση των ογκωδών συσσωματωμάτων το παραγόμενο αιώρημα αφήνεται να ηρεμήσει και στη συνέχεια υπόκειται σε φυγοκέντριση. Οι ερευνητές πρότειναν και έναν

μηχανισμό αποφλοίωσης της γραφίτης καθόδου ερμηνεύοντας το φαινόμενο σε σωματιδιακή κλίμακα.



Εικόνα 3.3.3: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης γραφίτη που προτάθηκε από την ομάδα του Zhou (Ming Zhou, Jie Tang, Qian Cheng, Gaojie Xu, Ping Cui, Lu-Chang Qin, Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode, 2013)

Το παραγόμενο γραφενικό προϊόν επομένως αποτελεί μία ολιγοστρωματική ενεργοποιημένη δομή και δεν παρουσιάζεται αμιγές. Η ανάλυσή του μέσω τεχνικών χαρακτηρισμού όπως η φασματοσκοπία Raman αποδεικνύει μεν την παρουσία ατελειών και οξυγονούχων ομάδων στο πλέγμα του παραγόμενου γραφένιου, αλλά δείχνει και ότι ο αριθμός τους είναι αρκετά περιορισμένος συγκρινόμενος για παράδειγμα με τον αντίστοιχο για το ανηγμένο γραφενικό οξείδιο rGO. Έτσι η εν λόγω μέθοδος ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης κρίνεται αποτελεσματική για τη σύνθεση ολιγοστρωματικού ενεργοποιημένου γραφένιου.



Εικόνα 3.3.4: Απεικόνιση TEM παραγόμενης γραφενικής νιφάδας μέσω ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης γραφίτη από την ομάδα του Zhou (Ming Zhou, Jie Tang, Qian Cheng, Gaojie Xu, Ping Cui, Lu-Chang Qin, Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode, 2013)

Παραπομπές 3^{ου} Κεφαλαίου

- Keith E. Whitener Jr., Paul E. Sheehan, **Graphene synthesis**, 2014
- <http://www.spmtips.com/test-structures-HOPG.html>
- Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin, **Production, properties and potential of graphene**, 2010
- Wang Xueshen, Li Jinjin, Zhong Qing, Zhong Yuan, Zhao Mengke, **Thermal annealing of exfoliated graphene**, 2013
- Jinfeng Chen, Miao Duan, Guohua Chen, **Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill**, 2012
- <http://blog.tomwphillips.co.uk/2012/09/forget-the-scotch-tape-how-to-make-loads-of-graphene/>
- <http://www.rsc.org/suppdata/jm/c2/c2jm33740a/c2jm33740a.pdf>
- http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_PVC.htm
- http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_phthalates.htm
- Keith R Paton, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes, Ronan J Smith, Umar Khan, Arlene O'Neill, Conor Boland, Mustafa Lotya, Oana M Istrate, Paul King, Tom Higgins, Sebastian Barwich, Peter May, Pawel Puczkarski, Iftikhar Ahmed, Matthias Moebius, Henrik Pettersson, Edmund Long, João Coelho, Sean E O'Brien, Eva K McGuire, Beatriz Mendoza Sanchez, Georg S Duesberg, Niall McEvoy, Timothy J. Pennycook, Clive Downing, Alison Crossley, Valeria Nicolosi, Jonathan N Coleman, **Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear-exfoliation in liquids-Supplementary information**, 2014
- <http://www.newscientist.com/article/dn25442-make-graphene-in-your-kitchen-with-soap-and-a-blender.html#.U4rrQpIZP1F>
- Yenny Hernandez, Mustafa Lotya, Valeria Nicolosi, Fiona M Blighe, Sukanta De, Georg Duesberg, Jonathan N Coleman, **Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions**, 2009
- Artur Ciesielski, Paolo Samorì, **Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation**, 2014
- Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, IT McGovern, Brendan Holland, Michelle Byrne, Yurii Gun'ko, John Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurti, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari, Jonathan N Coleman, **High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite**, 2008
- Nen-Wen Pu, Chung-An Wang, Yu Sung, Yih-Ming Liu, Ming-Der Ger, **Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite**, 2009
- Na Liu, Fang Luo, Haoxi Wu, Yinghui Liu, Chao Zhang, Ji Chen, **One-step Ionic-Liquid-assisted electrochemical synthesis of Ionic-Liquid functionalized graphene sheets directly from graphite**, 2008
- Jilei Liu, Chee Kok Poh, Da Zhan, Linfei Lai, San Hua Lim, Liang Wang, Xiaoxu Liu, Nanda Gopal Sahoo, Changming Li, Zexiang Shen, Jianyi Lin, **Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod**, 2012
- Ming Zhou, Jie Tang, Qian Cheng, Gaojie Xu, Ping Cui, Lu-Chang Qin, **Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode**, 2013

4. Αποφλοίωση γραφιτικού οξειδίου

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η κατηγορία αυτή περιγράφει ουσιαστικά τη σύνθεση του γραφενικού οξειδίου GO που ως επί το πλείστον μετά ανάγεται προς σχηματισμό του αντίστοιχου ανηγμένου οξειδίου rGO κυρίως στην υγρή φάση. Ως πολλά υποσχόμενος τομέας σύνθεσης γραφένιου με προοπτικές μαζικής παραγωγής, περιλαμβάνει πληθώρα τεχνικών που έχουν μελετηθεί ενδελεχώς. Παρακάτω γίνεται ενδεικτικά μία συνοπτική παρουσίαση των βασικών σταδίων αυτών των διεργασιών, αναφέροντας και τις εκάστοτε παραλλαγές που έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς.

4.1 Οξείδωση του γραφίτη

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής πορείας αφορά την προετοιμασία του οξειδίου του γραφίτη. Η επιλογή του είδους, της μορφής και της κρυσταλλικότητας του πρωταρχικού γραφιτικού υλικού επηρεάζουν το τελικό οξειδωμένο προϊόν που θα σχηματιστεί. Για παράδειγμα, οι όποιες ατέλειες δομής παρουσιάζει το γραφιτικό πλέγμα λειτουργούν ως σημεία εκκίνησης της οξείδωσης και την ενισχύουν. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων λοιπόν προτιμούνται νιφάδες από φυσικό γραφίτη που είναι εγγενώς πλούσιες σε τέτοιες ατέλειες, οι οποίες όμως έχουν υποστεί κατεργασία καθαρισμού για την αφαίρεση των διαφόρων ετεροατομικών προσμίξεων.

Στη συνέχεια επιλέγεται η τεχνική οξείδωσης, η οποία συνήθως στηρίζεται στη μέθοδο Hummers. Στη συγκεκριμένη πειραματική πορεία χρησιμοποιούνται το υπερμαγγανικό κάλιο και το θειικό οξύ, που αντιδρούν μεταξύ τους προς διαμόρφωση του επτοξειδίου του μαγγανίου. Αυτό είναι και στην πραγματικότητα το δραστικό οξειδωτικό μέσο που εισάγει τις οξυγονούχες ομάδες στα γραφιτικά πλέγματα, αποδυναμώνει τις συνεκτικές τους δυνάμεις και αυξάνει τη μεταξύ τους απόσταση διευκολύνοντας τη μετέπειτα διεργασία της αποφλοίωσης. Σύμφωνα με την εργασία που εκδόθηκε το 1957, η βασική πρακτική περιλαμβάνει την ανάμειξη 100 g γραφιτικών νιφάδων με 50 g νιτρικού νατρίου σε 2,3 L θειικού οξέος και με επιβολή έντονης ανάδευσης προστίθενται στο αιώρημα 300 g υπερμαγγανικού καλίου. Το αιώρημα τοποθετείται σε λουτρό πάγου για έλεγχο της θερμοκρασίας και αποφυγή εκρηκτικών συνθηκών. Η όλη διαδικασία συμπεριλαμβανομένων και των επόμενων σταδίων αναθέρμανσης και συλλογής διαρκεί περίπου 2 ώρες ενώ η αποτελεσματικότητά της, που προκύπτει από τον ατομικό λόγο άνθρακα/οξυγόνου, κρίνεται ικανοποιητική.

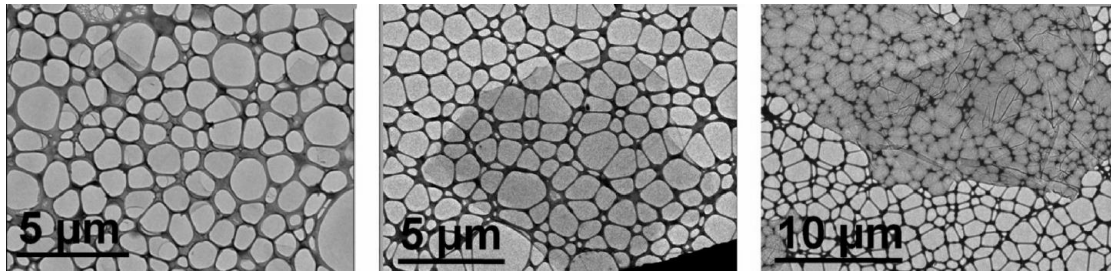
Άλλη ευρέως διαδεδομένη μέθοδος που ανέπτυξε ο Staudenmaier βασίζεται στην πειραματική πρακτική του Brodie, ο οποίος πρόσθεσε χλωρικό κάλιο ως οξειδωτική ουσία σε γραφιτικό πολτό με ατμίζον νιτρικό οξύ. Οι μετατροπές που εισήγαγε ο Staudenmaier αφορούν την προσθήκη θειικού οξέος για αύξηση της οξύτητας του διαλύματος αλλά και το διαφορετικό τρόπο εισαγωγής του

χλωρικού καλίου που προστέθηκε στο διάλυμα σταδιακά σε μικρές δόσεις και όχι μονομερώς στην αρχή όπως πρότεινε ο Brodie, αυξάνοντας όμως έτσι το χρόνο αντίδρασης. Απαιτώντας μέρες για την ολοκλήρωσή τους, και οι δύο τεχνικές είναι σαφώς πιο χρονοβόρες από την Hummers και, παρότι η οξείδωση που επιφέρουν είναι πιο αποτελεσματική, ενέχουν αυξημένο βαθμό επικινδυνότητας. Οι Ciszewski και Mianowski πραγματοποίησαν ορισμένα εκτενή πειράματα πάνω στην οξείδωση συνθετικού γραφίτη εφαρμόζοντας και τις τρεις μεθόδους, με στόχο την αναλυτική σύγκρισή τους. Όπως αναφέρουν στη σχετική εργασία, η διεργασία του Brodie διάρκειας 150 ωρών παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης, η αντίστοιχη του Staudenmaier έχει μικρότερη αποτελεσματικότητα και αυξημένο απαιτούμενο χρόνο (έως 300 ώρες) ενώ η Hummers είναι η πιο σύντομη αλλά με το λιγότερο οξειδωμένο προϊόν.



Εικόνα 4.1.1: Φωτογραφία οξειδίου του γραφίτη σε μορφή σκόνης (<http://www.nano-pro.net/uploadfile/201204/5/15299360.bmp>)

Παρά την εμφανή αποτελεσματικότητά τους, οι παραπάνω συνθετικές οδοί οξειδίου του γραφίτη θεωρούνται τοξικές πειραματικές διαδικασίες λόγω της παραγωγής τοξικών αερίων όπως οξείδια του αζώτου (NO_2 , N_2O_4). Σε μία προσπάθεια βελτιωμένης παραγωγής γραφενικού οξειδίου, η Marcano και οι συνεργάτες της ανέπτυξαν μία εναλλακτική και «πράσινη» μέθοδο βασισμένη στη Hummers που περιλαμβάνει την αύξηση της ποσότητας του υπερμαγγανικού καλίου, τη διεξαγωγή της αντίδρασης σε διάλυμα θειικού και φωσφορικού οξέος αναλογίας 9:1 και την πλήρη απουσία του νιτρικού νατρίου για την αποφυγή σχηματισμού των τοξικών ουσιών. Στη βασική πειραματική διεργασία χρησιμοποιήθηκαν 18 g υπερμαγγανικού καλίου και 3 g γραφιτικών νιφάδων για την παρασκευή μείγματος που διαλύθηκε σε 360 ml θειικού και 40 ml φωσφορικού οξέος και μετά την εφαρμογή θέρμανσης, 12ωρης ανάμιξης και άλλων συμπληρωματικών αλλά και χρονοβόρων σταδίων συλλέγονται οι ογκώδεις και ολιγοστρωματικές γραφενικές νιφάδες. Με στόχο την ποιοτική σύγκριση, οι ίδιοι ερευνητές προετοίμασαν δείγματα γραφενικού οξειδίου μέσω και της συμβατικής μεθόδου Hummers και μίας άλλης παραλλαγής της, που ακολουθεί την πορεία Hummers αλλά περιλαμβάνει την επιπλέον προσθήκη υπερμαγγανικού καλίου. Ο ποιοτικός αυτός έλεγχος ανέδειξε νικήτρια τη βελτιωμένη και «πράσινη» πρακτική, η οποία κατέληξε σε πιο οξειδωμένα προϊόντα με αυξημένη δομική κανονικότητα.



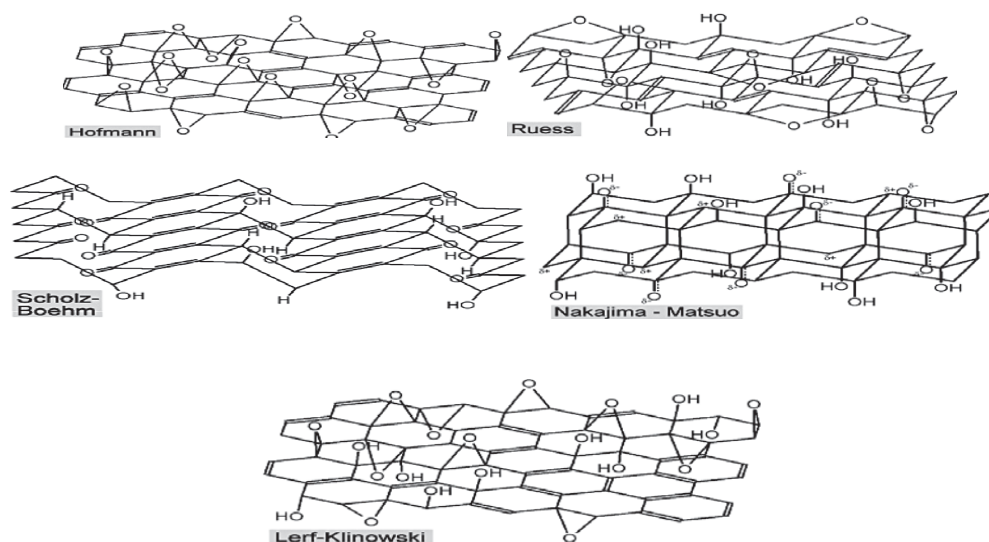
Εικόνες 4.1.2-4.1.4: Απεικονίσεις TEM των γραφενικών προϊόντων που συντέθηκαν μέσω της παραλλαγής, της συμβατικής και της βελτιωμένης μεθόδου Hummers από την ομάδα της Marcano (Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, James M. Tour Improved synthesis of graphene oxide, 2010)

Στο ίδιο κλίμα η ομάδα του Peng επιχείρησε, με έλεγχο παραμέτρων όπως είναι ο χρόνος αντίδρασης, η θερμοκρασία και οι ποσότητες των αντιδρώντων, να αριστοποιήσει την εν λόγω εξελιγμένη διαδικασία και μέσω ορισμένων τροποποιήσεων να περιορίσει τα μετέπειτα στάδια ώστε να τα αντικαταστήσει από μία και μοναδική φάση διήθησης.

Ο Huang και οι συνεργάτες του πρότειναν μία άκρως ενδιαφέρουσα πειραματική πορεία παρασκευής γραφενικού οξειδίου σε συνθήκες θερμοκρασιακές συνθήκες, ως μέρος συνθετικής οδού οξειδίου του γραφένιου, η οποία δεν απαιτεί ούτε επιπλέον θέρμανση ούτε έλεγχο της θερμοκρασίας απλοποιώντας έτσι την παραγωγική μέθοδο. Και αυτοί χρησιμοποίησαν τα βασικά αντιδραστήρια της Hummers απαλείφοντας όμως τη χρήση του νιτρικού νατρίου. Πιο συγκεκριμένα η χημική διαδικασία που ανέπτυξαν διεξάγεται σε μαγνητικό αναμικτήρα όπου προστίθενται αργά και σταδιακά μείγμα θεικού και φωσφορικού οξέος αναλογίας 32:80 ml μαζί με γραφενικές νιφάδες και 18 g υπερμαγγανικού καλίου. Το μείγμα αυτό αναμιγνύεται συνεχώς για 3 μέρες ώστε να επιτευχθεί αυξημένος βαθμός οξείδωσης και στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα υπεροξείδιο του υδρογόνου για τη διακοπή της οξειδωτικής κατεργασίας. Αφού ανεβάσει τη θερμοκρασία έως και 50 °C, η ελαφρώς εξώθερμη προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου ηρεμεί μετά από λίγο και το διάλυμα ψύχεται με φυσικό τρόπο. Η ερευνητική ομάδα υλοποίησε και αντίστοιχα πειράματα με διάφορες αναλογίες υπερμαγγανικού καλίου και μείγματος οξέων και διάφορους χρόνους οξείδωσης και ανέφερε την επίτευξη 100% αποτελεσματικότητας στη μετατροπή του γραφενικού υλικού σε γραφενικό οξείδιο.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρά την εκτεταμένη έρευνα που πραγματοποιείται σχετικά με τη διεργασία οξείδωσης του γραφίτη ο μηχανισμός της ενσωμάτωσης των δραστικών οξυγονούχων ομάδων στο γραφενικό πλέγμα παραμένει ακόμα και σήμερα ασαφής, όπως άλλωστε και η ακριβής δομή του γραφενικού αλλά και του γραφενικού οξειδίου. Ένας παράγοντας που δυσχεραίνει περαιτέρω αυτήν την προσπάθεια είναι η

πολυμορφία και η δομική ασυνέχεια που εμφανίζουν τα εκάστοτε δείγματα γραφίτη. Υπάρχουν βέβαια διαθέσιμα διάφορα μοντέλα δομής που έχουν προταθεί κατά καιρούς, με το πιο διαδεδομένο εξ αυτών να αποτελεί το επονομαζόμενο Lerf-Klinowski, που αντιστοιχεί σε μη συμμετρική κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου και σε πιο άμορφη εκδοχή δομής.



Εικόνες 4.1.5-4.1.9: Σχηματικές αναπαραστάσεις των προτεινόμενων δομικών μοντέλων για το οξείδιο του γραφίτη (http://www.chemikinternational.com/wp-content/uploads/2013/04/Survey-of-graphite-oxidation-methods-using-oxidizing-mixtures-in-inorganic-acids_02.bmp)

4.2 Αποφλοιώση του γραφιτικού οξειδίου

Στο στάδιο αυτό, που αποτελεί άλλωστε και τον κεντρικό άξονα της μεθόδου, πραγματοποιείται η πλήρης αποδέσμευση των στρωμάτων του οξειδίου από το δομικό πλέγμα του γραφίτη και κατά συνέπεια η διαμόρφωση της οξειδωμένης γραφενικής μορφής ή εν συντομία του GO. Η διάκριση μεταξύ των δύο αυτών οξειδίων είναι ο αριθμός των στοιβαγμένων φύλλων, καθώς το γραφενικό οξείδιο περιλαμβάνει την παρουσία μόνο των μονοστρωματικών ή ολιγοστρωματικών δομών, ενώ από χημικής άποψης τα δύο αυτά οξείδια παρουσιάζουν παρεμφερή συμπεριφορά. Η συγκεκριμένη διεργασία προϋποθέτει αρκετά μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση από την αντίστοιχη για την αποφλοιώση του αμιγούς γραφίτη, καθώς η οξείδωση του υλικού έχει ήδη αποδυναμώσει τις συνεκτικές δυνάμεις van der Waals μεταξύ των γραφενικών φύλλων και διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό την ολοσχερή απομάκρυνσή τους. Ορισμένες φορές μία απλή μηχανική κατεργασία όπως η ανάμειξη είναι αρκετή για να μετατρέψει το διάλυμα του οξειδίου του γραφίτη σε διάλυμα GO, χωρίς να απαιτείται περαιτέρω προσθήκη χημικών ενώσεων. Εκτός από τη μηχανική επεξεργασία, άλλες τεχνικές όπως η ηλεκτροχημική αλλά και η θερμική κατεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εν λόγω αποφλοιώση που διεξάγεται πάντα σε περιβάλλον διαλύματος. Εντούτοις στην πλειοψηφία των

περιπτώσεων επιλέγεται ένας συνδυασμός των παραπάνω προς αύξηση της ταχύτητας και της αποδοτικότητας.

Ακόμα και η απλή μηχανική ανάμειξη είναι ικανή να διασπάσει τους δεσμούς μεταξύ των στρωμάτων του οξειδωμένου γραφίτη, αλλά παρουσιάζεται αρκετά χρονοβόρα. Παρά το σχετικά αυξημένο της κόστος, η κατεργασία sonication είναι αυτή που αποτελεί τη συνήθη μηχανική μέθοδο για ολοκλήρωση της αποφλοιώσης του γραφιτικού οξειδίου, συνδυασμένη βέβαια και με άλλες μηχανικές διεργασίες. Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια αυτής της επεξεργασίας ονομάζεται cavitation (σπηλαιώση) και συνίσταται στον επαναλαμβανόμενο σχηματισμό μικροφουσαλίδων και τη μετέπειτα ορμητική τους ενδόρρηξη, που προκαλείται από τη διαμόρφωση περιοχών χαμηλής και υψηλής πίεσης λόγω της διάδοσης των υπερηχητικών κυμάτων στην υγρή κατάσταση. Η συνεχής αυτή αναδημιουργία και κατάρρευση των φουσαλίδων προσφέρει αρκετή ενέργεια για την πλήρη διάρρηξη της δομής του οξειδίου του γραφίτη. Η εν λόγω μέθοδος είναι άκρως αποτελεσματική, καθώς δύναται να υλοποιήσει ακόμα και την πιο ενεργοβόρα αποφλοίωση καθαρού γραφίτη, είναι εμφανώς πιο γρήγορη από τη συμβατική μηχανική ανάμειξη και προτιμάται από τη χρήση χημικών ουσιών οι οποίες αφήνουν κατάλοιπα και επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού υλικού. Ο έντονος χαρακτήρας της όμως καταλήγει και στη μερική διάσπαση των νεοσυσταθέντων γραφενικών δομών μειώνοντας το μέγεθός τους. Επομένως το προϊόν πάσχει συνήθως από ευρεία και ανομοιόμορφη κατανομή διαστάσεων, στοιχείο που δυσχεραίνει την προσπάθεια μετάβασης της τεχνικής σε βιομηχανική κλίμακα. Ακολουθείται συχνά από διεργασία φυγοκέντρισης και διήθησης για περαιτέρω βελτίωση του ποιοτικού βαθμού και παραλαβή του γραφενικού οξειδίου. Αν και προς στιγμινή χρησιμοποιείται κατά κόρον στις εργαστηριακές διεργασίες σύνθεσης γραφένιου, η ερευνητική κοινότητα αποπειράται να περιορίσει τη χρήση της και στο μέλλον να την αντικαταστήσει πλήρως από άλλες τεχνικές περισσότερο κατάλληλες για την «πολυπόθητη» μαζική παραγωγή.

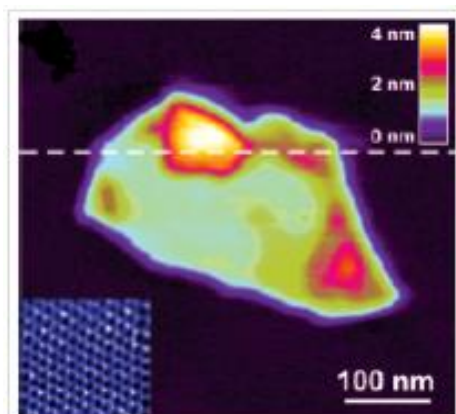


Εικόνες 4.2.1, 4.2.2: Φωτογραφίες αναπαράστασης του φαινομένου cavitation στην υγρή φάση και διάταξης για κατεργασία με υπέρηχους (ultrasonic equipment) αντίστοιχα (<http://www.hielscher.com/ultrasonic-graphene-preparation.htm>)

Ο Huang και οι συνεργάτες του, στους οποίους έχει ήδη γίνει αναφορά, εφάρμοσαν μία συνδυασμένη τεχνική αποφλοίωσης του οξειδωμένου γραφίτη που αφορά την έκπλυσή του με χημικές ουσίες σε ειδικά διαμορφωμένη διάταξη απόχυσης και φυγοκέντρισης. Το οξείδιο που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την απλοποιημένη εκδοχή της Hummers που αναλύθηκε παραπάνω εκπλύθηκε με υδροχλωρικό οξύ και με απιονισμένο νερό επανειλημμένως ώσπου να φτάσει τιμή pH 4-5. Κατά τη διάρκεια αυτής της ειδικής έκπλυσης με φυγοκέντριση τα στρώματα του γραφίτη οξειδίου αποκολλήθηκαν μεταξύ τους οδηγώντας στην αποφλοίωση και το σχηματισμό ενός ιδιόμορφου gel οξειδίου του γραφένιου σε απόδοση περίπου 100% (ποσοστό μετατροπής αρχικού γραφίτη σε τελικό οξειδωμένο γραφένιο).

Η θερμική επεξεργασία αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική τεχνική για την αποφλοίωση του γραφίτη που εφαρμόζεται συχνά. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει πληθώρα διαφορετικών προσεγγίσεων που αφορούν ακόμα και την πιο πρόσφατη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας. Η επεξεργασία αυτή είναι δυνατή και στην υγρή φάση αλλά και απουσία διαλύματος, κάτι που διευκολύνει το χειρισμό του γραφίτη που ως γνωστόν ενέχει δυσκολίες σε διαλυτικό περιβάλλον. Γενικά η αποφλοίωση του γραφίτη οξειδίου μέσω της προσφοράς θερμότητας είναι εφικτή λόγω των εσωτερικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των οξειδωμένων δομικών στρωμάτων ως αποτέλεσμα της θερμικής αποσύνθεσης που παρατηρείται. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης τα οξυγονούχα στοιχεία του οξειδίου είναι αυτά που αποδομούνται, παράγοντας ταυτόχρονα και διάφορες αέριες ουσίες όπως το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα αλλά και υδρατμούς που αρχίζουν και διαχέονται μόλις σχηματιστούν. Η ολοκληρωτική απομάκρυνση των φύλλων του οξειδωμένου γραφίτη και η τελική διαμόρφωση του γραφίτη υλικού πραγματοποιείται όταν ο ρυθμός αποδόμησης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου είναι υψηλότερος από το ρυθμό διάχυσης των νεοσυσταθέντων αερίων, οπότε η εσωτερική πίεση που δημιουργείται από την αποσύνθεση μεγιστοποιείται και δύναται να υπερνικήσει τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εν λόγω στρωμάτων. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η μέθοδος αυτή, δεδομένης της διάσπασης που προκαλεί στις οξυγονούχες ομάδες, οδηγεί και στην ταυτόχρονη αναγωγή του γραφίτη οξειδίου χωρίς τη χρήση ισχυρών χημικών αντιδραστηρίων τα οποία εκφυλίζουν την ποιότητα του προϊόντος και πρέπει να αποφεύγονται. Έτσι φαίνεται να αποτελεί μία ιδανική πειραματική πορεία για την εύκολη και γρήγορη παραγωγή γραφίτη με προοπτικές μαζικής παραγωγής. Η απόδοσή της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό της οξείδωσης που έχει επιτευχθεί στο προηγούμενο στάδιο της προετοιμασίας, αφού η πληθώρα των οξυγονούχων ομάδων που έχουν ενσωματωθεί στη γραφίτη δομή οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή αερίων και επομένως διευκολύνει τη διαδικασία της αποφλοίωσης.

Ως συνήθως η πιο αποτελεσματική και ταχεία πρακτική είναι η θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (1.000 °C) που μπορεί να διαρκεί ακόμα και λίγα δευτερόλεπτα, μειώνοντας έτσι κατά πολύ τον πειραματικό χρόνο επεξεργασίας. Η συνθετική οδός γραφενικού οξειδίου που ανέπτυξε ο Schnierr και οι συνεργάτες του μπορεί να αναφερθεί ως χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας και περιγράφει την αρχική προετοιμασία οξειδίου του γραφίτη με τη μέθοδο Staudenmaier, τις μετέπειτα διεργασίες που περιλαμβάνουν έκπλυση με απιονισμένο νερό, διήθηση και ξήρανση, και την τοποθέτησή του σε σωλήνα χαλαζία για την δεκάλεπτη εξυγίανση σε περιβάλλον αργού. Η απότομη θερμική κατεργασία λαμβάνει χώρα σε ειδικά διαμορφωμένο κλίβανο (Lindberg tube furnace) που έχει προθερμανθεί στους 1050 °C και ο σωλήνας που φέρει το δείγμα αφήνεται εκεί για 30 δευτερόλεπτα (ρυθμός θέρμανσης περίπου 2.000 °C/min). Η απόδοση της μεθόδου σχετικά με το βαθμό αποφλοίωσης είναι ικανοποιητική, καθώς καταλήγει στη διαμόρφωση ακόμα και μονοστρωματικών οξειδωμένων πλεγμάτων γραφένιου και η πλειοψηφία των φύλλων που συντίθενται δεν εμπεριέχει πάνω από τρία στρώματα. Η συγκεκριμένη ομάδα προετοίμασε και δείγματα που περιείχαν σημαντικά ποσοστά υγρασίας προς μελέτη της επίδρασής της στη θερμική διεργασία. Καθώς η εξάτμιση του νερού αποτελεί ένα ενδόθερμο φαινόμενο, στην ουσία η παρουσία του καθυστερεί την όλη φυσική διαδικασία απορροφώντας ποσότητα ενέργειας που προορίζεται για τη διάσπαση των οξυγονούχων ομάδων.



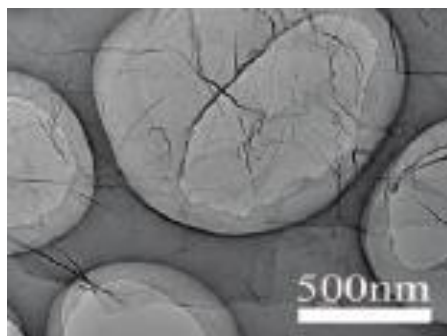
Εικόνα 4.2.3: Απεικόνιση AFM συνεχούς επαφής μίας θερμικά αποφλοιωμένης νιφάδας γραφενικού οξειδίου που διευκολύνει τις μετρήσεις πάχους και προσφέρει τη μορφή του πλέγματος σε ατομικό επίπεδο (κάτω αριστερά) (Hannes C. Schnierr, Je-Luen Li, Michael J. McAllister, Hiroaki Sai, Margarita Herrera-Alonso, Douglas H. Adamson, Robert K. Prud'homme, Roberto Car, Dudley A. Saville, Ilhan A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, 2006)

Η επιβολή όμως τόσο έντονων θερμοκρασιακών συνθηκών εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως τη δημιουργία περαιτέρω ατελειών δομής και εκτεταμένων αναδιπλώσεων στο γραφενικό υλικό από την αλληλεπίδραση των παραγόμενων αερίων με το ανθρακικό πλέγμα και τη δριμεία αποδόμηση των

χαρακτηριστικών ομάδων του οξειδίου. Λαμβάνοντας υπόψη και την αυξημένη πειραματική δυσκολία που θέτει η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, γεννάται η ανάγκη για την ανάπτυξη σύγχρονων τεχνικών κατεργασίας μέσω πιο ήπιων συνθηκών. Το κατώτερο όριο της θερμοκρασίας επεξεργασίας καθορίζεται βέβαια από τη χαμηλότερη θερμοκρασία για την οποία είναι δυνατή η διάσπαση των οξυγονούχων στοιχείων του οξειδίου, η οποία βρίσκεται αρκετά κάτω από τους 300 °C. Το ενεργειακό έλλειμμα που προκαλείται από τη μείωση της προσφερόμενης θερμότητας μπορεί να αντισταθμιστεί από την ενίσχυση της εσωτερικής πίεσης και μία ενδεικτική μέθοδος για επίτευξή της αποτελεί η κατεργασία μέσω κενού αέρος που προτάθηκε αρχικά από τον Lv και την ομάδα του. Το κενό αυτό δημιουργεί μία ισχυρή εξωτερική τάση που σπρώχνει τα οξειδωμένα στρώματα γραφίτη μακριά το ένα από το άλλο και, σε συνδυασμό με την κινητήρια δύναμη που ασκείται εσωτερικά από το σχηματισμό των αερίων λόγω της παροχής θερμότητας, επαρκεί για να επιφέρει την πλήρη διάρρηξη της γραφιτικής δομής και την τελική διαμόρφωση του GO, ακόμα και σε θερμοκρασίες όπου ο ρυθμός διάχυσης των αερίων είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό παραγωγής τους. Αναλυτικά η ομάδα παρασκεύασε γραφιτικό οξείδιο με βάση μία παραλλαγή της τεχνικής Hummers το οποίο μετά τη ξήρανση τοποθετήθηκε σε σωλήνα χαλαζία συνδεδεμένο με αντλία ενισχυμένου κενού. Το δείγμα θερμάνθηκε με ρυθμό 50 °C /min σε πίεση μικρότερη από 1 Pa και στους 200 °C παρατηρήθηκε μία αυξημένη απώλεια βάρους, οπότε και το γραφιτικό οξείδιο διατηρήθηκε σε εκείνη τη θερμοκρασία για 5 ώρες προκειμένου να αφαιρεθούν όλα τα εναπομείναντα οξυγονούχα στοιχεία. Το γραφενικό προϊόν παρουσιάζει μειωμένο αριθμό ατελειών και ετεροατομικών προσμίξεων, ενώ και ο βαθμός αποφλοιώσης είναι αρκετά υψηλός, με το 60% των φύλλων να είναι μονοστρωματικά.

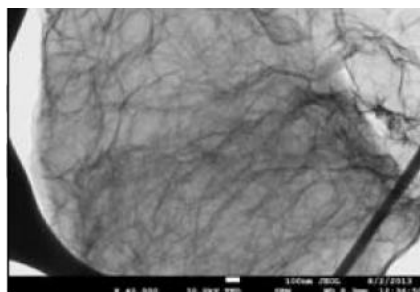
Εκτός από την επιβολή συνθηκών χαμηλής πίεσης έχει ερευνηθεί και η εισαγωγή ενώσεων στη διεργασία θέρμανσης προς ενίσχυση των εσωτερικών δυνάμεων και κάλυψης του ενεργειακού κενού που αφήνει η μείωση της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, η προσθήκη υδρογόνου διευκολύνει τη θερμική διάσπαση των γραφιτικών στρωμάτων η οποία μπορεί να ολοκληρωθεί χωρίς η θερμοκρασία να ξεπεράσει τους 200 °C. Ένας προτεινόμενος μηχανισμός για την ερμηνεία αυτής της θετικής επίδρασης του υδρογόνου αφορά τη βίαιη αντίδρασή του με τα υδροξύλια του γραφιτικού οξειδίου ώστε η παραγόμενη ενέργεια σε συνδυασμό με την ήπια θέρμανση να δύναται να προκαλέσει την επιθυμητή αποφλοιώση. Το υδροχλωρικό οξύ από την άλλη, το οποίο εμφανίζεται και αυτό ευπαθές στην αύξηση της θερμοκρασίας, εντείνει τις αναπτυσσόμενες εσωτερικές δυνάμεις με την ισχυρή εξαέρωσή του και η παρουσία του οδηγεί και αυτή σε αποτελεσματική σύνθεση γραφενικού οξειδίου ακόμα και σε θερμοκρασία 130 °C. Βέβαια η ανάγκη χρήσης ετερογενών ενώσεων επηρεάζει όπως πάντα την καθαρότητα της τελικής γραφενικής δομής και ειδικά το οξύ προκαλεί φαινόμενα διάβρωσης που αλλοιώνουν σε μεγάλο βαθμό το τελικό

προϊόν, δυσχεραίνοντας έτσι τη μετάβαση της συγκεκριμένης τεχνικής σε βιομηχανική κλίμακα.



Εικόνα 4.2.4: Απεικόνιση TEM του γραφενικού προϊόντος από τη θερμική αποφλοίωση χαμηλής θερμοκρασίας του Lv (Wei Lv, Dai-Ming Tang, Yan-Bing He, Cong-Hui You, Zhi-Qiang Shi, Xue-Cheng Chen, Cheng-Meng Chen, Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Quan-Hong Yang, Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage, 2009)

Για την προσφορά της θερμότητας που απαιτεί η αποκόλληση των στρωμάτων του οξειδωμένου γραφίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αντιδραστήρας μικροκυμάτων, όπως στην πειραματική εργασία του Wong και των συνεργατών του. Η ομάδα αυτή, θέλοντας να ερευνήσει και την επίδραση της ποιότητας του αρχικού γραφίτη οξειδίου στη διεργασία της ταυτόχρονης αποφλοίωσης και αναγωγής, προετοίμασε οξείδια γραφίτη με τρεις διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης τα οποία αποξήρανε, τοποθέτησε σε δοχεία χαλαζία σφραγισμένα υπό κενό και στη συνέχεια τα ακτινοβόλησε σε μικροκυματικό αντιδραστήρα για 3 λεπτά (1 kW, 2,45 GHz). Ο χαλαζίας δεν απορροφά ακτινοβολία και επομένως η θέρμανση των δειγμάτων υλοποιείται πρωτογενώς και όχι έμμεσα από την επαφή με το εξωτερικό δοχείο. Η διεργασία αυτή οδηγεί στην αποτελεσματική αποφλοίωση και αναγωγή του γραφίτη οξειδίου, προς σχηματισμό του αντίστοιχου γραφενικού, το οποίο διαθέτει παρόμοιες ιδιότητες με αυτό που παρασκευάστηκε μέσω θερμικής αποφλοίωσης υψηλής θερμοκρασίας από την ίδια ομάδα.



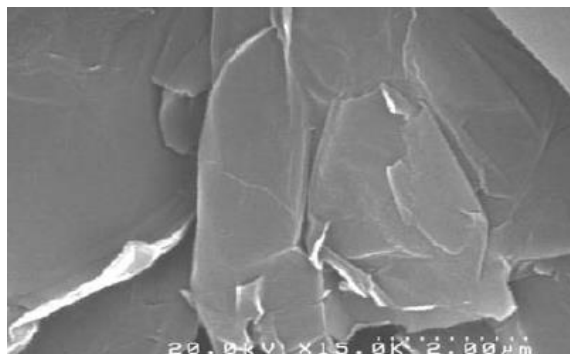
Εικόνα 4.2.5: Απεικόνιση STEM του γραφενικού υλικού που προετοίμασε η ομάδα του Wong από οξείδιο γραφίτη παρασκευασμένο με βάση τη μέθοδο Hummers (Colin Hong An Wong, Ondrej Jankovsky, Zdenek Sofer, Martin Pumera, Vacuum-assisted microwave reduction/exfoliation of graphite oxide and the influence of precursor graphite oxide, 2014)

4.3 Αναγωγή GO

Το συγκεκριμένο στάδιο, που αποτελεί και το τελευταίο αυτής της συνθετικής διεργασίας, έχει ως στόχο την απομάκρυνση των οξυγονούχων στοιχείων που έχουν ενσωματωθεί στη γραφενική δομή και αλλοιώνουν τις ιδιότητές της. Εδώ θεωρείται απαραίτητη η επισήμανση της εκφυλισμένης φύσης του τελικού γραφενικού προϊόντος, το οποίο ακόμα και μετά από τις πλέον αποτελεσματικές αναγωγικές τεχνικές δεν παρουσιάζεται ποτέ αμιγές και φέρει πάντα κάποιο ποσοστό οξυγονούχων ομάδων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ιδιαίτερη αυτή γραφενική μορφή συμβολίζεται με rGO και εμφανίζει ιδιότητες ανάμεσα στις αντίστοιχες του γραφένιου και του GO. Η αναγωγή του οξειδωμένου γραφενικού υλικού δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω πολλών και διαφορετικών πρακτικών που περιλαμβάνουν χημική, ηλεκτροχημική, φωτοκαταλυτική ή και θερμική κατεργασία, η οποία προκαλεί ταυτόχρονη αναγωγή σε συνδυασμό με την αποφλοιώση και αναλύθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι τόσο το GO όσο και το rGO μπορεί να μην παρουσιάζουν ορισμένες σημαντικές ιδιότητες του γραφένιου, όπως η αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά ως σχετικά υδρόφιλες ουσίες αποδεικνύονται εξαιρετικά χρήσιμες στη διερεύνηση της γραφενικής δομής σε υδατικό περιβάλλον και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές εφαρμογές, όπως η ενίσχυση της μηχανικής αντοχής νανοσύνθετων υλικών.

Η πιο αποτελεσματική και φθηνή μέθοδος αναγωγής είναι βέβαια μέσω χημικής κατεργασίας με ισχυρές αναγωγικές ουσίες και δη με παράγωγα υδραζίνης όπως η ένυδρη $N_2H_4 \cdot H_2O$, καθώς δεν απαιτεί ειδικές πειραματικές διατάξεις ή ιδιαίτερο έλεγχο της θερμοκρασίας, όπως για παράδειγμα η θερμική. Άλλες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως αναγωγικά μέσα για τη διαμόρφωση της γραφενικής δομής από το αντίστοιχο οξείδιο είναι η υδροκινόνη $C_6H_6O_2$ και το βοροϋδρίδιο του νατρίου $NaBH_4$. Η πειραματική πορεία συνήθως είναι αρκετά απλή, αφού στο διάλυμα που έχει προκύψει από την παρασκευή και την αποφλοιώση του οξειδίου του γραφίτη απλώς προστίθεται ποσότητα του αναγωγικού για την επίτευξη της απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων. Ενδεικτικά αναφέρεται η τεχνική που εφάρμοσε ο Park και οι συνεργάτες του, που έπειτα από τη σύνθεση του GO μέσω sonication γραφενικού οξειδίου παρασκευασμένου με τροποποιημένη μέθοδο Hummers, πρόσθεσαν στο αιώρημα 1 ml ένυδρης υδραζίνης για 3 g GO και ύστερα από 12ωρη μηχανική ανάμειξη σε λουτρό ελαίου θερμοκρασίας 80 °C παρατήρησαν το σχηματισμό ιζήματος rGO. Οι ίδιοι ερευνητές πραγματοποίησαν και αναγωγή σε μη αποφλοιωμένο οξείδιο του γραφίτη για συγκριτική διερεύνηση. Αξιοσημείωτη αποτελεί και η εργασία από την ομάδα της Sheshmani, η οποία επιχείρησε να συγκρίνει την αναγωγική διαδικασία μέσω ένυδρης υδραζίνης και υδροκινόνης. Μετά την οξείδωση γραφίτη με τη συμβατική και με μία παραλλαγή της τεχνικής Staudenmaier, πραγματοποιήθηκε η διάλυση 0,1 g του οξειδίου του γραφίτη σε 20 ml νερού μέσω sonication και προσθήκη 0,125 g υδροκινόνης και η διάλυση

της ίδιας ποσότητας οξειδίου σε 100 ml νερού και προσθήκη 1 ml ένυδρης υδραζίνης. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της συγκεκριμένης έρευνας, η διαδικασία μέσω υδραζίνης παρουσιάζεται πιο απλή και περισσότερο αποδοτική.



Εικόνα 4.3.1: Απεικόνιση SEM γραφενικού φύλλου που προετοίμασε η ομάδα της Sheshmani (Shabnam Sheshmani, Marzieh Arab Fasharoyeh, Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets, 2013)

Εντούτοις, οι ισχυρά αναγωγικές ουσίες είναι τοξικές και βλαβερές για το περιβάλλον, εξ ου και η αναζήτηση για πιο ήπια αναγωγικά στοιχεία. Ο Zhang και οι συνεργάτες του για παράδειγμα χρησιμοποίησαν ένυδρο οξικό νάτριο $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, το οποίο εμφανίζει ιδιότητες αναγωγής χωρίς τοξική επίδραση και μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί από διάλυμα rGO ως υδατοδιαλυτή ουσία με απλή έκπλυση. Η εν λόγω συνθετική οδός περιγράφει την προετοιμασία του γραφενικού οξειδίου μέσω sonication οξειδίου του γραφίτη παρασκευασμένου με βάση μία τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Εν συνεχεία, 1,1 g του ένυδρου οξικού νατρίου διαλύονται σε 55 ml του νεοσυσταθέντος αιωρήματος GO (1 mg/ml) και έπειτα το πέρας 24ωρης ανάμειξης σε θερμοκρασία 90 °C και την έκπλυση του μαύρου ιζήματος που σχηματίζεται με απιονισμένο νερό προς απομάκρυνση ακαθαρσιών συλλέγεται το τελικό rGO. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε και απουσία του αναγωγικού μέσου όπου κατά τη διάρκεια της χρονοβόρας ανάμειξης ο ελαφρά αναγωγικός χαρακτήρας του νερού επέφερε μερική απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων η οποία έγινε αντιληπτή από την αλλαγή του χρώματος της υδατικής διασποράς σε καφέ.

Ο Jana και οι συνεργάτες του επέλεξαν μία ιδιαίτερη πειραματική πορεία χωρίς τη συμμετοχή επιβλαβών ενώσεων προκειμένου να ανάγουν το γραφενικό οξύ. Χρησιμοποίησαν την υγρή ουσία που περιέχεται στο εσωτερικό των φασολιών mung beans (*Phaseolus aureus* L.) και περιλαμβάνει φυτικό οξύ το οποίο δρα ως αναγωγικό μέσο στο υδατικό διάλυμα GO. Το οξύ του γραφίτη συντέθηκε με βάση μία παραλλαγή της τεχνικής Hummers ενώ το εκχύλισμα των φασολιών λήφθηκε έπειτα από την ολονύχτια εμβάπτισή τους σε απιονισμένο νερό. Στην ίδια ερευνητική εργασία δημοσιεύτηκε και συγκεντρωτικός πίνακας με μερικά από τα πιο διαδεδομένα αναγωγικά μέσα για

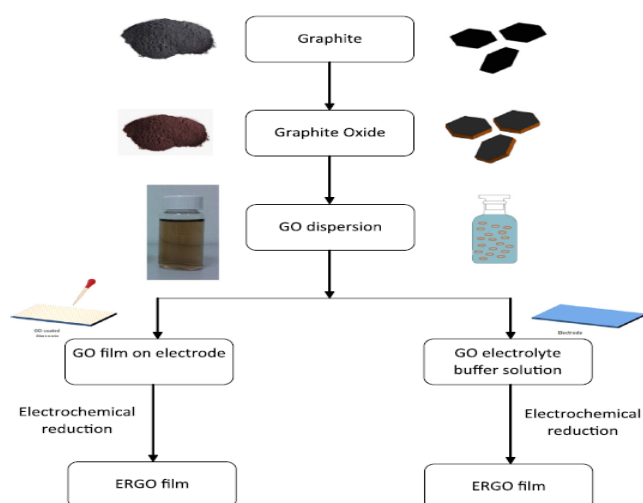
το γραφενικό οξείδιο και την αποτελεσματικότητά τους, συγκρίνοντας το χρόνο αναγωγής, τη θερμοκρασία και τον ατομικό λόγο C/O.

Reducing agent	Reduction time (h)	Ageing temperature (°C)	C/O atomic ratio
Na-citrate	24	80	5.60
L-Ascorbic acid	48	RT	5.70
Hydroxyl amine	1	90	9.70
Hydrazine	24	100	10.3
Ethylenediamine	24	RT	5.35
Ethylamine	24	RT	3.77
Methanol	24	100	4.00
Ethanol	24	100	6.00
iso-propyl alcohol	24	100	6.9
Hydrothermal	12	180	5.30
HI-AcOH		40	6.70
Fe/HCl	6	RT	7.90
Green tea solution		100	3.10
Tannin	10	80	2.44
pyrrole	12	95	7.70
p-Phenylene diamine	72	90	11.90
Glycine	24	95	11.14
Baker's yeast	72	35-40	5.90
Polyethyleneimine	2	80	5.60
KOH and Hydrazine	2	RT	3.10
HBr	24	110	3.9
Ammonia borane	12	80	7.3
Drained water from soaked mung bean (<i>Phaseolus aureus</i> L.)	24	RT	6.6

*Πίνακας 4.3.1: Διάφορα αναγωγικά μέσα για το οξείδιο του γραφένιου και αντίστοιχοι χρόνοι, θερμοκρασίες και ατομικοί λόγοι C/O [Milan Jana, Sanjit Saha, Partha Khanra, Naresh Chandra Murmu, Suneel Kumar Srivastava, Tapas Kuila, Joong Hee Lee, Bio-reduction of graphene oxide using drained water from soaked mung beans (*Phaseolus aureus* L.) and its application as energy storage electrode material, 2014]*

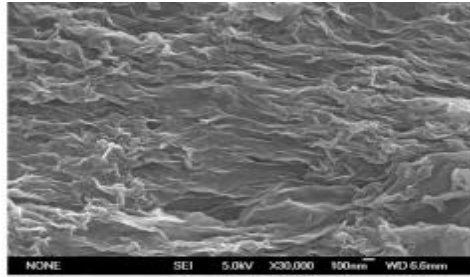
Όσον αφορά την ηλεκτροχημική αναγωγή του GO αποτελεί και αυτή μία ελπιδοφόρα μέθοδος που εφαρμόζεται από πολλές ερευνητικές ομάδες. Η διεργασία αυτή απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων λαμβάνει χώρα σε ηλεκτρολυτικό κελί σε συνήθεις θερμοκρασιακές συνθήκες λόγω της ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ του γραφενικού οξειδίου και των ηλεκτροδίων, χωρίς να απαιτείται η παρουσία επιβλαβών χημικών ουσιών. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται και εναπόθεση του αγωγίμου πλέον, μετά την αναγωγή, γραφενικού υλικού στο ηλεκτρόδιο, το οποίο συμβολίζεται με ERGO (Electrochemically Reduced Graphene Oxide-Ηλεκτροχημικά Ανηγμένο Γραφενικό Οξείδιο). Η ηλεκτροχημική αναγωγική δράση, πέρα από την αυξημένη αποτελεσματικότητά της, παρουσιάζει και τη σημαντική δυνατότητα ελέγχου του βαθμού αναγωγής μέσω του χειρισμού του δυναμικού που θα επιβληθεί στα ηλεκτρόδια. Η πειραματική πορεία μπορεί να ακολουθήσει δύο πρακτικές, την άμεση ή one-step electrochemical reduction approach και την έμμεση ηλεκτροχημική αναγωγική διαδικασία ή two-step electrochemical reduction approach. Η πρώτη περιγράφεται από την απευθείας αναγωγή φύλλων γραφενικού οξειδίου που βρίσκονται σε υδατική διασπορά παρουσία buffer (ρυθμιστικού) ηλεκτρολύτη, η οποία καταλήγει στην εναπόθεση λεπτών ανηγμένων υμενίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η δεύτερη αφορά την αρχική εναπόθεση λεπτού στρώματος GO στην επιφάνεια ηλεκτροδίου και τη μετέπειτα εμβάπτισή του σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα για την ολοκλήρωση της αναγωγής. Υπάρχουν δύο διαθέσιμες επιλογές για τη δεύτερη πρακτική, η

εναπόθεση του οξειδίου του γραφένιου σε μονωτικό υπόστρωμα, που πρέπει όμως απαραίτητα να ενωθεί μετά με το αγώγιμο ηλεκτρόδιο του κελιού, και η εναπόθεσή του σε αγώγιμο υπόστρωμα το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως ηλεκτρόδιο στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η εναπόθεση στο εκάστοτε υπόστρωμα δύναται να υλοποιηθεί με πληθώρα πειραματικών τεχνικών, όπως drop-casting (χύτευση), dip-coating (επικάλυψη μέσω εμβάπτισης) και spray-coating (επικάλυψη μέσω ψεκασμού).



Εικόνα 4.3.2: Σχηματική αναπαράσταση των δύο πρακτικών ηλεκτροχημικής αναγωγής του GO (Shaw Yong Toh, Kee Shyuan Loh, Siti Kartom Kamarudin, Wan Ramli Wan Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization, 2014)

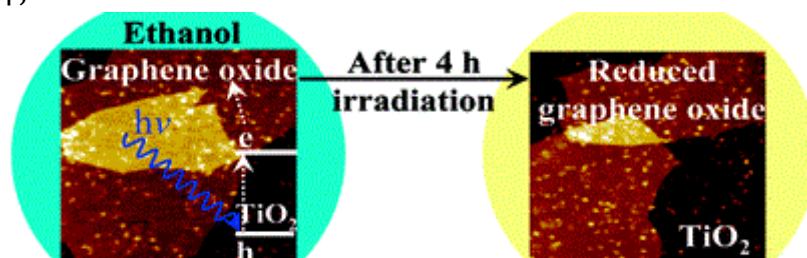
Τυπικό παράδειγμα της πρώτης κατηγορίας μπορεί να θεωρηθεί η διεργασία που ανέπτυξαν ο Chen και οι συνεργάτες του, οι οποίοι αφού παρασκεύασαν γραφικό οξύ με τη μέθοδο Hummers το πρόσθεσαν σε PBS (Phosphate Buffer Solution-Ρυθμιστικό Διάλυμα Φωσφορικών) 0,067 M με Ph 9.18 και το νεοσυσταθέν διάλυμα μετά από κατεργασία sonication μετασχηματίστηκε σε διασπορά GO 1 mg/ml. Έπειτα και από την προετοιμασία του GCE (Glassy Carbon Electrode- Ηλεκτρόδιο Υαλώδους Άνθρακα) πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία της αναγωγής μέσω CV (Cyclic Voltammetry-Κυκλικής Βολταμετρίας) σε ηλεκτροχημικό σύστημα τριών ηλεκτροδίων με μαγνητικό αναδευτήρα, όπου το εν λόγω ηλεκτρόδιο λειτούργησε ως ηλεκτρόδιο εργασίας, το SCE (Saturated Calomel Electrode-Κορεσμένο Ηλεκτρόδιο Καλομέλανος) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα φύλλο λευκόχρυσου είχε το ρόλο του ηλεκτροδίου καταμέτρησης. Σύμφωνα με το μηχανισμό που προτάθηκε από τους συγκεκριμένους ερευνητές, καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της ηλεκτροχημικής αναγωγής τα γραφενικά φύλλα που βρίσκονται κοντά στο ηλεκτρόδιο δέχονται ηλεκτρόνια, χάνουν τις οξυγονούχες ομάδες τους και ως υδρόφοβα πλέον αρχίζουν να σχηματίζουν συσσωματώματα στην υδατική διασπορά. Επομένως, μην έχοντας πια τη δυνατότητα να διαλυθούν, καταλήγουν ενσωματωμένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Εικόνα 4.3.3: Απεικόνιση SEM του γραφενικού φύλλου που ενσωματώθηκε σε ηλεκτρόδιο GCE (Liuyun Chen, Yanhong Tang, Ke Wang, Chengbin Liub, Shenglian Luo, Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application, 2010)

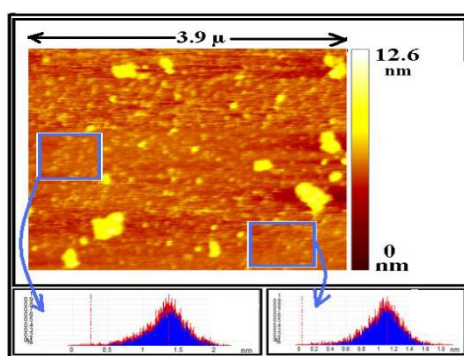
Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εργασία της Doğan και της ομάδας της, η οποία διερεύνησε και τις δύο πρακτικές ηλεκτροχημικής αναγωγής του GO. Το γραφενικό οξείδιο παρασκευάστηκε, για ακόμα μία φορά, σύμφωνα με μία παραλλαγή της Hummers και το PBS ήταν το ρυθμιστικό διάλυμα για την CV ηλεκτροχημική διαδικασία και στις δύο περιπτώσεις, ενώ χρειάστηκε και διάλυμα 0.1 M KNO₃ με pH 2. Ηλεκτρόδιο Ag/AgCl/3M NaCl και σύρμα λευκόχρυσου λειτούργησαν ως το ηλεκτρόδιο αναφοράς και ως το ηλεκτρόδιο καταμέτρησης αντίστοιχα. Το πρώτο είδος τεχνικής πραγματοποιήθηκε με την άμεση αναγωγή του υδατικού διαλύματος του GO με ηλεκτρόδιο εργασίας από λευκόχρυσο ενώ στη δεύτερη πρακτική, όπου εφαρμόστηκε η δεύτερη δυνατή επιλογή, το ηλεκτρόδιο αυτό εμβαπτίστηκε πρώτα στο υδατικό διάλυμα GO για 2 ώρες, μεταφέρθηκε σε τυφλό διάλυμα απουσία GO όπου και υλοποιήθηκε η αναγωγή στο γραφενικό υλικό που είχε προσδεθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.

Άλλη μέθοδος που αναπτύχθηκε για την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων από την οξειδωμένη γραφενική δομή περιλαμβάνει τη φωτοκαταλυτική κατεργασία του μέσω του διοξειδίου του τιτανίου TiO₂. Όπως αναφέρει στη σύνοψη της εργασίας της η ομάδα του Akhavan, τα νανοπετάλια GO που συνέθεσε και ενσωμάτωσε σε λεπτά υμένια TiO₂ εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα αιθανόλης όπου και πραγματοποιήθηκε η φωτοκαταλυτική διεργασία αναγωγής μέσω ακτινοβολίας UV-Vis. Μετά το πέρας 4 ωρών ο αριθμός των δεσμών C-O είχε μειωθεί κατά 85%, καταδεικνύοντας έτσι την αποδοτικότητα της τεχνικής.



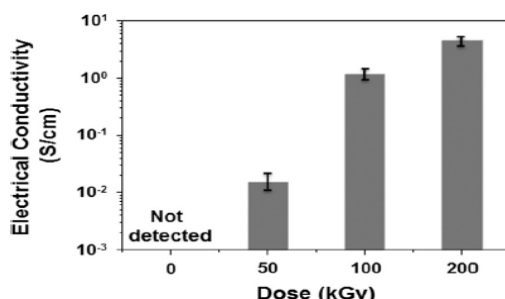
Εικόνα 4.3.4: Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του GO και απεικονίσεις GO και rGO σε υπόστρωμα TiO₂ (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906325q>)

Ο Kumar και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν μία ιδιαίτερη πειραματική έρευνα στην οποία μελέτησαν την επίδραση τριών διαφορετικών πηγών στην αναγωγή του γραφενικού οξειδίου: την ηλιακή, την υπεριώδη και την ακτινοβολία από KrF (Krypton Fluoride) excimer laser (λείζερ διεγερμένου διμερούς). Μετά από εφαρμογή μεθόδου Hummers και φυγοκέντριση το ένα δείγμα από το νεοσυσταθέν διάλυμα GO τοποθετήθηκε σε τρυβλίο Petri και αφέθηκε στον ήλιο για μερικές ώρες, ένα άλλο υποβλήθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία από λαμπτήρα υδραργύρου χαμηλής πίεσης (254 nm, 25 W, 90 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) και το τρίτο υπέστη ακτινοβολία από το excimer laser (248 nm, 5 Hz). Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της εργασίας, ο τρίτος τύπος παρουσιάζεται πιο αποτελεσματικός από τους άλλους δύο, καθώς η γραφενική δομή που διαμορφώθηκε δεν περιείχε σχεδόν καθόλου οξυγονούχες ομάδες.



Εικόνα 4.3.5: Απεικόνιση AFM του γραφενικού προϊόντος από την αναγωγή με excimer laser και η κατανομή ύψους στις επιλεγμένες περιοχές (<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1009/1009.1028.pdf>)

Μία τεχνική σύνθεσης rGO μέσω ακτινοβολίας επιχείρησε πιο πρόσφατα και η ομάδα του Jung, η οποία χρησιμοποίησε επιταχυντή ηλεκτρονίων (10 MeV) για την ακτινοβολία αιωρήματος GO μέσω δέσμης ηλεκτρονίων. Η τροποποιημένη Hummers ήταν και πάλι η μέθοδος παρασκευής του οξειδίου του γραφίτη από το οποίο σχηματίστηκε το υδατικό διάλυμα GO σε αιθανόλη, ενώ οι δόσεις ακτινοβολίας (χρόνος ακτινοβολίας) κυμάνθηκε από 50 kGy (5 λεπτά) έως 200 kGy (20 λεπτά). Το τελικό rGO συλλέχθηκε έπειτα από διήθηση και ξήρανση.



Εικόνα 4.3.6: Διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του rGO από την ομάδα του Jung συναρτήσει της δόσης ακτινοβολίας (Jin-Mook Jung, Chang-Hee Jung, Min-Suk Oh, In-Tae Hwang, Chan-Hee Jung, Kwanwoo Shin, Jongha Hwang, Sung-Ho Park, Jae-Hak Choi, Rapid, facile, and eco-friendly reduction of graphene oxide by electron beam irradiation in an alcohol-water solution, 2014)

Παραπομπές 4^{ου} Κεφαλαίου

- Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, ***The chemistry of graphene oxide***, 2009
- William S. Hummers Jr., Richard E. Offeman, ***Preparation of graphitic oxide***, 1957
- Mateusz Ciszewski, Andrzej Mianowski, ***Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids***, 2013
- Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, James M. Tour, ***Improved synthesis of graphene oxide***, 2010
- Shuge Peng, Xinjie Fan, Shuang Li, Jun Zhang, ***Green synthesis and characterization of graphite oxide by orthogonal experiment***, 2013
- NM Huang, HN Lim, CH Chia, MA Yarmo, MR Muhamad, ***Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide***, 2011
- Keith E. Whitener Jr., Paul E. Sheehan, ***Graphene synthesis***, 2014
- <http://www.hielscher.com/ultrasonic-graphene-preparation.htm>
- <http://www.foodbites.eu/j15/el/science-news/epexergasies/821-ultrasonics>
- Chen Zhang, Wei Lv, Xiaoying Xie, Daiming Tang, Chang Liu, Quan-Hong Yang, ***Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production***, 2013
- Hannes C. Schniepp, Je-Luen Li, Michael J. McAllister, Hiroaki Sai, Margarita Herrera-Alonso, Douglas H. Adamson, Robert K. Prud'homme, Roberto Car, Dudley A. Saville, Ilhan A. Aksay, ***Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide***, 2006
- <http://www.docin.com/p-132275035.html>
- Wei Lv, Dai-Ming Tang, Yan-Bing He, Cong-Hui You, Zhi-Qiang Shi, Xue-Cheng Chen, Cheng-Meng Chen, Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Quan-Hong Yang, ***Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage***, 2009
- Colin Hong An Wong, Ondrej Jankovsky, Zdenek Sofer, Martin Pumera, ***Vacuum-assisted microwave reduction/exfoliation of graphite oxide and the influence of precursor graphite oxide***, 2014
- Sungjin Park, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanthi Murali, Rodney S. Ruoff, ***Hydrazine reduction of graphite and graphene oxide***, 2011
- Shabnam Sheshmani, Marzieh Arab Fashapoyeh, ***Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets***, 2013
- Xinmeng Zhang, Kezhi Li, Hejun Li, Jinhua Lu, Qiangang Fu, Yanhui Chu, ***Graphene nanosheets synthesis via chemical reduction of graphene oxide using sodium acetate trihydrate solution***, 2014
- Milan Jana, Sanjit Saha, Partha Khanra, Naresh Chandra Murmu, Suneel Kumar Srivastava, Tapas Kuila, Joong Hee Lee, ***Bio-reduction of graphene oxide using drained water from soaked mung beans (*Phaseolus aureus L.*) and its application as energy storage electrode material***, 2014
- Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, ***The reduction of graphene oxide***, 2011
- Shaw Yong Toh, Kee Shyuan Loh, Siti Kartom Kamarudin, Wan Ramli Wan Daud, ***Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization***, 2014

- Liuyun Chen, Yanhong Tang, Ke Wang, Chengbin Liub, Shenglian Luo, ***Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application***, 2010

- Hülya Öztürk Doğan, Duygu Ekinci, Ümit Demir, ***Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide***, 2013

- <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906325q>

- <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1009/1009.1028.pdf>

- Jin-Mook Jung, Chang-Hee Jung, Min-Suk Oh, In-Tae Hwang, Chan-Hee Jung, Kwanwoo Shin, Jongha Hwang, Sung-Ho Park, Jae-Hak Choi, ***Rapid, facile, and eco-friendly reduction of graphene oxide by electron beam irradiation in an alcohol–water solution***, 2014

5. Επιταξιακή ανάπτυξη

Αυτό το κεφάλαιο αφορά τις βασικές κατηγορίες συνθετικών οδών γραφένιου μέσω της θερμικής διαδικασίας της επιταξιακής ανάπτυξης και περιλαμβάνει σύντομη περιγραφή των προτεινόμενων μηχανισμών του φαινομένου αυτού, οι οποίοι όμως δεν έχουν ακόμα διευκρινιστεί πλήρως, και συνοπτική αναφορά σε ορισμένες από τις πλείστες πειραματικές διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια.

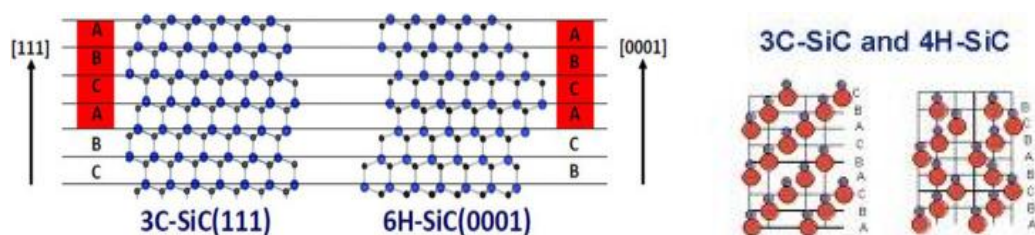
5.1 Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων

Όπως έχει σημειωθεί και προηγουμένως, η συγκεκριμένη τεχνική συνίσταται στη θερμική κατεργασία των καρβιδίων που προκαλεί την επιφανειακή εξάχνωση του ετέρου στοιχείου του άνθρακα, δημιουργώντας έτσι μία περίσσεια ανθρακικών ατόμων. Τα ελεύθερα αυτά άτομα δύναται να επανασυνδεθούν προς σχηματισμό της επιθυμητής γραφενικής μορφής, η οποία παραμένει ακινητοποιημένη πάνω στο πλακίδιο του καρβιδίου.

Θεμελιώδης σε αυτή τη συνθετική οδό γραφένιου είναι ο ρόλος του είδους και της δομικής διαμόρφωσης του πρωταρχικού καρβιδικού υλικού, καθώς καθορίζει σε ορισμένο βαθμό το μηχανισμό ανάπτυξης και τον τελικό σχηματισμό της νεοσυσταθείσας γραφενικής επίστρωσης πάνω στο υπόστρωμα του καρβιδίου. Η εν λόγω μέθοδος έχει μελετηθεί κυρίως για το καρβίδιο του πυριτίου, και πιο συγκεκριμένα για τις πολυμορφικές μορφές του 4H-SiC και 6H-SiC. Οι μοναδιαίες κυψελίδες των δομών αυτών εμφανίζονται εξαγωνικές και περιέχουν 4 και 6 διστρωματικά φύλλα αντίστοιχα, τα οποία αποτελούνται από ένα στρώμα ατόμων πυριτίου και ένα στρώμα ατόμων άνθρακα. Σημαντική για την επιταξιακή διεργασία είναι και διάκριση των καρβιδίων με βάση το είδος του πλέγματος στο οποίο ολοκληρώνεται η δομική αλληλουχία. Όταν είναι πυριτικό, το αντίστοιχο καρβίδιο του πυριτίου συμβολίζεται με $(0\ 0\ 0\ 1)$ ενώ ο συμβολισμός $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ χρησιμοποιείται όταν το τελευταίο στρώμα είναι ανθρακικό.

Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί κατά καιρούς με θέμα τη σύγκριση μεταξύ των διαφόρων τύπων SiC ως προς την καταλληλότητά τους για υποδοχείς του γραφενικού πλέγματος, ανάμεσά τους και αυτές των δύο επιστημονικών ομάδων με επικεφαλής τον Forbeaux και την Yakimova αντίστοιχα. Η πρώτη έρευνα δημοσιεύτηκε πριν την απομόνωση του γραφένιου (2000) και στην ουσία πραγματεύεται τη γραφίτοποίηση της επιφάνειας των 6H-SiC $(0\ 0\ 0\ 1)$ και $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ και τις διαφορές μεταξύ των δύο μηχανισμών. Ολοκληρώνοντας τη συγκριτική τους εργασία οι ερευνητές συμπεραίνουν ότι στο 6H-SiC $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ η ανάπτυξη παρουσιάζεται σαφώς ταχύτερη αλλά και πολυκρυσταλλική, με αρκετά ανομοιογενή προσανατολισμό σχηματιζόμενων ανθρακικών πλεγμάτων που οδηγεί σε πολυστρωματικά προϊόντα, ενώ στο 6H-

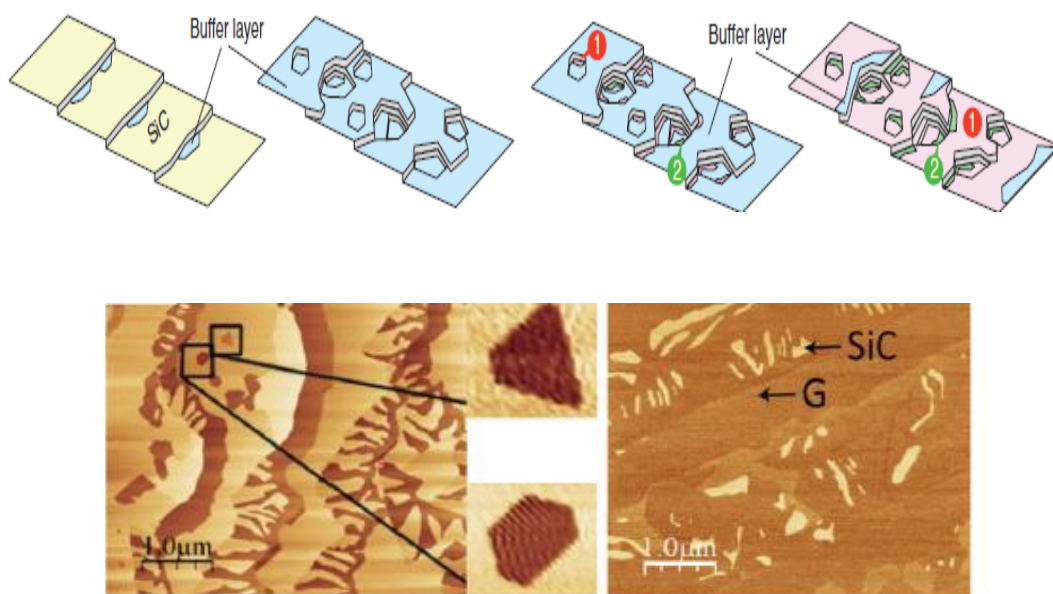
SiC (0 0 0 1) δημιουργείται ένα πιο ομοιόμορφο και μονοκρυσταλλικό στρώμα ατόμων άνθρακα με ομοιόμορφο προσανατολισμό 30 °. Η Yakimova και οι συνεργάτες της από την άλλη εξέτασαν πολύ πρόσφατα (2014) την επιφανειακή δομή, τη στρωματική ομοιογένεια και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των γραφενικών δειγμάτων που προετοίμασαν μέσω της τεχνικής της επιταξιακής ανάπτυξης χρησιμοποιώντας τις γνώριμες εξαγωνικές πολυμορφικές μορφές των 4H-SiC (0 0 0 1) και 6H-SiC (0 0 0 1), αλλά και στη λιγότερο συνήθη κυβική πολυμορφική δομή του 3C-SiC (1 1 1). Τα εκτεταμένα τους πειράματα έδειξαν ότι το γραφενικό μονοστρωματικό υλικό που αναπτύχθηκε στην επιφάνεια του 3C-SiC επιδεικνύει και αυξημένο βαθμό ομοιομορφίας όσον αφορά το πάχος του και βελτιωμένη ποιότητα σε σχέση με τα άλλα δύο είδη καρβιδίων.



Εικόνες 5.1.1, 5.1.2: Συγκριτική σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων πολυμορφικών δομών του SiC (http://ej.iop.org/images/0022-3727/45/30/303001/Full/jphysd429086f02_online.jpg)

Προκειμένου να εξηγηθούν τα παραπάνω συμπεράσματα και να ερμηνευτεί ο ρόλος της δομής του καρβιδίου στο τελικό γραφενικό προϊόν, απαιτείται η διερεύνηση του κυρίαρχου μηχανισμού της διαμόρφωσης του γραφένιου από την περίσσεια ατόμων άνθρακα, που δημιουργείται λόγω της εξάχνωσης του πυριτικού υλικού. Σύμφωνα με τη θεωρία τρία διπλά φύλλα SiC περιέχουν τον απαραίτητο αριθμό ατόμων C που χρειάζεται για τη μορφοποίηση του μονοστρωματικού γραφενικού επιπέδου. Παρακάτω παρουσιάζεται μία γενική και αδρομερής περιγραφή της εξελικτικής διαδικασίας του εν λόγω φαινομένου. Η αρχική θέρμανση ή πιο συγκεκριμένα η διεργασία annealing του καρβιδίου έχει ως αποτέλεσμα τη μικροσκοπική αναδιάρθρωση της εξωτερικής του επιφάνειας σε στρωματικά βήματα, στα άκρα των οποίων ξεκινούν να διαμορφώνονται κοιλώματα ή αλλιώς pits (~1.060 °C). Τα κοιλώματα αυτά αποτελούν τα εναρκτήρια σημεία της δημιουργίας ενός ενδιάμεσου στρώματος, το οποίο λειτουργεί ως ρυθμιστική επιφάνεια και ονομάζεται buffer layer, που πραγματοποιείται πριν από τη διαμόρφωση της γραφενικής δομής. Τα pits μεγαλώνονται σταδιακά ώσπου τελικά το ρυθμιστικό αυτό φύλλο να επικαλύπτει πλήρως τη μεταλλαγμένη πλέον επιφάνεια του SiC, προκαλώντας της εκτεταμένες αλλοιώσεις, ώστε να υποδεχτεί στο επόμενο στάδιο της διαδικασίας το σχηματιζόμενο πλέγμα γραφένιου (~1.230 °C). Έπειτα ξεκινά και η ανάπτυξη της γραφενικής δομής με σημεία εκκίνησης τα άκρα των στρωματικών βημάτων και τις αλλοιωμένες περιοχές (~1.320 °C), η οποία

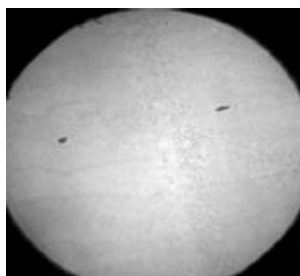
εξελίσσεται έως και τους 1.360 °C. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας καταλήγει σε πυρήνες σχηματισμού δεύτερου γραφενικού στρώματος χωρίς να έχει ολοκληρωθεί η κάλυψη όλου του buffer επιπέδου, το οποίο παραμένει ανάμεσα στην άνω επιφάνεια του καρβιδίου και τη γραφενική και μετά την ανάπτυξη της τελευταίας. Σε περιπτώσεις ολιγοστρωματικού γραφένιου τα επιπλέον πλέγματα διαμορφώνονται υπό το αρχικό και όχι από πάνω όπως ενδεχομένως θα αναμενόταν. Ο ακριβής μηχανισμός ανάπτυξης όμως, όπως έχει προαναφερθεί, εξαρτάται από τη φύση και τη δομική αλληλουχία του εκάστοτε καρβιδίου αλλά και από τις επιβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η πλήρης αποσαφήνιση της επίδρασης αυτών των παραγόντων στην ποιότητα του νεοσυσταθέντος γραφένιου που επιχειρείται θα οδηγήσει προοδευτικά στη βελτιστοποίηση της συνθετικής αυτής οδού. Οι θερμοκρασίες που σημειώνονται σε κάθε φάση αφορούν συγκεκριμένη θερμική διεργασία σε UHV πίεσης μικρότερης από $1,33 \cdot 10^{-11}$ bar που αναφέρει η ομάδα του Hibino. Άλλες πειραματικές έρευνες παρουσιάζουν διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες για το κάθε στάδιο, όπως για παράδειγμα η ενδεδειγμένη εργασία της Tetlow και των συνεργατών της που επισημαίνει ότι μέχρι και τους 1.400 °C η γραφενική δομή δεν έχει αρχίσει ακόμη να σχηματίζεται παρά μόνο έχουν δημιουργηθεί τα pits, ενώ στους 1.475 °C διαφαίνονται οι πρώτες γραφενικές περιοχές οι οποίες καταλήγουν να καλύψουν σχεδόν όλη την εκτεθειμένη επιφάνεια όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 1.600 °C.



Εικόνες 5.1.3, 5.1.4: Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων σταδίων σχηματισμού του γραφένιου σε 1.060, 1.230, 1.320 και 1.360 °C αντίστοιχα (Hiroki Hibino, Hiroyuki Kageshima, Masao Nagase, Graphene growth on silicon carbide, 2010) και απεικονίσεις AFM των δύο σταδίων σε 1.475 και 1.600 °C αντίστοιχα, με μεγέθυνση εικόνας σε δύο pits (H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment, 2014)

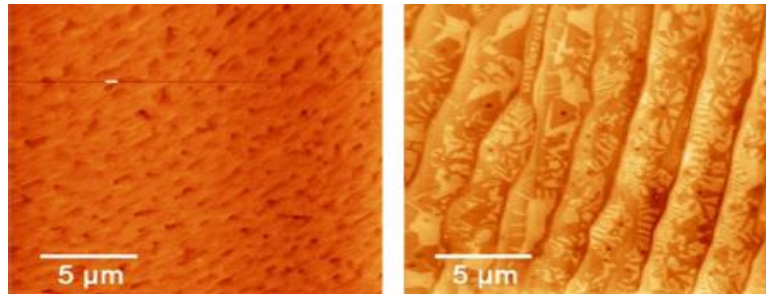
Όσον αφορά τη συνήθη πειραματική πορεία της θερμικής αποσύνθεσης του SiC, το αρχικό της στάδιο αφορά τη προετοιμασία του δείγματος μέσω διεργασίας

etching με υδρογόνο προς λείανση της επιφάνειας και εξομάλυνσης των επιφανειακών ατελειών. Μία τυπική διαδικασία τέτοιου τύπου περιλαμβάνει την κατεργασία του δοκιμίου για 15 λεπτά σε διάταξη hot-wall CVD (θερμού τοιχώματος) θερμοκρασίας 1.550 °C. Στη συνέχεια υλοποιείται το κυρίως στάδιο της θερμικής επεξεργασίας όπου το καρβίδιο θερμαίνεται ώσπου να αναπτυχθεί η γραφενική επίστρωση και συχνά ενισχύεται από μία ροή Si για την απομάκρυνση αερίου SiO που ενδεχομένως δημιουργείται και αύξηση της πίεσης Si που επιβραδύνει το ρυθμό της διεργασίας ενισχύοντας έτσι την ανάπτυξη μεγάλων δειγμάτων γραφένιου. Σε μία προγενέστερη εργασία της ομάδας της Yakimova αναφέρεται η χρήση κλίβανου επαγωγικής θέρμανσης πίεσης $5 \cdot 10^{-6}$ mbar με ειδικά διαμορφωμένο χωνευτήριο που ελαχιστοποιεί τις βαθμίδες θερμοκρασίας προς αποφυγή φαινομένων μεταφοράς μάζας που θα επηρεάσουν την ανάπτυξη. Ο σχηματισμός του γραφένιου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 2.000 °C σε ατμόσφαιρα αργού πίεσης 1,01 bar και στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν εφαρμόστηκε το προπαρασκευαστικό στάδιο etching ούτε η ταυτόχρονη ροή Si καθώς η προετοιμασία της επιφάνειας του SiC και η απομάκρυνση του οξυγόνου κατάφερε να ολοκληρωθεί στην αρχική φάση διαμόρφωσης της γραφενικής δομής. Ως κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής αναφέρεται η αυξημένη επιφάνεια του τελικού γραφένιου, το οποίο αναλύθηκε μέσω φασματοσκοπίας ARPES και Raman και μικροσκοπίας LEEM και AFM.



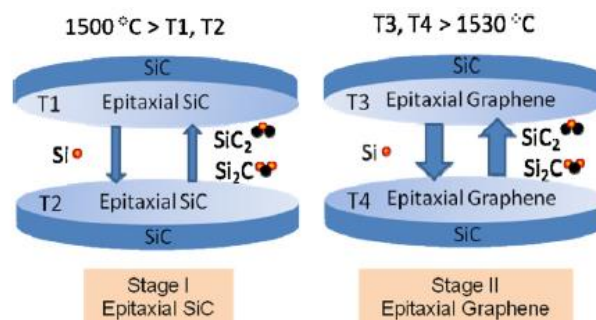
Εικόνα 5.1.5: Απεικόνιση LEEM (Low-Energy Electron Microscopy-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Χαμηλής Ενέργειας) του μονοστρωματικού γραφένιου που παρασκευάστηκε από την ομάδα της Yakimova (R. Yakimova, C. Virojanadara, D. Gogova, M. Syväjärvi, D. Siche, K. Larsson, L. I. Johansson, Analysis of the formation conditions for large area epitaxial graphene on SiC substrates, 2010)

Ο Hao και οι συνεργάτες του βελτίωσαν αυτή την πειραματική μέθοδο μέσω επιβολής περισσότερο ομαλών και ομοιογενών κατανομών στη θερμοκρασία και τη ροή αερίου, εκτελώντας συγχρόνως και τη συμβατική διεργασία για συγκριτική διερεύνηση. Η θερμική κατεργασία διεξήχθη σε περιβάλλον αργού πίεσης 0,91 bar και 100 sccm (standard cubic centimeter per minute-πρότυπα κυβικά εκατοστά ανά λεπτό) σε θερμοκρασιακό εύρος από 1.500 έως 1.650 °C για 20 λεπτά. Η τροποποιημένη τους συνθετική οδός, στην οποία χρησιμοποιήθηκε ειδικά διαμορφωμένος και σχετικά κλειστός θάλαμος, οδήγησε σε γραφενικό προϊόν υψηλότερης κρυσταλλικής ποιότητας με εκτεταμένους δομικούς τομείς και περιορισμένο αριθμό ατελειών.



Εικόνες 5.1.6, 5.1.7: Απεικόνιση AFM των γραφενικών δομών που προετοιμάστηκαν με τη συμβατική και τη βελτιωμένη μέθοδο αντίστοιχα από την ομάδα του Hao (Xin Hao, Yuanfu Chen, Zegao Wang, Jingbo Liu, Fei Qi, Morphology and structure of epitaxial graphene grown on 6H-SiC (0001) substrates by modified argon-assisted epitaxial method, 2013)

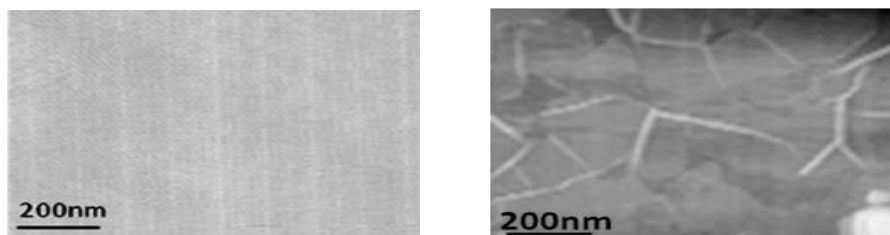
Εναλλακτική τεχνική θερμικής αποσύνθεσης καρβιδίου παρουσιάζεται στην ερευνητική εργασία της ομάδας του Yu στην οποία δύο δείγματα SiC τοποθετούνται απέναντι το ένα στο άλλο με μικρό κενό μεταξύ τους, εξ ου και ο όρος «face-to-face» που αποδίδεται σε αυτή τη μέθοδο, και έπειτα θερμαίνονται συγχρόνως. Η διάταξη αυτή διευκολύνει το σχηματισμό πιο εκτεταμένων στρωματικών βημάτων και κατά συνέπεια το γραφενικό προϊόν περιέχει αυξημένους επιφανειακούς τομείς χωρίς να απαιτείται η επιβολή του προπαρασκευαστικού σταδίου etching. Ταυτόχρονα οδηγεί στον εγκλωβισμό των ατόμων Si ανάμεσα στα δύο δοκίμια οδηγώντας στην επιθυμητή αύξηση της εσωτερικής πίεσης με έναν εξαιρετικά απλό τρόπο που περιορίζει το ρυθμό εξάχνωσης των ατόμων πυριτίου και επιτρέπει έτσι τη διαμόρφωση μεγαλύτερων γραφενικών πλεγμάτων. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τον αρχικό απαερισμό των δειγμάτων διάρκειας 4 ωρών σε θερμοκρασία 700 °C και τη μετέπειτα επεξεργασία annealing με θερμοκρασιακό εύρος από 1.500 έως 1.700 °C.



Εικόνα 5.1.8: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου «face-to-face» (X.Z. Yu, C.G. Hwang, C.M. Jozwiak, A. Kohl, A.K. Schmid, A. Lanzara, New synthesis method for the growth of epitaxial graphene, 2010)

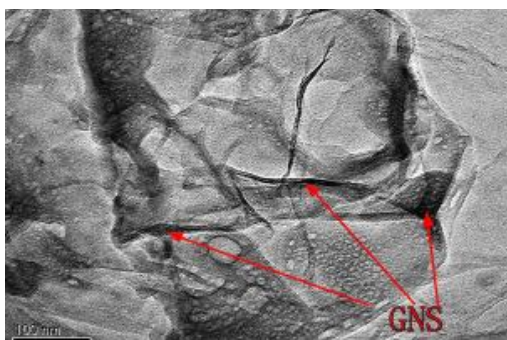
Άλλη ενδιαφέρουσα παραλλαγή της συνθετικής αυτής οδού αποτελεί η πειραματική πορεία που ανέπτυξαν ο Xu και οι συνεργάτες του, η οποία πραγματοποιείται τη διεργασία pre-etching των δοκιμίων SiC. Η εν λόγω τεχνική αναφέρεται στην προετοιμασία του 6H-SiC με πλάσμα φθοράνθρακα (C₄F₈), η οποία οδηγεί στη διάσπαση ορισμένων δεσμών Si-C του καρβιδίου και στη

μερική απομάκρυνση του πυριτικού του μέρους, μειώνοντας κατά συνέπεια την απαραίτητη θερμοκρασία annealing στους 950 °C.



Εικόνες 5.1.9, 5.1.10: Απεικονίσεις AFM του αρχικού 6H-SiC και του γραφενικού προϊόντος αντίστοιχα (Yijun Xu, Xuemei Wu, Chao Ye, Yanhong Deng, Tian Chen, Shuibing Ge, Growth of few-layer graphene on SiC at low temperature with the fluorocarbon plasma pre-etching, 2012)

Το καρβίδιο του πυριτίου παρουσιάζει πλείστα πλεονεκτήματα, με το πιο σημαντικό εξ αυτών τη σχετική μονωτική συμπεριφορά του που το καθιστά ιδανικό υπόστρωμα για τις ηλεκτρονικές εφαρμογές, παρακάμπτοντας έτσι την προβληματική μεταφορά σε διαφορετικό υλικό. Εντούτοις, πρόσφατη έρευνα επισημαίνει τη χρήση άμορφου TiC ($a\text{-Ti}_{1-x}\text{C}_x$) ως επιφανειακό υποδοχέα για την ανάπτυξη γραφενικής δομής μέσω διεργασίας χλωρίωσης σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασιακό εύρος που ξεκινά ακόμα και από τους 200 °C και φτάνει έως και τους 1.000 °C. Όπως αναφέρουν οι συντάκτες της εν λόγω εργασίας με επικεφαλή τον Peng, η καινοφανής αυτή τεχνική αποτελεί μία οικονομική, πρακτική και επεκτάσιμη τεχνική, χωρίς να απαιτεί έντονες συνθήκες πίεσης όπως το UHV. Ο αριθμός των σχηματιζόμενων γραφενικών φύλλων επίσης μπορεί να ρυθμιστεί από τη θερμοκρασία χλωρίωσης. Ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκαν ειδικά διαμορφωμένα σφαιρίδια core-shell (πυρήνας-περίβλημα), με πυρήνα από κυβικό TiC και με άμορφο TiC ως εξωτερικό περίβλημα. Η κύρια πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα σε οριζόντιο αντιδραστήρα hot-wall με ροή μείγματος ηλίου/χλωρίου 40 λεπτών. Η τελική γραφενική επίστρωση αποσπάται από το τιτανικό υπόστρωμα και μελετάται ως free-standing γραφένιο.



Εικόνα 5.1.11: Απεικόνιση TEM του free-standing γραφένιου που αναπτύχθηκε από τον Peng στους 200 °C (Tao Peng, Zongkui Kou, Hui Wu, Shichun Mu, Graphene from amorphous titanium carbide by chlorination under 200 °C and atmospheric pressures, 2014)

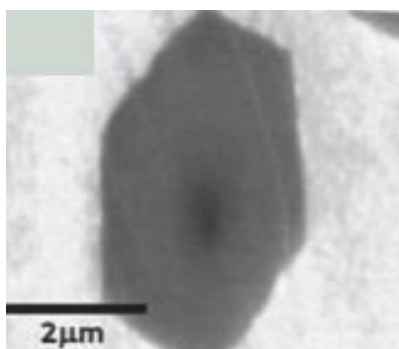
5.2 CVD

Ως υποκατηγορία επιταξιακής ανάπτυξης η μέθοδος αυτή παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική αποσύνθεση καρβιδίων, με κύρια διαφορά ότι τα άτομα άνθρακα δεν προέρχονται από το υπόστρωμα αλλά από εξωτερική αέρια πηγή, συνήθως από υδρογονάνθρακες, και το φαινόμενο υλοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά τα ανθρακικά άτομα ελευθερώνονται στην αέρια κατάσταση υπό την επίδραση της επιβαλλόμενης θερμότητας και στη συνέχεια εναποτίθενται πάνω σε μεταλλικό φύλλο που δρα ως καταλύτης σχηματίζοντας τη γνώριμη εξαγωνική δομή του γραφένιου, ενώ το τελικό προϊόν παραλαμβάνεται έπειτα από διεργασία ψύξης.

Και σε αυτή την τεχνική η επιλογή του μεταλλικού υποστρώματος πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το γραφενικό υλικό είναι καίριας σημασίας για την εξέλιξη της πειραματικής διεργασίας. Διαδεδομένη είναι η χρήση δειγμάτων χαλκού, νικελίου και ρουθηνίου για τη θερμική διεργασία της CVD. Τα δομικά χαρακτηριστικά του κάθε μετάλλου καθορίζουν εν μέρει το μηχανισμό της ανάπτυξης της επίστρωσης του γραφένιου. Για παράδειγμα, η διαμόρφωση του γραφενικού πλέγματος δύναται να έχει ως σημεία έναρξης τα άκρα των στρωματικών βημάτων ή των ατελειών του κάτωθεν φύλλου αλλά και να σχηματίζει πυρήνες ομοιογενώς στις λεγόμενες terraces (εκτεταμένες επιφάνειες). Συνήθως, ο φυσικός και χημικός χαρακτήρας του κάθε μετάλλου ευνοεί εγγενώς τον ένα από τους δύο τρόπους αν και η συμβολή του καθενός στη συνολική διεξαγωγή εξαρτάται και από το περιβάλλον του πειράματος. Η φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μεταλλικού πλακιδίου και του γραφένιου επηρεάζει και αυτή το φαινόμενο της ανάπτυξης. Η κατανόηση και αποκωδικοποίηση των μηχανισμών αυτών είναι και πάλι ιδιαίτερης σημασίας για την τελική παραγωγή ποιοτικού γραφένιου. Γενικά, όπως άλλωστε επισημαίνεται και στο δεύτερο κεφάλαιο, ο αυξημένος αριθμός θέσεων πυρήνωσης οδηγεί αντίστοιχα σε πλείστα grain boundaries και σε πολλούς γραφενικούς τομείς οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους προς τη διαμόρφωση του ολοκληρωμένου φύλλου γραφένιου. Στα σημεία συνένωσης όμως δημιουργούνται ατέλειες δομής, τις οποίες φέρει εν τέλει και το γραφενικό προϊόν, και επομένως συνιστάται η αποφυγή των υποστρωμάτων αλλά και των συνθηκών που διευκολύνουν την πολλαπλή πυρήνωση.

Στην επισκόπηση της CVD σε ερευνητικές εργασίες είθισται να αναλύεται το κάθε υλικό υποστρώματος χωριστά, όπως θα γίνει και παρακάτω για τα τρία πιο γνωστά μέταλλα. Εν πρώτοις αναφέρεται ο χαλκός που, αν και δεν αποτέλεσε από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ως πλακίδια στη χημική εναπόθεση, παρουσιάζει ενδεχομένως τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα και γι' αυτό εξάλλου προτιμάται ως υποδοχέας της γραφενικής δομής σε πλείστες πειραματικές πορείες. Οι κρυσταλλικές μορφές Cu με την πιο αυξημένη αποτελεσματικότητα ως προς την παραγωγή ποιοτικού γραφένιου φαίνεται να

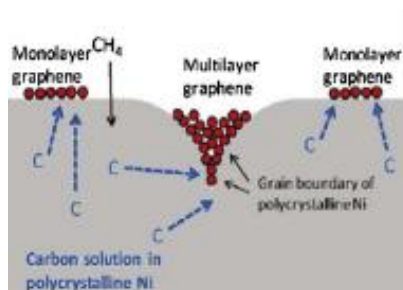
είναι η (1 0 0) και η (1 1 1). Ο άνθρακας έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στον bulk χαλκό με αποτέλεσμα η όλη διεργασία να πραγματοποιείται εξ ολοκλήρου στην εξωτερική επιφάνεια. Η διαμόρφωση της γραφενικής δομής φαίνεται να ξεκινά από την πυρήνωση που προκαλείται από την πρώτη στιγμή επαφής με την αέρια πηγή άνθρακα και συμβαίνει ετερογενώς με θέσεις έναρξης τα άκρα στρωματικών βημάτων, τις ατέλειες και τις προσμίξεις. Οι γραφενικοί τομείς που σχηματίζονται αρχίζουν και συγχωνεύονται προς δημιουργία μεγαλύτερων φύλλων γραφένιου. Τα χαρακτηριστικά αυτά του εν λόγω μηχανισμού ανάπτυξης οδηγούν σε μία αυτοπεριοριζόμενη διαδικασία στην οποία οφείλεται η σύνθεση μεγάλου ποσοστού μονοστρωματικού γραφένιου που προκύπτει από τη χρήση του χάλκινου πλακιδίου. Η ασθενής αλληλεπίδραση όμως του χαλκού με τη γραφενική μορφή προξενεί και ανομοιογένεια στον προσανατολισμό των νεοσυσταθέντων στρωμάτων και κατ' επέκταση ατέλειες στην κρυσταλλική δομή του προϊόντος. Εντούτοις, η οικονομική αποδοτικότητα των χάλκινων υποστρωμάτων τα καθιστά ένα από τα πιο διαδεδομένα αρχικά υλικά της πειραματικής τεχνικής CVD.



Εικόνα 5.2.1: Απεικόνιση SEM γραφενικού τομέα σχηματιζόμενου πάνω σε υπόστρωμα Cu (Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals, 2013)

Άλλο μέταλλο που χρησιμοποιείται κατά κόρον στη χημική εναπόθεση αερίων για τη δημιουργία του δισδιάστατου υλικού αποτελεί το νικέλιο. Σε αντίθεση με τον Cu, το Ni επιδεικνύει αυξημένη δυνατότητα διάλυσης άνθρακα στον κύριο όγκο του και έντονη αλληλεπίδραση με τη γραφενική μορφή. Επομένως η όλη διαδικασία δεν περιορίζεται αποκλειστικά στην εξωτερική επιφάνεια, καταλήγοντας έτσι ουσιαστικά σε παρασκευή ολιγοστρωματικού γραφένιου. Απόπειρες για σύνθεση μονοστρωματικού γραφενικού φύλλου έχουν πραγματοποιηθεί μέσω ελέγχου των παραμέτρων της εναπόθεσης, όπως ελάττωση του χρόνου ψύξης που οδηγεί στον περιορισμό της διάλυσης των ατόμων άνθρακα στο εσωτερικό του πλακιδίου. Τα σημεία πυρήνωσης εντοπίζονται κυρίως σε άκρα στρωματικών βημάτων αλλά με τη συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας (>1.270 °C) εμφανίζονται και πυρήνες σε terraces. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο healing που παρατηρείται στο νικέλιο και περιγράφει την επαναλαμβανόμενη διάσπαση και επανασχηματισμό των

δεσμών Ni-C σε θέσεις που εντοπίζονται ατέλειες, στοχεύοντας στην τελική τους εξομάλυνση. Κατά συνέπεια το παραγόμενο γραφενικό προϊόν περιλαμβάνει λιγότερες ατέλειες δομής και μειωμένο αριθμό grain boundaries και αναδιπλώσεων.



Εικόνα 5.2.2: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου healing που εμφανίζεται κατά τη CVD με υπόστρωμα Ni (Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals, 2013)

Το ρουθίνιο υπήρξε ένα από τα αρχικά μέταλλα που λειτούργησαν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη του γραφενικού πλέγματος μέσω CVD. Και αυτό το υλικό όμοια με το Ni εμφανίζει έντονη ικανότητα διάλυσης των ατόμων άνθρακα και ισχυρή αλληλεπίδραση με το γραφένιο, η οποία όμως επιδρά αρνητικά σε διάφορες ιδιότητές του. Η πιο αποτελεσματική κρυσταλλική μορφή είναι το Ru (0 0 0 1) λόγω της εξαιρετικά σταθερής του διαμόρφωσης hcp (hexagonal close packing-εξαγωνικό πυκνής διάταξης). Η πυρήνωση φαίνεται να ξεκινά στα άκρα των στρωματικών βημάτων ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση C τόσο δημιουργούνται και σημεία έναρξης της πυρήνωσης σε terraces. Η διατήρηση της μονοκρυσταλλικότητας που επιδεικνύει το ρουθίνιο ακόμα και στις έντονες θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν στη χημική εναπόθεση ατμών είναι ο λόγος που το τελικό γραφενικό υλικό παρουσιάζεται πιο επίπεδο και σχεδόν απαλλαγμένο από grain boundaries. Ο αριθμός των σχηματιζόμενων στρωμάτων δύναται να ελεγχθεί μέσω ρύθμισης της θερμοκρασίας ανάπτυξης η οποία μειώνει με αποτελεσματικό τρόπο τη διαλυτότητα των ατόμων άνθρακα στο πλακίδιο του Ru.



Εικόνα 5.2.3: Απεικονίσεις LEEM σε διάφορα στάδια της ανάπτυξης της γραφενικής δομής σε υπόστρωμα Ru μέσω πειραματικής διεργασίας CVD (H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment, 2014)

Πέρα από τη φύση του μετάλλου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του υποστρώματος του γραφενικού πλέγματος, ιδιαίτερο ρόλο ενέχει η μορφή, το μέγεθος και η επιφανειακή ομαλότητα του πλακιδίου. Για παράδειγμα, η μελέτη που πραγματοποίησε ο Tian και η ομάδα του αφορά τη σύγκριση μεταξύ χάλκινου foil (φύλλου) και χάλκινου film (υμενίου) για την ανάπτυξη του γραφένιου μέσω CVD. Τα δύο αυτά είδη υποστρώματος διαφέρουν ως προς τις διαστάσεις, καθώς το χάλκινο film είναι αρκετά πιο λεπτό, και την κρυσταλλικότητα, αφού το film παρουσιάζεται επίσης πολυκρυσταλλικό με περιορισμένο μέγεθος grain. Όπως παρατηρήθηκε από τους ερευνητές, στο αρχικό στάδιο της διαμόρφωσης της δισδιάστατης γραφενικής δομής η πυρήνωση στο Cu foil είναι πιο εκτεταμένη και ταχύτερη. Η εργασία της Dhingra και των συνεργατών της προετοίμασε χάλκινα υποστρώματα εξαιρετικής επιφανειακής ομαλότητας ή αλλιώς ultra-flat προκειμένου να βελτιώσει την ποιότητα του τελικού γραφένιου που συντέθηκε μέσω CVD, του οποίου η επιφανειακή δομή βρέθηκε 50 φορές πιο ομαλή συγκριτικά με την αντίστοιχη που αναπτύχθηκε σε χάλκινο φύλλο λείανσης από ηλεκτροχημική επεξεργασία.



Εικόνα 5.2.4: Απεικόνιση SEM γραφενικού τομέα 70 μm που αναπτύχθηκε σε ultra-flat υπόστρωμα Cu μέσω CVD (Shonali Dhingra, Jen-Feng Hsu, Ivan Vlassiouk, Brian D'Urso, Chemical vapor deposition of graphene on large-domain ultra-flat copper, 2013)

Σχετικά με την πειραματική πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση γραφένιου μέσω διεργασίας CVD, ένα ενδεικτικό της παράδειγμα ίσως να σημειώνεται στην εργασία του Vlassiouk και της ομάδας του, που χρησιμοποίησε χάλκινο υπόστρωμα και μεθάνιο ως αέρια πηγή άνθρακα. Η προετοιμασία των φύλλων Cu ξεκινά με τον καθαρισμό τους με ακετόνη και ισοπροπανόλη ο οποίος ακολουθείται από την εμβάπτισή τους σε διάλυμα FeCl_3 και HCl για 10 λεπτά και τη μετέπειτα έκπυσή τους με απιονισμένο νερό και ισοπροπανόλη. Στη συνέχεια υλοποιείται ηλεκτροχημική διεργασία στίλβωσης με την οποία ολοκληρώνεται το προπαρασκευαστικό στάδιο. Η επεξεργασία CVD διεξάγεται σε κλίβανο με σωλήνα χαλαζία και υδρόψυκτες φλάντζες ροής αέρα και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης. Μετά τη διεργασία annealing μονόωρης διάρκειας σε 1.000°C σε μείγμα υδρογόνου, πραγματοποιείται το βασικό στάδιο του πειράματος μέσω βηματικής αύξησης της συγκέντρωσης του μεθανίου στην

αέρια ροή (30, 50, 70, 100 rpm για 45 λεπτά η καθεμιά) που επιτυγχάνεται με την ανάμειξη δύο αερίων μειγμάτων, 2,5% H₂ σε Ar και 0.1% CH₄ σε Ar (1.000 rpm). Η ολοκλήρωση της παραγωγής του γραφενικού προϊόντος έρχεται μετά την ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Η λειτουργία της χημικής εναπόθεσης σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζεται πιο προσφιλής από την αντίστοιχη σε συνθήκες χαμηλής πίεσης, καθώς δεν προκαλεί την εκτεταμένη εξάχνωση του χάλκινου υποστρώματος ούτε απαιτεί τη χρήση περιβάλλοντος κενού αέρος με εύφλεκτες ενώσεις.

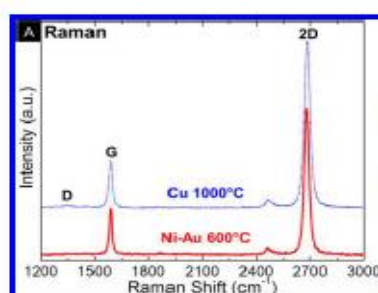


Εικόνα 5.2.5: Φωτογραφία του κλίβανου που χρησιμοποίησε η ομάδα του Vlassiouk για την παραγωγή γραφένιου μέσω CVD (Ivan Vlassiouk, Pasquale Fulvio, Harry Meyer, Nick Lavrik, Sheng Dai, Panos Datskos, Sergei Smirnov, Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene, 2012)

Άλλη αξιοσημείωτη πειραματική τεχνική αναπτύχθηκε από τον Trinsoutrot και τους συνεργάτες του, οι οποίοι εφάρμοσαν και αυτοί CVD ατμοσφαιρικής πίεσης σε χάλκινο υπόστρωμα με μεθάνιο ως ανθρακική πηγή. Τα δοκίμια Cu, επιφάνειας 2x2 cm² και ύψους 25 μm, τοποθετούνται σε οριζόντιο σωληνωτό αντιδραστήρα CVD με βοηθητικά υποστρώματα ώστε να παραμένουν κάθετα και υποβάλλονται σε διεργασία annealing στους 1.000 °C με ροή 20 sccm H₂ και 400 με 1.200 sccm Ar για χρονικό διάστημα 1 έως 3 ωρών. Έπειτα ξεκινά η προσθήκη της ροής του μεθανίου στην ήδη επιβαλλόμενη ροή με εύρος συγκέντρωσης από 0,0125 έως και 0,05 sccm (από 10 έως 120 rpm) διάρκειας 30 με 90 λεπτών. Μετά την ψύξη σε κανονικές συνθήκες με ρυθμό 16 °C/min ακολουθεί η παραλαβή του γραφενικού δείγματος. Η επιστημονική ομάδα, αφού πραγματοποίησε και εναπόθεση σε δοκίμια 7x7 cm² μέσω scale-up (αύξησης της κλίμακας) του αντιδραστήρα, προχώρησε και σε βελτιστοποίηση της διαδικασίας μέσω ρύθμισης των βασικών παραμέτρων του πειράματος και λεπτομερής μελέτης του εκάστοτε παραγόμενου γραφένιου, καταλήγοντας σε μονο- και διστρωματικό προϊόν υψηλής ποιότητας με αυξημένο βαθμό κρυσταλλικότητας.

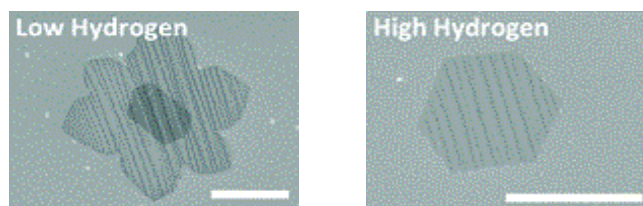
Ενάντια στην πλειοψηφία των μελετών που αντιμετωπίζουν την υψηλή διαλυτότητα του άνθρακα στο υπόστρωμα-καταλύτη ως ελάττωμα και προτιμούν δοκίμια Cu αντί για Ni, ο Weatherup και η ομάδα του θεώρησαν την ιδιότητα αυτή του νικελίου επιθυμητή και μάλιστα προχώρησαν στη σύνθεση

μονοστρωματικού και ομοιογενούς γραφένιου ανάλογο με αυτό που παράγεται από Cu στους 1.000 °C σε θερμοκρασία 600 °C χρησιμοποιώντας καταλυτικό δοκίμιο κατασκευασμένο από Ni και Au. Τα δείγματα αυτά θερμάνθηκαν σε περιβάλλον υδρογόνου, ήρθαν σε επαφή με υδρογονάνθρακα και έπειτα ψύχθηκαν σε συνθήκες κενού αέρος. Όπως αναφέρουν και στην εργασία τους οι ερευνητές, η διάλυση των ατόμων άνθρακα στο bulk υλικό του νικελίου επέτρεψε τη λειτουργία του ως mediating carbon sink (ενδιάμεση δεξαμενή άνθρακα) και έτσι περιόρισε και εξομάλυνε τις μεταβολές στην επιταξιακή ανάπτυξη, επιτρέποντας εν μέρει και τη μείωση της θερμοκρασίας.



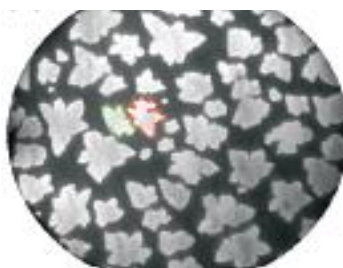
Εικόνα 5.2.6: Φάσμα Raman για τις δύο τεχνικές CVD, με Cu στους 1.000 °C και Ni στους 600 °C (Robert S. Weatherup, Bruno Dlubak, Stephan Hofmann, Kinetic control of catalytic CVD for high-quality graphene at low temperatures, 2012)

Όπως διαφαίνεται από τις παραπάνω πειραματικές περιπτώσεις, η παρουσία του υδρογόνου στο μείγμα των αέριων αντιδρώντων είναι σχεδόν αναπόφευκτη. Αν και έχουν γίνει προσπάθειες αποκωδικοποίησής της, η δράση του δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή και σε ορισμένες εργασίες υποστηρίζεται ότι πέρα από την προφανή θετική της επιρροή περιλαμβάνει και αρνητικές επιπτώσεις. Ο Vlassiouk και πάλι υπήρξε επικεφαλής ομάδας που μελέτησε τη λειτουργία του υδρογόνου στο μηχανισμό της ανάπτυξης και σύμφωνα με τα ευρήματά της το υδρογόνο διαδραματίζει διπλό ρόλο στη διαμόρφωση της γραφενικής δομής. Αρχικά υποβοηθάει τη διασύνδεση του άνθρακα με την επιφάνεια του υποστρώματος ενεργοποιώντας έτσι τη δημιουργία του γραφένιου αλλά και έπειτα λειτουργεί ως μέσο εγχάραξης που ελέγχει το μέγεθος και τη μορφή των νεοσυσταθέντων γραφενικών τομέων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι χωρίς επαρκή συγκέντρωση υδρογόνου το γραφένιο παρουσιάζεται ημιτελές, ενώ το γραφενικό προϊόν που παραλαμβάνεται μετά τη διεργασία CVD παρουσία H_2 εμφανίζει τέλειους εξαγωνικούς τομείς.



Εικόνες 5.2.7, 5.2.8: Απεικονίσεις των παραγόμενων γραφενικών τομέων μέσω CVD χαμηλής και υψηλής συγκέντρωσης H_2 αντίστοιχα (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021%2Fnn201978y>)

Στοχεύοντας στην κατανόηση του μηχανισμού ανάπτυξης της δισδιάστατης γραφενικής δομής σε υπόστρωμα χαλκού μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών, η ομάδα του Nie περιέργως επέλεξε να χρησιμοποιήσει στοιχειακό άνθρακα και όχι μεθάνιο ή άλλο αέριο υδρογονάνθρακα όπως συνηθίζεται. Αναλυτικά, το προπαρασκευαστικό στάδιο της πειραματικής τεχνικής που ανέπτυξαν αφορά την προετοιμασία των δοκιμίων Cu (1 1 1) μέσω διαδικασίας annealing 12 ωρών σε σωληνωτό κλίβανο θερμοκρασίας 900 °C με μείγμα Ar-H₂ ατμοσφαιρικής πίεσης. Η εναπόθεση διεξάγεται με άτομα άνθρακα που ελευθερώνονται από τη θέρμανση γραφιτικής ράβδου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων. Το κεντρικό στάδιο της μεθόδου περιλαμβάνει διαδοχικές διεργασίες sputtering (βομβαρδισμός στερεάς επιφάνειας με σωματίδια υψηλής ενέργειας για την αποκόλληση ατόμων από αυτή) σε οξυγόνο και annealing εναλλάξ ενώ το παραγόμενο γραφενικό προϊόν εξετάστηκε μέσω της τεχνικής LEEM.



Εικόνα 5.2.9: Απεικόνιση LEEM των γραφενικών τομέων που αναπτύχθηκαν από την ομάδα του Nie στους 900 °C [Shu Nie, Joseph M. Wofford, Norman C. Bartelt, Oscar D. Dubon, Kevin F. McCarty, Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111), 2011]

Ολοκληρώνοντας την περιγραφή της επιταξιακής ανάπτυξης κρίνεται σκόπιμη η απλή αναφορά σε μία μέθοδο συγγενική με την CVD αλλά και τη θερμική αποσύνθεση καρβιδίων, την TPG (Temperature Programmed Growth-Ανάπτυξη Ελεγχόμενης Θερμοκρασίας), κατά την οποία πρώτα αφομοιώνεται η ουσία με άνθρακα από τη μεταλλική επιφάνεια σε συνήθεις θερμοκρασιακές συνθήκες και μετά με προσφορά θερμότητας στο δοκίμιο ενεργοποιείται η διαδικασία του σχηματισμού του γραφένιου. Η διαφορά της από τη χημική εναπόθεση ατμών έγκειται στο ότι η ενσωμάτωση των ενώσεων άνθρακα στο υπόστρωμα διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ στη CVD η προσθήκη τους πραγματοποιείται όταν το υπόστρωμα βρίσκεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Και η τεχνική αυτή απαιτεί περιβάλλον UHV για αποφυγή διαφόρων προσμίξεων, ενώ και το μεταλλικό δείγμα πρέπει να καθαριστεί ενδελεχώς πριν τη θερμική κατεργασία. Το υπόστρωμα στη συνέχεια αλληλεπιδρά σε θερμοκρασία δωματίου με υδρογονάνθρακα όπου λαμβάνει χώρα η απορρόφησή του. Η αύξηση της θερμοκρασίας που ακολουθεί οδηγεί αρχικά στην αφυδρογόνωση των ροφημένων μορίων και έπειτα στην αναδιοργάνωση των ατόμων άνθρακα που έχουν παραμείνει στην επιφάνεια ώστε τελικά με επαρκή θερμότητα να διαμορφωθεί το γνώριμο εξαγωνικό πλέγμα του γραφένιου όπως περίπου συμβαίνει και στη θερμική αποσύνθεση καρβιδίων.

Παραπομπές 5^{ου} Κεφαλαίου

- H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, ***Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment***, 2014
- I. Forbeaux, J.M. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, J.M. Debever, ***Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces***, 2010
- Walt A. de Heer, Claire Berger, Xiaosong Wu, Phillip N. First, Edward H. Conrad, Xuebin Li, Tianbo Li, Michael Sprinkle, Joanna Hass, Marcin L. Sadowski, Marek Potemski, Gerard Martinez, ***Epitaxial graphene***, 2007
- R. Yakimova, T. Iakimov, G.R. Yazdi, C. Bouhafs, J. Eriksson, A. Zakharov, A. Boosalis, M. Schubert, V. Darakchieva, ***Morphological and electronic properties of epitaxial graphene on SiC***, 2014
- Hiroki Hibino, Hiroyuki Kageshima, Masao Nagase, ***Graphene Growth on Silicon Carbide***, 2010
- Xin Hao, Yuanfu Chen, Zegao Wang, Jingbo Liu, Fei Qi, ***Morphology and structure of epitaxial graphene grown on 6H-SiC (0001) substrates by modified argon-assisted epitaxial method***, 2013
- R. Yakimova, C. Virojanadara, D. Gogova, M. Syväjärvi, D. Siche, K. Larsson, L. I. Johansson, ***Analysis of the formation conditions for large area epitaxial graphene on SiC substrates***, 2010
- X.Z. Yu, C.G. Hwang, C.M. Jozwiak, A. Kohl, A.K. Schmid, A. Lanzara, ***New synthesis method for the growth of epitaxial graphene***, 2010
- Yijun Xu, Xuemei Wu, Chao Ye, Yanhong Deng, Tian Chen, Shuibing Ge, ***Growth of few-layer graphene on SiC at low temperature with the fluorocarbon plasma pre-etching***, 2012
- Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, ***Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals***, 2013
- Junjun Tian, Baoshan Hu, Zidong Wei, Yan Jin, Zhengtang Luo, Meirong Xia, Qingjiang Pan, Yunling Liud, ***Surface structure deduced differences of copper foil and film for graphene CVD growth***, 2014
- Shonali Dhingra, Jen-Feng Hsu, Ivan Vlasiouk, Brian D'Urso, ***Chemical vapor deposition of graphene on large-domain ultra-flat copper***, 2013
- Ivan Vlasiouk, Pasquale Fulvio, Harry Meyer, Nick Lavrik, Sheng Dai, Panos Datskos, Sergei Smirnov, ***Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene***, 2012
- Pierre Trinsoutrot, Caroline Rabot, Hugues Vergnes, Alexandru Delamoreanu, Aziz Zenasni, Brigitte Caussat, ***High quality graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil***, 2013
- Robert S. Weatherup, Bruno Dlubak, Stephan Hofmann, ***Kinetic control of catalytic CVD for high-quality graphene at low temperatures***, 2012
- Ivan Vlasiouk, Murari Regmi, Pasquale Fulvio, Sheng Dai, Panos Datskos, Gyula Eres, Sergei Smirnov, ***Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene***, 2011
- Shu Nie, Joseph M. Wofford, Norman C. Bartelt, Oscar D. Dubon, Kevin F. McCarty, ***Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111)***, 2011

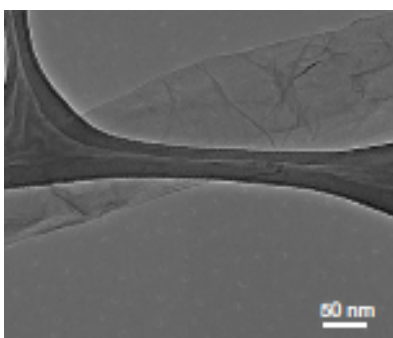
6. Τομή νανοσωλήνων άνθρακα

Έπειτα από την επισκόπηση των μεθόδων παραγωγής μορφών γραφένιου ακολουθεί η περιγραφή των συνθετικών οδών μίας πιο ειδικής γραφενικής διαμόρφωσης που παρουσιάζει ξεχωριστό ερευνητικό ενδιαφέρον, των νανολωρίδων γραφένιου. Η διάταξη και η φύση τους έχουν ήδη σημειωθεί στο εισαγωγικό κεφάλαιο όπως και οι ιδιαίτερες μαγνητικές τους ιδιότητες. Το παρακάτω κεφάλαιο πραγματεύεται τη σύνθεσή τους μέσω της διάρρηξης του πλέγματος νανοσωλήνων άνθρακα, η οποία προσομοιάζει σε κάποιο βαθμό με την αποφλοίωση του γραφενικού οξειδίου καθώς διεξάγεται ως επί το πλείστον σε περιβάλλον διαλύματος, οδηγεί αρχικά σε οξειδωμένη γραφενική δομή και κατά συνέπεια περιλαμβάνει στις περισσότερες περιπτώσεις στάδιο αναγωγής.

6.1 Συνήθης πειραματική πορεία

Στην πιο καθιερωμένη εκδοχή αυτής της μεθόδου χρησιμοποιούνται MWCNTs ως πρωταρχική ύλη οι οποίοι αποτελούνται από πολλαπλά στενά φύλλα γραφένιου στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο και τυλιγμένα έτσι ώστε να σχηματίζουν μία διάταξη ομόκεντρων γραφενικών σωλήνων. Εξαιτίας λοιπόν των πολλαπλών στρωμάτων οι νανοσωλήνες αυτοί μοιάζουν ιδανικοί για τη σύνθεση μεγάλης ποσότητας γραφενικού υλικού. Παρακάτω παρουσιάζεται μία γενική περιγραφή της τεχνικής και ξεκινά με τη διασπορά των MWCNTs σε υδατικά διαλύματα ισχυρών οξειδωτικών μέσων που εισάγουν τις οξυγονούχες ομάδες στο πλέγμα τους, απομακρύνοντας το ένα δομικό στρώμα από το άλλο και προκαλώντας συγχρόνως τη διάσπαση των κατά μήκος δεσμών τους. Η χημική αυτή κατεργασία καταλήγει στο ξετύλιγμα των σωλήνων και την τελική διαμόρφωση των γραφενικών νανολωρίδων. Η χρήση ειδικής επεξεργασίας για την αποτροπή της έντονης τάσης συσσωμάτωσης του γραφένιου είναι και πάλι απαραίτητη. Η τελική παραλαβή του οξειδωμένου προϊόντος γίνεται συνήθως μέσω διήθησης για την αφαίρεση των εναπομενόντων νανοσωλήνων που δε συμμετείχαν στη χημική δράση και των εκτεταμένων συσσωματωμάτων που έχουν δημιουργηθεί και έπειτα ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό. Η επόμενη πειραματική φάση αφορά την αναγωγή των σχηματιζόμενων οξειδωμένων GNRs και διεξάγεται μέσω χημικής διαδικασίας με αναγωγικές ουσίες όπως παράγωγα υδραζίνης που απομακρύνουν τις περισσότερες ομάδες οξυγόνου από τη δομή τους. Από την ανάλυση της πορείας αυτής διαφαίνεται η έντονη ομοιότητα μεταξύ της διαδικασίας της οξείδωσης των νανοσωλήνων άνθρακα και των γραφενικών κρυστάλλων που προκύπτει από τη στενή συγγενική σχέση των δύο αυτών δομικών πλεγμάτων. Εξάλλου όπως τονίστηκε και στο δεύτερο κεφάλαιο ολόκληρο το φάσμα των πειραματικών διεργασιών των νανοσωλήνων αποτέλεσαν τη βάση για τις αντίστοιχες των γραφενικών μορφών ενώ χημικές ενώσεις με καταγεγραμμένη επίδραση στη δομή των νανοσωλήνων υπήρξαν η αφετηρία για ανάλογες κατεργασίες του γραφένιου.

Μία από τις πρώτες απόπειρες της τυπικής αυτής διαδικασίας αναπτύχθηκε από τον Kosynkin και τους συνεργάτες του. Η πειραματική μέθοδος που εφάρμοσαν περιλαμβάνει περιληπτικά αρχικά τη διασπορά των MWCNTs σε πυκνό θειικό οξύ για 1-12 ώρες και τη μετέπειτα κατεργασία του παραγόμενου διαλύματος με υπερμαγγανικό κάλιο που ακολουθείται από μονόωρη ανάμειξη και θέρμανση στους 55-70 °C. Μετά την πλήρη αντίδραση του KMnO_4 προστίθεται πάγος μικρής περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο του οξυγόνου και ύστερα και από τη διήθηση μέσω της μεμβράνης PTFE $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ (PolyTetraFluoroEthylene-ΠολυΤετραΦθοροΑιθυλένιο) και την έκπλυση με νερό και αιθανόλη παραλαμβάνεται το γραφενικό υλικό. Οι ερευνητές στην εργασία τους αναφέρουν και τη διεξαγωγή του ίδιου πειράματος με σταδιακή προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου σε 5 δόσεις και την απομάκρυνση μέρους του σχηματιζόμενου προϊόντος σε κάθε βήμα τη στιγμή της κατανάλωσης του KMnO_4 για μελέτη του βαθμού οξειδωσης. Η αναγωγή των οξειδωμένων γραφενικών νανολωρίδων πραγματοποιείται μέσω χημικής κατεργασίας με υδραζίνη και πυκνό υδροξείδιο του αμμωνίου NH_4OH . Η αποδοτικότητα της εν λόγω τεχνικής όσον αφορά την ποσοτική μετατροπή των νανοσωλήνων σε νανολωρίδες αγγίζει το 100%.

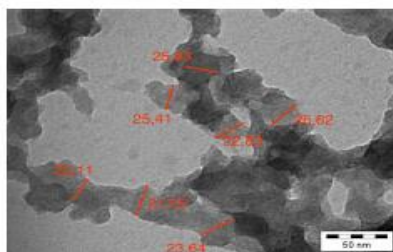


Εικόνα 6.1.1: Απεικόνιση TEM ανηγμένης νανολωρίδας γραφένιου που παρασκεύασε η ομάδα του Kosynkin (Dmitry V. Kosynkin, Amanda L. Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R. Lomeda, Ayrat Dimiev, B. Katherine Price, James M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, 2009)

6.2 Διαφορετικές προσεγγίσεις

Εκτός από τη γενική διεργασία που αναλύθηκε προηγουμένως έχουν αναπτυχθεί και διάφορες άλλες πειραματικές τεχνικές εκτύλιξης του πλέγματος των νανοσωλήνων άνθρακα προς διαμόρφωση γραφενικού υλικού. Καταρχήν, οι MWCNTs αποτελούν όπως σημειώθηκε προηγουμένως μία ιδιαίτερα κατάλληλη πρωταρχική ύλη αλλά όχι και τη μοναδική. Απόπειρες παραγωγής γραφενικών νανολωρίδων περιλαμβάνουν τη χρήση ακόμα και SWCNTs (Single-Walled Carbon NanoTubes-ΝανοΣωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος) σε μία παρεμφερή χημική κατεργασία. Πιο συγκεκριμένα η ομάδα του Cataldo αναφέρει τη διασπορά των αρχικών νανοσωλήνων, με κατανομή διαμέτρων από

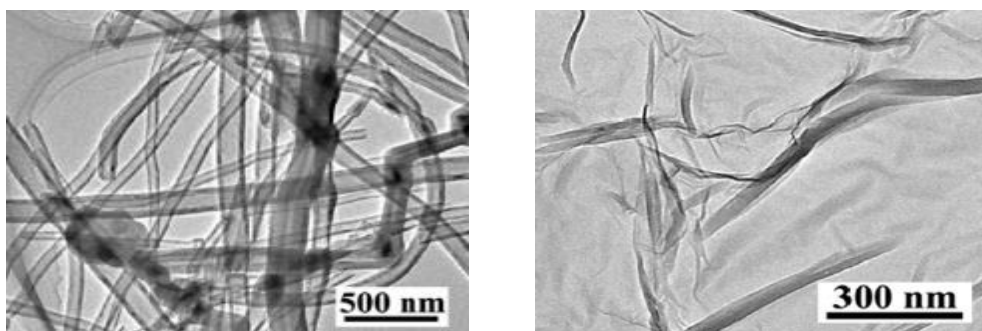
1,2 έως 1,6 nm, σε 200 ml διαλύματος πυκνού νιτρικού και θεικού οξέος ογκομετρικής αναλογίας 1:3, όπου πραγματοποιείται η οξείδωση και η διάρρηξη της δομής του πρωταρχικού υλικού. Ακολούθως διεξάγεται βωρη διεργασία sonication (50 W) σε θερμοκρασία 50 °C για αποφυγή της συσσωμάτωσης. Έπειτα από έκπλυση με αποσταγμένο νερό προς προσαρμογή του pH σε ουδέτερη τιμή πραγματοποιείται ξήρανση σε κλίβανο στους 100 °C για την παραλαβή του τελικού γραφενικού προϊόντος. Οι ερευνητές παρέλειψαν το στάδιο της αναγωγής και επομένως οι παραγόμενες νανολωρίδες εμφανίζονται οξειδωμένες.



Εικόνα 6.2.1: Απεικόνιση TEM του γραφενικού προϊόντος που προετοίμασε η ομάδα του Cataldo (Franco Cataldo, Giuseppe Compagnini, Giacomo Patane, Ornella Ursini, Giancarlo Angelini, Primož Rebernik Ribic, Giorgio Margaritondo, Antonio Cricenti, Giuseppe Palleschi, Federica Valentini, Graphene nanoribbons produced by the oxidative unzipping of single-wall carbon nanotubes, 2010)

Μία ιδιόμορφη διαμόρφωση νανοσωλήνων άνθρακα που έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανολωρίδων γραφένιου είναι τα λεγόμενα CSCNTs (Cup-Stacked Carbon NanoTubes-Νανοσωλήνες Άνθρακα Στοιβαγμένων Κυπέλλων). Στη μέθοδο αυτή που εφάρμοσε η ομάδα του Liu απαραίτητη είναι η θερμική επεξεργασία στους 520 °C προκειμένου να απομακρυνθεί η επίστρωση άμορφου άνθρακα που καλύπτει τη δομή των νανοσωλήνων. 50 g τέτοιων CSCNTs διαλύονται σε 100 ml πυκνού θεικού οξέος που περιέχει 250 g υπερμαγγανικού καλίου και το σχηματιζόμενο διάλυμα αναμειγνύεται για 10-120 λεπτά σε λουτρό ελαίου θερμοκρασίας από 50 έως 90 °C. Ύστερα και από την προσθήκη 200 ml παγωμένου νερού με 30% H₂O₂ ακολουθεί η διήθηση υπό κενό με μεμβράνη PTFE, η έκπλυση και η εκ νέου διάλυση του γραφενικού προϊόντος σε απιονισμένο νερό με τη βοήθεια κατεργασίας sonication. Για αποτελεσματική απομάκρυνση των εναπομενοντων νανοσωλήνων που δεν έχουν αντιδράσει διεξάγεται φυγοκέντριση διάρκειας μίας ώρας. Η ομάδα αυτή αναφέρει και τη συγκριτική μελέτη μεταξύ της επίδρασης δύο διαφορετικών χημικών αναγωγικών οδών: την επεξεργασία μέσω υδροϊωδικού οξέος HI στους 95 °C για 10 λεπτά και την κατεργασία μέσω υδραζίνης και υδροξειδίου του αμμωνίου στην ίδια θερμοκρασία για 24 ώρες. Τα τελικά ανηγμένα οξειδωμένα προϊόντα παραλαμβάνονται και στις δύο περιπτώσεις μετά από διήθηση και έκπλυση με απιονισμένο νερό. Τα αποτελέσματα της εργασίας υποδεικνύουν ότι η πρώτη πορεία παρουσιάζεται πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των

οξυγονούχων ομάδων από τη γραφενική δομή. Αξιοσημείωτες είναι οι εκτεταμένες διαστάσεις του παραγόμενου γραφένιου το οποίο απαρτίζεται ουσιαστικά από γραφενικά φύλλα και όχι από στενές νανολωρίδες. Τα ευρήματα της έρευνας ενίσχυσαν και την προσπάθεια καθορισμού του πλέγματος των αρχικών CSCNTs που θεωρείται εν μέρει ασαφής.



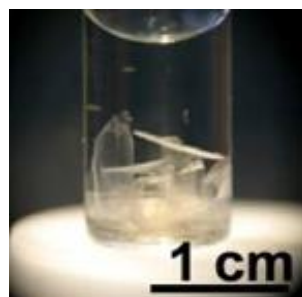
Εικόνες 6.2.2, 6.2.3: Απεικονίσεις TEM των αρχικών CSCNTs και του παραγόμενου γραφενικού φύλλου (Qingfeng Liu, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima, Graphene unrolled from 'cup-stacked' carbon nanotubes, 2012)

Μία άλλη εναλλακτική τεχνική οξείδωσης και εκτύλιξης MWCNTs αφορά την εφαρμογή τροποποιημένης μεθόδου Hummers σε δύο στάδια με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου γραφένιου. Οι ερευνητές με επικεφαλή τον Chang προχώρησαν στην προετοιμασία GNRs και με τη συμβατική τεχνική προκειμένου να συγκρίνουν τα προϊόντα των δύο συνθετικών οδών. Στη συγκεκριμένη εργασία δεν υλοποιήθηκε στάδιο αναγωγής και οι γραφενικές μορφές εμφανίζονται οξειδωμένες. Η συνήθης πειραματική πορεία που βασίζεται στη Hummers περιλαμβάνει τη διάλυση 0,2 g νανοσωλήνων και 0,2 g NaNO_3 σε 20 ml πυκνού θειικού οξέος και την ανάμειξή τους για 1-12 ώρες. Έπειτα ακολουθεί η σταδιακή προσθήκη KMnO_4 και η επιπλέον μονόωρη ανάμειξη σε συνήθεις θερμοκρασιακές συνθήκες. Το διάλυμα μετά θερμαίνεται στους 70 °C για χρονικό διάστημα 1-8 ωρών μέσω διεργασίας sonication για βελτίωση της διασποράς. Μόλις ολοκληρώνεται η κατανάλωση του υπερμαγγανικού καλίου πραγματοποιείται θέρμανση στους 100 °C και μετά τοποθέτηση σε λουτρό πάγου. Ύστερα και από την προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού περιεκτικότητας 30% σε H_2O_2 διεξάγεται διπλή διήθηση σε μεμβράνες PTFE διαμέτρου 0,4 και 0,2 μm , έκπλυση με απιονισμένο νερό και διαδικασία ολονύχτιας ξήρανσης σε κλίβανο θερμοκρασίας 80 °C. Τρία διαφορετικά γραφενικά προϊόντα συντέθηκαν σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία ανάλογα με την περιεκτικότητα του KMnO_4 που χρησιμοποιήθηκε, 500, 1.000 και 2.000 wt.% αντίστοιχα. Η νέα εκδοχή δύο σταδίων αφορά την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου σε δύο φάσεις με αρχική περιεκτικότητα 500 και έπειτα 1.000 wt.% και η τροποποίηση αυτή ήταν που οδήγησε στην παραγωγή οξειδωμένων νανολωρίδων γραφένιου αυξημένης κρυσταλλικότητας με λιγότερες ατέλειες δομής.

Sample	I_D/I_G
MWCNTs	0.81
GONR500	1.15
GONR1000	1.26
GONR2000	1.04
GONR500-1000	0.92

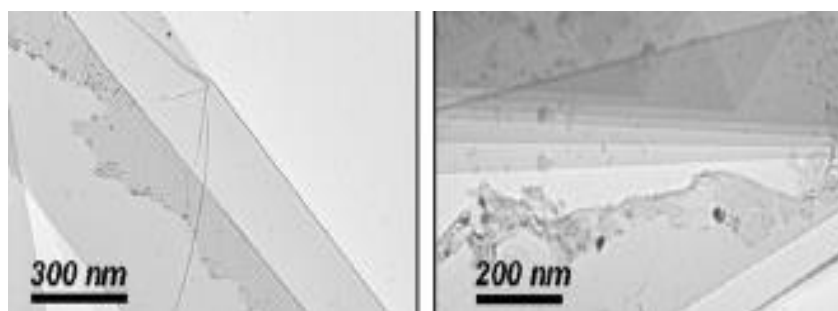
Πίνακας 6.2.1: Αναλύσεις φάσματος XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy-Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίνων X) για τους αρχικούς νανοσωλήνες και τα διάφορα γραφενικά προϊόντα που προετοίμασε η ομάδα του Chang (Chih-I Chang, Kuo-Hsin Chang, Hsiao-Hsuan Shen, Chi-Chang Hu, *A unique two-step Hummers method for fabricating low-defect graphene oxide nanoribbons through exfoliating multiwalled carbon nanotubes*, 2014)

Άκρως ενδιαφέρουσα συνθετική μέθοδος με εισηγητές την Janowska και τους συνεργάτες της πραγματεύεται τη διάρρηξη της δομής διαφόρων τύπων νανοσωλήνων άνθρακα μέσω μικροκυματικής ακτινοβολίας που καταλύεται από την παρουσία νανοσωματιδίων παλλαδίου. Τα νανοσωματίδια αυτά λειτουργούν ως κοπτικοί μηχανισμοί σε ατομικό επίπεδο διασπώντας τους δεσμούς ανάμεσα στη δομική διαμόρφωση των νανοσωλήνων και σε συνδυασμό με τη θερμότητα που προσφέρεται από τα μικροκύματα προκύπτει η οξειδωμένη γραφενική μορφή. Ως πρωταρχική ύλη χρησιμοποιούνται SWCNTs, MWCNTs αλλά και DWCNTs (Double-Walled Carbon NanoTubes-Νανοσωλήνες Άνθρακα Διπλού Τοιχώματος) στο πλέγμα των οποίων ενσωματώνονται τα σωματίδια Pd (10% περιεκτικότητα). Μετά τη διάλυσή τους σε νερό ακολουθεί η κατεργασία σε διάταξη μικροκυματικής ακτινοβολίας (300 W) σε θερμοκρασία 200 °C για 60-120 λεπτά. Ο διαχωρισμός των σχηματιζόμενων γραφενικών προϊόντων από το υπόλοιπο διάλυμα που περιέχει υπολείμματα καταλύτη και ποσοστό νανοσωλήνων που δεν αντέδρασαν πραγματοποιείται με διήθηση. Η αποδοτικότητα της τεχνικής φτάνει και ως 8 wt.%, ενώ η ερευνητική ομάδα προχώρησε και στη μερική αναγωγή του γραφενικού υλικού με NaBH_4 σε θερμοκρασία 80 C, αφού το ξήρανε και το διέλυσε σε νερό και τολουόλιο. Σημαντικό πλεονέκτημα της εν λόγω πειραματικής διαδικασίας είναι η αποφυγή ισχυρών οξειδωτικών ουσιών.



Εικόνα 6.2.4: Φωτογραφία του ανηγμένου γραφενικού υλικού που προετοίμασε η ομάδα της Janowska (Izabela Janowska, Ovidiu Ersen, Timo Jacob, Philippe Vennegues, Dominique Begin, Marc-Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu, *Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation*, 2009)

Η αναγωγή των οξειδωμένων GNRs που παράγονται από τους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί επαρκώς και μέσω θερμικής επεξεργασίας, όπως έδειξε η ομάδα του Dhakate στην εργασία της. Η πειραματική αυτή πορεία ξεκινά με τη χημική κατεργασία MWCNTs σε διάλυμα πυκνού θεικού και νιτρικού οξέος αναλογίας 3:1 διάρκειας 10 έως 12 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου και τη μετέπειτα μαγνητική ανάμειξη του διαλύματος. Μετά την προσθήκη ποσότητας απιονισμένου νερού διεξάγεται έκπλυση και διήθηση έως ότου το pH να φτάσει ουδέτερες τιμές οι οποίες ακολουθούνται από την ξήρανση υπό κενό για 10-15 ώρες σε θερμοκρασία 40 °C. Η θερμική κατεργασία υλοποιείται υπό αδρανές περιβάλλον σε δύο θερμοκρασίες, 1.000 και 2.500 °C, για συγκριτική διερεύνηση. Η διάλυση του προϊόντος σε DMF (DiMethylFormamide-ΔιΜεθυλοΦορμαμίδιο) και η διεργασία sonication είναι απαραίτητη για την ομοιόμορφη διασπορά του. Οι γραφενικές νανολωρίδες εμφανίζονται ως επί το πλείστον πολυστρωματικές αλλά με ίδιο ποσοστό ατελειών που παρουσιάζει και το αρχικό υλικό των νανοσωλήνων για τους 1.000 °C, ενώ η επεξεργασία στους 2.500 °C αφαιρεί πολλές ατέλειες τέτοιου είδους και οδηγεί σε προϊόν υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας με υπολογισμένη απόδοση περίπου 70%.



Εικόνες 6.2.5, 6.2.6: Απεικονίσεις TEM των παραγόμενων γραφενικών νανολωρίδων από την ομάδα του Dhakate (S.R. Dhakate, N. Chauhan, S. Sharma, R.B. Mathur, The production of multi-layer graphene nanoribbons from thermally reduced unzipped multi-walled carbon nanotubes, 2011)

Παραπομπές 6^{ου} Κεφαλαίου

- Dmitry V. Kosynkin, Amanda L. Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R. Lomeda, Ayrat Dimiev, B. Katherine Price, James M. Tour, ***Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons***, 2009
- Franco Cataldo, Giuseppe Compagnini, Giacomo Patane, Ornella Ursini, Giancarlo Angelini, Primoz Rebernik Ribic, Giorgio Margaritondo, Antonio Cricenti, Giuseppe Palleschi, Federica Valentini, ***Graphene nanoribbons produced by the oxidative unzipping of single-wall carbon nanotubes***, 2010
- Qingfeng Liu, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima, ***Graphene unrolled from 'cup-stacked' carbon nanotubes***, 2012
- Chih-I Chang, Kuo-Hsin Chang, Hsiao-Hsuan Shen, Chi-Chang Hu, ***A unique two-step Hummers method for fabricating low-defect graphene oxide nanoribbons through exfoliating multiwalled carbon nanotubes***, 2014
- Izabela Janowska, Ovidiu Ersen, Timo Jacob, Philippe Vennegues, Dominique Begin, Marc-Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu, ***Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation***, 2009
- S.R. Dhakate, N. Chauhan, S. Sharma, R.B. Mathur, ***The production of multi-layer graphene nanoribbons from thermally reduced unzipped multi-walled carbon nanotubes***, 2011

7. Σύνθεση σε μοριακό επίπεδο

Όπως σημειώνεται και στο δεύτερο κεφάλαιο, ο σχηματισμός της γραφενικής δομής από τη σύζευξη πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων είναι μία καινοφανής μέθοδος και δεν έχει ακόμα να επιδείξει ποικιλία πειραματικών εργασιών. Εντούτοις ενδέχεται να αποδειχθεί αρκετά χρήσιμη στην περαιτέρω διερεύνηση της φύσης και των ιδιοτήτων του ιδιαίτερου αυτού διαστάτου κρυστάλλου σε μικροσκοπική κλίμακα. Η τεχνική αυτή, που μπορεί να προσεγγιστεί από τη συναρμολόγηση μοριακών... Lego, οδηγεί σε GNRs εξαιρετικής ατομικής ακρίβειας μέσω απλών χημικών διαδικασιών όπως ο πολυμερισμός και η αφυδρογόνωση σε περιβάλλον διαλύματος. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες από τις απόπειρες σύνθεσης γραφενικών νανολωρίδων μέσω αυτής της παραγωγικής οδού που αποτελεί την πλέον χαρακτηριστική bottom-up συνθετική μεθοδολογία.

7.1 Πειραματικές διεργασίες

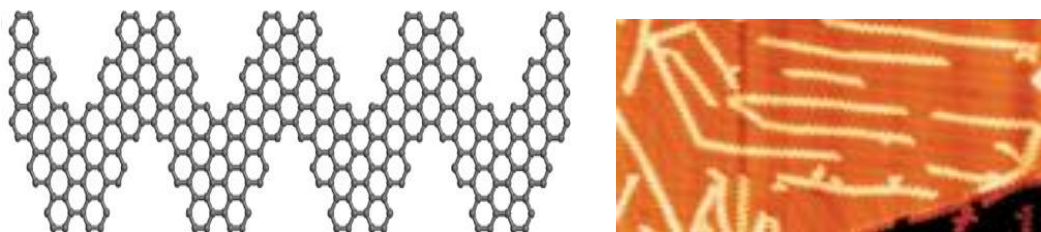
Μία διαδεδομένη πειραματική έρευνα που πραγματεύεται την παρασκευή γραφενικών νανολωρίδων μέσω πολυμερισμού και αφυδρογόνωσης ανήκει στην ομάδα του Cai. Όπως επισημαίνεται και στην εισαγωγή της εν λόγω εργασίας, μοριακοί εκκινητές που βρίσκονται ακινητοποιημένοι πάνω σε ειδικό υπόστρωμα πολυμερίζονται σχηματίζοντας γραμμικά polyphenylenes (πολυφαινυλένια) τα οποία έπειτα από διεργασία κυκλοαφυδρογόνωσης διαμορφώνονται στο εκτεταμένο εξαγωνικό σύμπλεγμα. Ως πρωταρχικά στοιχεία χρησιμοποιούνται τα μονομερή 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl $C_{28}H_{16}Br_2$ (10,10'-διβρωμο-9,9'-δισανθρακένιο) και η θερμική τους κατεργασία πάνω σε επιφάνεια χρυσού προκαλεί την αποδέσμευση του αλογόνου από το πλέγμα τους και τα μετασχηματίζει σε ριζικές δομικές μονάδες που συνενώνονται προς δημιουργία γραμμικής πολυμερικής διάταξης μέσω αντιδράσεων προσθήκης ριζών. Η περαιτέρω προσφορά θερμότητας καταλήγει στην απομάκρυνση και των ενδιάμεσων ατόμων υδρογόνου και στην τελική πλέον ολοκλήρωση της γραφενικής μορφής. Το υπόστρωμα Au (1 1 1) υποβάλλεται αρχικά σε επεξεργασία καθαρισμού μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων βομβαρδισμού με ιόντα αργού και annealing σε θερμοκρασία 470 °C. Κατά τη διάρκεια της εξάχνωσης των εκκινητών που διεξάγεται σε διάταξη UHV η μεγάλη απόσταση του sixfold evaporator (εξατμιστήρας έξι βαθμίδων) από το πλακίδιο Au οδηγεί στην περιορισμένη εναπόθεση, αφού μόνο ποσοστό 2% του εξαχνωμένου υλικού φτάνει να ενσωματωθεί εν τέλει στο φέρον στρώμα με ρυθμό περίπου ίσο με 0,1 nm ανά λεπτό. Η θερμοκρασία του δοκιμίου διατηρείται στους 200 °C για μεταφορά της απαραίτητης θερμότητας ώστε να ενεργοποιηθεί η αφαλογόνωση και ο μηχανισμός προσθήκης ριζών. Έπειτα ακολουθεί το δεύτερο στάδιο της θερμικής κατεργασίας στους 400 °C διάρκειας 10 λεπτών κατά το οποίο παρατηρείται η αφυδρογόνωση των νεοσυσταθέντων

πολυμερικών αλυσίδων και η τελική διαμόρφωση των γραφενικών νανολωρίδων με διάταξη armchair πλάτους $N=7$. Η ίδια πειραματική πορεία εφαρμόστηκε και από τον Bennett και τους συνεργάτες του, οι οποίοι αναφέρουν στην εργασία τους την παραγωγή του ίδιου τύπου γραφενικών νανολωρίδων.



Εικόνες 7.1.1, 7.1.2: Απεικόνιση STM των $N=7$ armchair GNRs από πολυμερισμό και κυκλοαφυδρογόνωση του 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl σε υπόστρωμα Au (1 1 1) και μεγέθυνση με επισήμανση μπλε χρώματος του δομικού πλέγματος (Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Mullen, Roman Fasel, Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, 2010)

Η ομάδα του Cai προέβη και στη χρήση άλλων εκκινητών προς διερεύνηση του ρόλου του εναρκτήριας δομής στη διαμόρφωση των σχηματιζόμενων GNRs η οποία φαίνεται να καθορίζει τη διάταξή τους. Τροποποιημένη εκδοχή της τεχνικής που περιγράφηκε παραπάνω δύναται να πραγματοποιηθεί και με 6,11-dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylene $C_{42}H_{26}Br_2$ (6,11-διβρωμο-τετραφαινυλο-τριφαινυνέλιο) ως αρχική δομική μονάδα που οδηγεί στη σύνθεση γραφενικών νανολωρίδων διαφορετικού δομικού πλαισίου, του επονομαζόμενου τύπου chevron (διάταξη διαδοχικών V), με εναλλασσόμενα πλάτη $N=6$ και $N=9$. Η μόνη προσαρμογή που έγινε στην πειραματική πορεία είναι η αύξηση της θερμοκρασίας και στα δύο στάδια της θερμικής κατεργασίας με 50 και 40 °C αντίστοιχα.

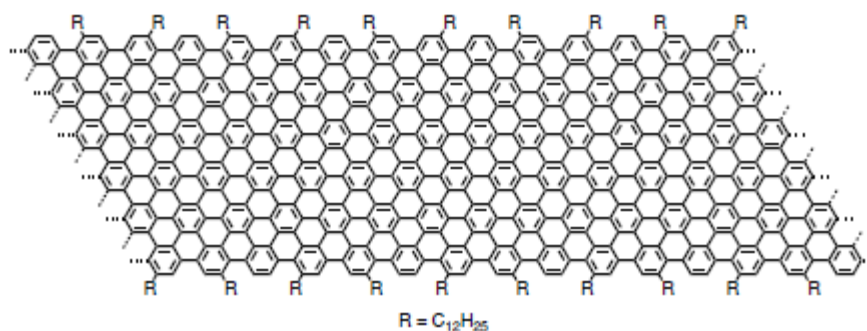


Εικόνες 7.1.3, 7.1.4: Σχηματική απεικόνιση της δομής GNRs τύπου chevron (http://ej.iop.org/images/0034-4885/75/6/062501/Full/rpp376208f03_online.jpg) και απεικόνιση STM των GNRs τύπου chevron σε υπόστρωμα Au (1 1 1) αντίστοιχα (Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Mullen, Roman Fasel, Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, 2010)

Οι συγκεκριμένοι ερευνητές πειραματίστηκαν και με το είδος του φέροντος πλακιδίου χρησιμοποιώντας λεπτά υμένα Au (1 1 1) που αναπτύχθηκαν

επιταξιακά σε mica (μαρμαρυγίες) αλλά και με Ag (1 1 1), πάνω στα οποίο σχηματίστηκαν διαδοχικά τόσο οι GNRs armchair πλάτους N=7 όσο και οι GNRs τύπου chevron με εναλλασσόμενα πλάτη N=6 και N=9. Αξιοσημείωτη είναι και η επιτυχής διεργασία της ταυτόχρονης τους διαμόρφωσης, η οποία έγινε δυνατή με την παράλληλη εναπόθεση και των δύο εκκινητών και τη μετέπειτα επιβολή των θερμοκρασιακών συνθηκών που αναφέρθηκαν παραπάνω. Όπως τονίζεται και στην εργασία, από την πειραματική αυτή διαδικασία είναι φανερή η εκλεκτικότητα που εμφανίζει ο μηχανισμός της χημικής δράσης ο οποίος αποτρέπει την ετεροατομική σύζευξη.

Μία άκρως επεξηγηματική και ενδεδειγμένη διατριβή του Narita περιέχει αναλυτική επισκόπηση των πειραματικών συνθετικών οδών πληθώρας τύπων γραφενικών νανολωρίδων, όπως armchair ή μερικώς zigzag, σύμφωνα με μηχανισμούς πολυμερικών αντιδράσεων για το σχηματισμό των πολυφαινυλενικών πλεγμάτων. Δύο από τους πιο σημαντικούς που εξετάστηκαν στη συγκεκριμένη διδακτορική εργασία ο λεγόμενος πολυμερισμός Yamamoto και ο πολυμερισμός τύπου Diels-Alder. Στα συμπεράσματά του μεταξύ άλλων ο ερευνητής αποφάνθηκε ότι η τεχνική που βασίζεται στο μηχανισμό Diels-Alder είναι και η πιο αποτελεσματική εκ των δύο όσον αφορά τη σύνθεση GNRs εκτεταμένου μήκους (> 100 nm), ενώ σημείωσε και τη δυσκολία παραγωγής γραφενικών νανολωρίδων με ολική διαμόρφωση zigzag μέσω αυτών των πειραματικών που διεξάγονται σε περιβάλλον διαλύματος λόγω της εγγενούς χημικής τους αστάθειας.



Εικόνα 7.1.5: Σχηματική αναπαράσταση της δομής της GNR armchair N=18 που προετοίμασε ο Narita (Akimitsu Narita, Bottom-up solution synthesis of structurally defined graphene nanoribbons, 2014)

Παραπομπές 7^{ου} Κεφαλαίου

- Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Mullen, Roman Fasel, ***Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons***, 2010

- http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB61012635_EN.htm

- Patrick B. Bennett, Zahra Pedramrazi, Ali Madani, Yen-Chia Chen, Dimas G. de Oteyza, Chen Chen, Felix R. Fischer, Michael F. Crommie, Jeffrey Bokor, ***Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors***, 2013

- <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.29542536.html>

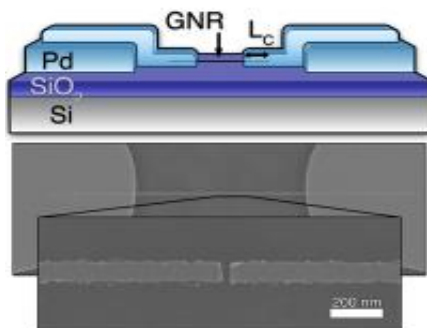
- Akimitsu Narita, ***Bottom-up solution synthesis of structurally defined graphene nanoribbons***, 2014

8. Εφαρμογές σε εργαστηριακή κλίμακα

Εν αναμονή ανάπτυξης συνθετικών οδών που θα οδηγήσουν στην επιθυμητή μαζική παραγωγή του γραφένιου, το συγκεκριμένο κεφάλαιο παραθέτει επιγραμματικά μερικές χαρακτηριστικές εφαρμογές που έχουν ήδη ολοκληρωθεί σε εργαστηριακές εγκαταστάσεις ανά τον κόσμο. Αυτές αφορούν κυρίως την κατασκευή καινοτόμων συσκευών και την παρασκευή νανοςύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες λόγω της παρουσίας του ιδιόμορφου γραφενικού κρυστάλλου. Σε αυτό το σημείο θεωρείται δόκιμη η αναφορά στις ενεργοποιημένες μορφές γραφένιου καθώς στην πλειοψηφία των περιπτώσεων προτιμούνται από την αμιγή δομή. Η ενεργοποίηση περιγράφεται από τη συνένωση δραστικών χημικών ομάδων ή νανოსωματιδίων με το γραφενικό πλέγμα και αποτελεί μία μεθοδολογία αντιμετώπισης των πρακτικών δυσκολιών που θέτει ο χειρισμός του δισδιάστατου υλικού. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι το GO που έχει αναφερθεί παραπάνω και που χρησιμοποιείται αρκετά συχνά ειδικά όταν απαιτείται επεξεργασία σε περιβάλλον διαλύματος.

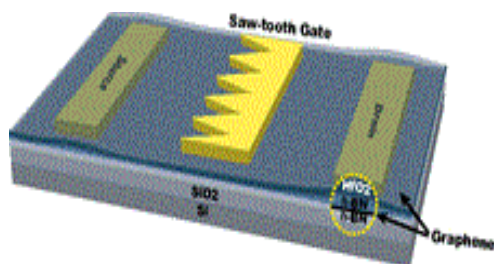
8.1 Ηλεκτρονικές εφαρμογές

Η ενσωμάτωση του γραφενικού υλικού σε ηλεκτρονικές συσκευές προς ενδεχόμενη ενίσχυση των επιδόσεων είναι ίσως ο πιο καίριος τομέας εφαρμογών. Με την ιδιαίτερα υψηλή του αγωγιμότητα, το μερικό ημιαγώγιμο χαρακτήρα του και τη λεπτή δομή του πληροί τις αρχικές προϋποθέσεις για να αντικαταστήσει πλήρως στο μέλλον το πυρίτιο. Ήδη ενεργοποιημένες γραφενικές μορφές έχουν χρησιμοποιηθεί σε κατασκευή transistors, των επονομαζόμενων FET (Field Effect Transistor-Κρυσταλλοτρίδος Επίδρασης Πεδίου). Μία τέτοια απόπειρα πραγματοποίησε η ομάδα με επικεφαλής τον Bennett που αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, εφαρμόζοντας τις γραφενικές νανολωρίδες που προετοίμασε με βάση bottom-up τεχνική σε συσκευή FET.



Εικόνα 8.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του FET που κατασκεύασε η ομάδα του Bennett (Patrick B. Bennett, Zahra Pedramrazi, Ali Madani, Yen-Chia Chen, Dimas G. de Oteyza, Chen Chen, Felix R. Fischer, Michael F. Crommie, Jeffrey Bokor, Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors, 2013)

Στην προσπάθεια όμως επιβολής του απαραίτητου ενεργειακού χάσματος στο γραφένιο για τη λειτουργία on/off η αγωγιμότητα επηρεάζεται αρνητικά και έτσι οι συσκευές αυτές δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερα ανταγωνιστικές ακόμα. Η ομάδα του Jang βέβαια προέβη στην κατασκευή ιδιόμορφου gating (λογική πύλη) μηχανισμού διάταξης saw-tooth (πριονωτή) που ενισχύει την on/off αναλογία μετάδοσης 100 φορές και δεν απαιτεί την παρουσία χάσματος στο γραφένιο.



Εικόνα 8.1.1: Σχηματική αναπαράσταση της ιδιόμορφης συσκευής της ομάδας του Jang (Min Seok Jang, Hyungjun Kim, Young-Woo Son, Harry A. Atwater, William A. Goddard III, Graphene field effect transistor without an energy gap, 2012)

Ο Liu και οι συνεργάτες του από την άλλη επαφίενται στην αρνητική διαφορική αντίσταση, ήτοι την πτώση της τάσης του κυκλώματος με αύξηση της έντασης του ρεύματος σε ειδικά διαμορφωμένες συνθήκες, που εκδηλώνεται στη γραφενική επιφάνεια και επιχειρούν να τη χρησιμοποιήσουν ως λογική πύλη αντί για το ενεργειακό χάσμα στοχεύοντας σε μία νέα και καινοτόμο γενιά transistors.

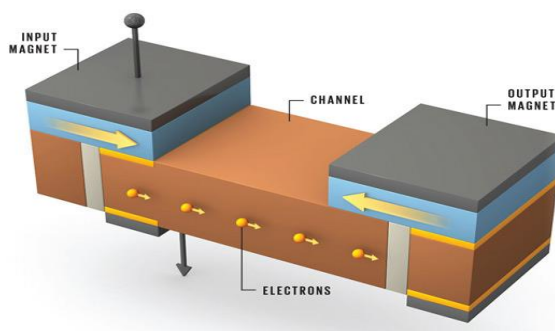
Η επιστημονική ομάδα της IBM επίσης, με επικεφαλή τον Φαίδων Αβούρη, κατάφερε πρώτη να κατασκευάσει ολοκληρωμένο κύκλωμα χρησιμοποιώντας γραφενικό υλικό. Η κύρια πειραματική δυσκολία σε αυτό το εγχείρημα συνίσταται στον έλεγχο της αλληλεπίδρασης του λεπτού γραφενικού πλέγματος με τα συμβατικά μεταλλικά υλικά.



Εικόνα 8.1.2: Ο Φαίδων Αβούρης (http://www.grreporter.info/en/sites/default/files/Phaedon_Avouris.jpg)

Αν και δεν έχει γίνει ακόμα πραγματικότητα, αξίζει να σημειωθεί η πιθανή χρήση του γραφένιου στην κατασκευή συσκευών spintronics (σπιντρονική)

μελλοντικά, καθώς σύμφωνα με την εργασία του Gao και των συνεργατών του η ολιγοστρωματική γραφενική δομή παρουσιάζει spin relaxation length (απόσταση που διανύει το σήμα spin ανεπηρέαστο) ακόμα και 5 μm σε θερμοκρασία δωματίου. Η ιδιότητα αυτή είναι εξαιρετικά χρήσιμη στα καινοφανή transistors των οποίων η λειτουργία στηρίζεται στη μετακίνηση ηλεκτρονίων λόγω μαγνητισμού του spin τους.



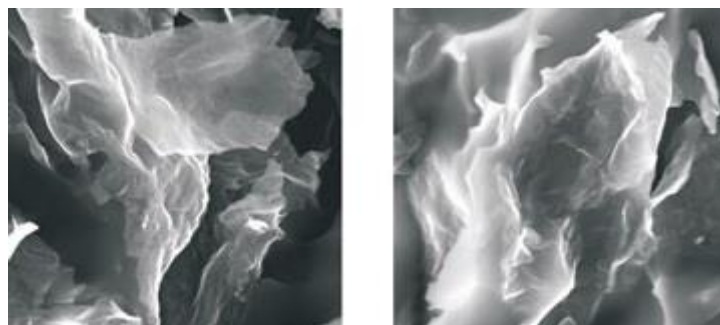
*Εικόνα 8.1.3: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής spintronics
(<http://spectrum.ieee.org/semiconductors/devices/graphene-goes-the-distance-in-spintronics>)*

8.2 Μηχανικές εφαρμογές

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει τη σύνθεση νέων νανοσύνθετων υλικών μέσω της ενσωμάτωσης του γραφενικού πλέγματος σε συμβατικές δομές με στόχο την περαιτέρω ενίσχυση των μηχανικών τους χαρακτηριστικών. Διάφορες γραφενικές μορφές ακόμα και χαμηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας είναι κατάλληλες για αυτού του είδους τις εφαρμογές, αφού η ποιότητα του υλικού δεν ενέχει κρίσιμο ρόλο όπως στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι περιορισμένη ποσότητα γραφένιου είναι συνήθως αρκετή για να μεταβάλει σε εκτεταμένο βαθμό τις ιδιότητες της νέας διαμόρφωσης. Ενδεικτικά αναφέρεται η πειραματική έρευνα του Das και των συνεργατών του οι οποίοι, έπειτα από την παρασκευή γραφενικών νανοπεταλίων και την ενεργοποίησή τους μέσω αμιδικών ομάδων, προχώρησαν στην αναβάθμιση του PMMA ($\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8$)_n (PolyMethyl MethAcrylate-πολυμεθακρυλικό μεθύλιο) και προσθέτοντας μόνο 0,6 wt.% γραφενικού κρυστάλλου επέφεραν 10% αύξηση στην αντοχή και 70% αύξηση στην ελαστικότητα.

Στην εργασία του Ramanathan και της ομάδας του εξετάζεται επίσης η επίδραση της ενσωμάτωσης του γραφενικού πλέγματος στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης η οποία για το PMMA επέδειξε διαφορά 30 °C ενώ στο PAN ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)_n (PolyAcryloNitrile-ΠολυΑκρυλοΝιτρίλιο) ήταν ακόμα μεγαλύτερη αγγίζοντας τους 40 °C. Η προσθήκη του ενεργοποιημένου γραφενικού υλικού στην πρώτη περίπτωση ήταν 0,05 wt.% ενώ στη δεύτερη έφτασε το 1 wt.%.

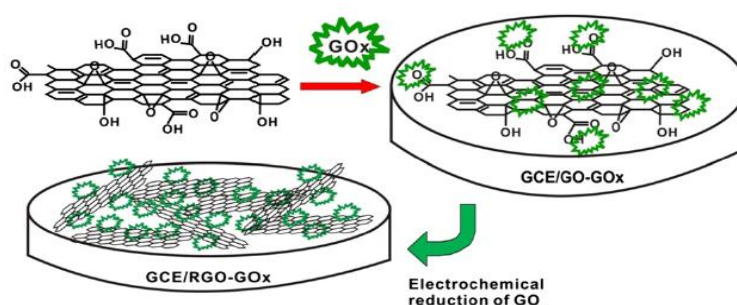
Αντίστοιχες μεταβολές παρατηρήθηκαν από τους ερευνητές και σε άλλες ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις.



*Εικόνα 8.2.1: Απεικονίσεις SEM νανοσύνθετου υλικού αποτελούμενου από PMMA και ενεργοποιημένο γραφένιο
(http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n6/fig_tab/nnano.2008.96_F1.html)*

8.3 Εφαρμογές βιολογικού ενδιαφέροντος

Μέχρι στιγμής οι συγκεκριμένες εφαρμογές αφορούν κυρίως συσκευές ανίχνευσης διαφόρων ουσιών σε ζωντανούς οργανισμούς όπως η γλυκόζη. Για παράδειγμα, όπως σημειώνεται στην ερευνητική εργασία της ομάδας με επικεφαλής τον Unnikrishnan, το ένζυμο οξειδάση της γλυκόζης ή αλλιώς GOx (Glucose Oxidase) δύναται να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση νανοπεταλιών RGO και να ακινητοποιηθεί πάνω στο πλέγμα τους μέσω ηλεκτροχημικής διεργασίας διαμορφώνοντας έτσι ένα νέο υλικό. Ο βιοαισθητήρας που κατασκεύασε η ομάδα με χρήση αυτής της δομής παρουσιάζει αυξημένο βαθμό βιοσυμβατότητας, υψηλή ευαισθησία αλλά και δυνατότητα επανάληψης των μετρήσεων.

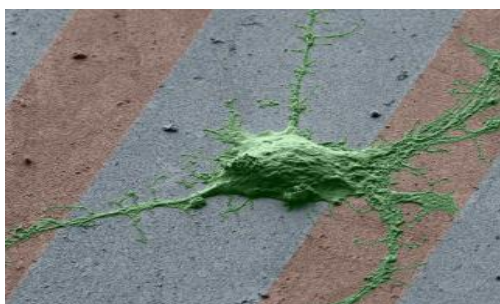


Εικόνα 8.3.1: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου που ανέπτυξε η ομάδα του Unnikrishnan για σχηματισμό νανοσύνθετου γραφενικού υλικού βιοαισθητήρα (Binesh Unnikrishnan, Selvakumar Palanisamy, Shen-Ming Chen, A simple electrochemical approach to fabricate a glucose biosensor based on graphene–glucose oxidase biocomposite, 2013)

Η Chen και οι συνεργάτες της χρησιμοποίησαν το γραφενικό υλικό ως μεμβράνη για να κατασκευάσουν μία ιδιαίτερη μήτρα σε νανοκλίμακα που περιβάλλει υδατικό διάλυμα δίκλωνου DNA ενεργοποιημένου με νανοσωματίδια Au. Μέσω

μικροσκοπίας TEM κατάφεραν να καταγράψουν την τρισδιάστατη κίνηση των μορίων αυτών σε περιβάλλον διαλύματος.

Η ομάδα του Hess κατασκεύασε ένα FET με χρήση γραφενικού διαλύματος και κατάφερε ακόμα και την απευθείας καλλιέργεια κυττάρων με μορφή ανάλογη μυοκαρδίου πάνω σε αυτό το transistor, στοχεύοντας μακροπρόθεσμα στην παρασκευή εμφυτευμάτων προορισμένων για την επαναλειτουργία του αμφιβληστροειδούς σε άτομα που έχουν χάσει την ικανότητα όρασης. Στην εν λόγω εργασία επισημαίνονται τα πολλαπλά πλεονεκτήματα της γραφενικής δομής όσον αφορά τη χρήση της σε βιονικές ηλεκτρονικές συσκευές, όπως η υψηλή αγωγιμότητα και η λεπτότητα του πλέγματος.



Εικόνα 8.3.2: Απεικόνιση SEM νευρώνα πάνω σε ειδικά διαμορφωμένη επιφάνεια γραφένιου (Lucas H. Hess, Max Seifert, Jose A. Garrido, Graphene transistors for bioelectronics, 2013)

8.4 Ενεργειακές εφαρμογές

Ο τομέας αυτός ενέχει ως γνωστόν εξέχουσα σημασία στη σημερινή εποχή όπου η ανεύρεση νέων πηγών ενέργειας είναι πλέον επιβεβλημένη. Το γραφένιο έχει ήδη συμβάλει σε καινοτόμες συσκευές που εκμεταλλεύονται τις εναλλακτικές ενεργειακές μορφές. Προς το παρόν η πιο διαδεδομένη εξ αυτών είναι η χρήση του στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών. Μία ενδεικτική εργασία αυτού του είδους εφαρμογών πραγματοποιήθηκε από τον Wang και τους συνεργάτες του, οι οποίοι αναφέρουν την παρασκευή φωτοβολταϊκού κελιού περοβσκήτη με γραφενικό υλικό ενεργοποιημένο μέσω νανοσωματιδίων TiO_2 εξαιρετικά υψηλής αποτελεσματικότητας με ποσοστό μετατροπής ενέργειας 15,6%.

Άλλη ιδιαίτερα ελπιδοφόρα εφαρμογή της γραφενικής δομής αποτελεί η ενσωμάτωσή της σε συσκευές υπερπυκνωτών, οι οποίοι μπορούν να θεωρηθούν ως ένας ιδανικός συνδυασμός της συμβατικής μπαταρίας και του συνήθη πυκνωτή, παρουσιάζοντας ταυτόχρονα ικανότητα εκτεταμένης αποθήκευσης ενέργειας και ταχύτατο κύκλο φόρτισης. Η ερευνητική ομάδα με επικεφαλής τον El-Kady εισηγείται στην εργασία της μία απλή, εύχρηστη και οικονομική τεχνική κατασκευής συσκευής μικρο-υπερπυκνωτή με βάση το γραφενικό υλικό που επιδεικνύει υψηλή αποτελεσματικότητα. Η μεθοδολογία περιλαμβάνει την αρχική παραγωγή γραφενικού οξειδίου και τη μετέπειτα αναγωγή του μέσω της πρωτότυπης χρήσης συμβατικής συσκευής DVD.



Εικόνα 8.4.1: Φωτογραφία της μικρο-συσκευής που κατασκεύασε η ομάδα του El-Kady (El-Kady, M. F., and R. B. Kaner, Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage, 2013)

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση των κύριων μεθόδων παραγωγής του γραφένιου και μερικών επιλεγμένων εφαρμογών που έχουν ήδη υλοποιηθεί, θεωρείται σκόπιμο να τονιστεί η σπουδαιότητα αυτού του πρωτοφανούς υλικού και του θεμελιώδους ρόλου του, ο οποίος διαφαίνεται από τις εξαιρετικές ιδιότητες, τις ποικίλες συνθετικές οδούς και τις πολλαπλές πιθανές του εφαρμογές. Η απλότητα της μεθοδολογίας για την αρχική του απομόνωση έχει επαναπροσδιορίσει ως ένα βαθμό τα επιστημονικά δεδομένα και τον καθιερωμένο τρόπο αντίληψης, ενώ η επίτευξη της σύνθεσης αυτού του ιδιάζοντος πλέγματος σε βιομηχανική κλίμακα δύναται να επιφέρει επανάσταση στον τεχνολογικό τομέα, αποτελώντας ενδεχομένως πανάκεια για κρίσιμα ζητήματα της σύγχρονης εποχής. Ακόμα όμως και να μην πραγματοποιούν αυτές οι προσδοκίες, το γραφένιο έχει δώσει από τώρα σημαντική ώθηση στην επιστημονική κοινότητα, εμπνέοντας και τον πολλά υποσχόμενο τομέα των δισδιάστατων υλικών.

Παραπομπές 8^{ου} Κεφαλαίου

- Vasilios Georgakilas, Michal Otyepka, Athanasios B. Bourlinos, Vimlesh Chandra, Namdong Kim, K. Christian Kemp, Pavel Hobza, Radek Zboril, Kwang S. Kim, **Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications**, 2012
- Patrick B. Bennett, Zahra Pedramrazi, Ali Madani, Yen-Chia Chen, Dimas G. de Oteyza, Chen Chen, Felix R. Fischer, Michael F. Crommie, Jeffrey Bokor, **Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors**, 2013
- Min Seok Jang, Hyungjun Kim, Young-Woo Son, Harry A. Atwater, William A. Goddard III, **Graphene field effect transistor without an energy gap**, 2012
- Guanxiong Liu, Sonia Ahsan, Alexander G. Khitun, Roger K. Lake and Alexander A. Balandin, **Graphene-based non-boolean logic circuits**, 2013
- Yunfei Gao, Y.J. Kubo, Chia-Ching Lin, Zhihong Chen, J. Appenzeller, **Optimized spin relaxation length in few layer graphene at room temperature**, 2012
- Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, Adamson DH, Schniepp HC, Chen X, Ruoff RS, Nguyen ST, Aksay IA, Prud'Homme RK, Brinson LC, **Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites**, 2008
- Binesh Unnikrishnan, Selvakumar Palanisamy, Shen-Ming Chen, **A simple electrochemical approach to fabricate a glucose biosensor based on graphene-glucose oxidase biocomposite**, 2013
- Qian Chen, Jessica M. Smith, Jungwon Park, Kwanpyo Kim, Davy Ho, Haider I. Rasool, Alex Zettl, A. Paul Alivisatos, **3D Motion of DNA-Au Nanoconjugates in Graphene Liquid Cell Electron Microscopy**, 2013
- Lucas H. Hess, Max Seifert, Jose A. Garrido, **Graphene transistors for bioelectronics**, 2013
- <http://physicsworld.com/cws/article/news/2013/feb/20/graphene-transistors-give-bioelectronics-a-boost>
- 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, **Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells**, 2014
- El-Kady, M. F., and R. B. Kaner, **Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage**, 2013
- <http://www.tribune.gr/technology/news/article/43945/omada-l-o-protos-ellinikos-doriforos-ki-o-anonimos-ellinas-chrimatodotis.html>