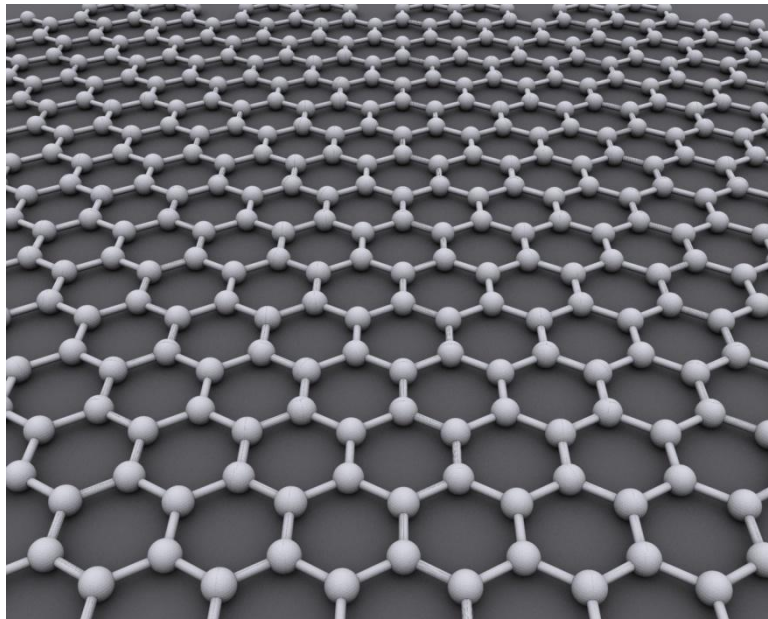


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

Διπλωματική εργασία

Σύνθεση και χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφενίου –
ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου και παραγώγων τους



Ευθυμίου Γεώργιος

Επιβλέπων καθηγητής: Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής
Καθηγητής

Αθήνα 2015

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων καθηγητή μου Κωνσταντίνο Κορδάτο για την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη του σε όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Η ελευθερία που είχα να συναποφασίζω την πορεία της πειραματικής διαδικασίας μου πρόσφερε πολύ περισσότερες γνώσεις και εμπειρία, πέρα από τα όρια μιας απλής διπλωματικής εργασίας.

Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου “Σύνθεσης και χαρακτηρισμού προηγμένων ανόργανων υλικών και νανοϋλικών άνθρακα”, Ελένη Χουντουλέση, Αντώνη Βλασόπουλο και ιδιαίτερα την Αφροδίτη Ντζιούνη, για την συνεχή στήριξη με τις συμβουλές και τις υποδείξεις τους στα πειράματα μου. Ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν, χωρίς να είναι μέσα στις υποχρεώσεις τους. Βρισκόντουσαν πάντα δίπλα μου ακόμα και όταν η εργασία τους είχε τελειώσει.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Άνθρακας και αλλοτροπικές δομές του.....	6
1.1 Άνθρακας	6
1.2 Κρυσταλλικές αλλοτροπες μορφές άνθρακα	8
1.2.1 Διαμάντι	8
1.2.2 Γραφίτης.....	8
1.2.3 Νανοσωλήνες	10
1.2.4 Φουλερένια.....	12
1.2.5 Γραφένιο.....	14
Κεφάλαιο 2. Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου	16
2.1 Επισκόπηση και κατηγοριοποίηση των μεθόδων παραγωγής γραφενίου.....	16
2.2 Στεγνή αποφλοίωση (dry exfoliation).....	18
2.2.1 Μικρομηχανική διάσπαση (Micromechanical cleavage).....	18
2.2.2 Ανοδική συγκόλληση (Anodic bonding)	19
2.2.3 Εκτομή με laser και φωτοαποφλοίωση (Laser ablation and photoexfoliation).....	20
2.3 Αποφλοίωση υγρής φάσης (Liquid-Phase Exfoliation, LPE).....	21
2.4 Ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (Growth on SiC)	22
2.5 Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα με κατακρήμνιση (Growth on metals by precipitation)	23
2.6 Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapor Deposition, CVD).....	24
2.7 Επίταξη με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy, MBE).....	26
2.8 Χημική τομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	27
2.9 Χημική αποφλοίωση οξειδίου του γραφίτη (Chemical exfoliation of graphite oxide).	28
2.10 Οικονομική επισκόπηση των μεθόδων σύνθεσης.....	29
Κεφάλαιο 3. Ιδιότητες και εφαρμογές του γραφενίου.....	31
3.1 Ιδιότητες.....	31
3.1.1 Μηχανικές	31
3.1.2 Οπτικές	32
3.1.3 Θερμικές.....	32
3.1.4 Χημικές	33
3.1.5 Ηλεκτρικές	33
3.2 Εφαρμογές.....	35
3.2.1 Οπτικοηλεκτρονική.....	35
3.2.2 Βιοϊατρική	36
3.2.3 Υπερδιήθηση.....	37
3.2.4 Υλικά υψηλών μηχανικών προδιαγραφών.....	37

3.2.5 Φωτοβολταϊκά Κελιά	38
3.2.6 Αποθήκευση Ενέργειας.....	38
3.2.7 Άλλες Εφαρμογές.....	39
Κεφάλαιο 4. Πειραματική Διαδικασία	40
4.1 Παρασκευή Οξειδίου του Γραφενίου(GO).	41
4.2 Προσθήκη νιτρομάδων σε οργανικό οξύ.	42
4.3 Προστασία αμινομάδας με (BOC) ₂ O	43
4.4 Προσθήκη προστατευμένης διαμίνης στο τρίνιτρο καρβοξυλικό οξύ της φλουορενόνης και αποπροστασία της.....	44
4.5 Προσθήκη χλωρίου στο οξείδιο του γραφενίου (GO-Cl).	46
4.6 Αντίδραση συμπύκνωσης της ένωσης Γ(C ₁₆ H ₁₁ O ₈ N ₅) στο GO-Cl	46
Κεφάλαιο 5. Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	48
5.1 Χαρακτηρισμός GO και RGO.....	48
5.1.1 XRD	48
5.1.2 FT-IR.....	50
5.1.3 SEM.....	52
5.2 Χαρακτηρισμός της C ₁₄ H ₈ O ₃	61
5.2.1 FT-IR.....	61
5.3 Χαρακτηρισμός της C ₂₁ H ₁₉ O ₁₀ N ₅	61
5.3.1 FT-IR.....	62
5.4 Χαρακτηρισμός GO-C ₁₆ H ₁₀ O ₈ N ₅ και RGO-C ₁₆ H ₁₀ O ₈ N ₅	62
5.4.1 FT-IR.....	63
Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη	65
6.1 Συμπεράσματα	65
6.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη.	67
Βιβλιογραφία.....	68

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά το γραφένιο ως ένα νέο καινοτόμο υλικό. Στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται οι συνήθειες μέθοδοι σύνθεσης, και οι ιδιότητες με πιθανές εφαρμογές του. Το πειραματικό μέρος ασχολείται με την παρασκευή του γραφενίου με χημική αποφλοιώση του γραφίτη. Συγκεκριμένα, με μια παραλλαγή της μεθόδου Hummers–Offeman παρασκευάζεται οξείδιο του γραφίτη από εμπορικό γραφίτη. Στην συνέχεια το οξείδιο αποφλοιώνεται σε οξείδιο του γραφενίου με υπερήχους και ανάγεται προς γραφένιο μερικών στιβάδων με θέρμανση. Τα προϊόντα που ελήφθησαν χαρακτηρίστηκαν με μία σειρά ενόργανων μεθόδων ανάλυσης και χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για την παρασκευή νέων υλικών μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης τους με παράγωγο της τρινιτρο φλουορενόνης ($C_{16}H_{11}O_8N_5$) [Εικόνα 4-XII].

Abstract

This Thesis studies graphene as a new innovative material. The first part presents the most popular synthesis methods as well as the material's properties and its possible applications. The experimental part focuses on the graphene synthesis with the method of chemical exfoliation. Specifically, with a modified Hummers-Offeman's method, graphite oxide is produced from commercial graphite. The graphite oxide is exfoliated with ultrasounds to graphene oxide and reduced to few layer graphene with rapid thermal treatment. The resulting products were characterized with a series of instrumental methods of analysis and they were utilized for the production of new materials through their condensation reaction with 2, 5, 7-trinitro-9-oxo-9H-fluorene-4-carboxylic acid ($C_{16}H_{11}O_8N_5$) [Εικόνα 4-XII].

Κεφάλαιο 1. Άνθρακας και αλλοτροπικές δομές του

1.1 Άνθρακας

Ο άνθρακας, $^{12}_6\text{C}$, είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 6. Βρίσκεται άφθονο στο φλοιό της Γης, και οι Αιγύπτιοι/Σουμέριοι το είχαν ανακαλύψει από το 3750 BCE. Το 1789 ο Lavoisier το κατέταξε ως αμέταλλο στην IV_A ομάδα του περιοδικού πίνακα. Υπάρχουν τρία συνήθη ισότοπα, $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$ τα οποία είναι σταθερά και ο ραδιενεργός $^{14}_6\text{C}$ με χρόνο ημιζωής 5730 χρόνια. Ο άνθρακας έχει την δυνατότητα να σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα καθώς και με άλλα στοιχεία και να δίνει μακρομοριακές ενώσεις και για αυτό είναι το βασικότερο στοιχείο οργανικών ενώσεων στην Γη. [01] [04]

Κάθε άτομο άνθρακα περιέχει έξι ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιέχει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια ενώ τα $2s^2$ $2p^2$ τροχιακά περιέχουν τέσσερα, πιο χαλαρά συνδεδεμένα, ηλεκτρόνια. Στην κρυσταλλική φάση του άνθρακα, τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα διάφορα υλικά του άνθρακα.

Εφόσον η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα $2p$ και τα κατώτερα $2s$ στον άνθρακα είναι μικρή σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, οι κυματοσυναρτήσεις για αυτά τα τέσσερα ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να αναμιχθούν μεταξύ τους, αλλάζοντας έτσι την κατανομή των $2s$ και των $2p$ ατομικών τροχιακών προκειμένου να ενδυναμωθεί η ενέργεια δέσμωσης του ατόμου C με τα γειτονικά του άτομα. Η γενική ανάμιξη των $2s$ και των $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός, ενώ η ανάμιξη ενός μονού $2s$ ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία $2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός με $n=1, 2, 3$. Συνεπώς, τρεις είναι οι πιθανοί υβριδισμοί που μπορούν να προκύψουν στον άνθρακα: sp , sp^2 , sp^3 και ευθύνονται για ορισμένες δομικές διατάξεις. Συγκεκριμένα, ο δεσμός sp προκαλεί δομές αλυσίδας, ο sp^2 δεσμός επίπεδες δομές και ο sp^3 τετραεδρικές δομές. [02]

Ο άνθρακας είναι το μόνο στοιχείο του περιοδικού πίνακα που εμφανίζει αλλότροπες μορφές, στις οποίες τα άτομα είναι συνδεδεμένα με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς. Οι κρυσταλλικές αλλότροπες μορφές είναι το διαμάντι και ο γραφίτης, που είναι δύο φυσικές κρυσταλλικές μορφές του καθαρού άνθρακα, καθώς και οι νανοσωλήνες, τα φουλερένια και το γραφένιο, που παράχθηκαν εργαστηριακά.

Μία ακόμη κατηγορία αλλοτροπικών μορφών άνθρακα που δεν είναι κρυσταλλική, είναι ο άμορφος άνθρακας. Ο άμορφος άνθρακας αποτελείται από ενώσεις με δεσμούς sp^2 και sp^3 υβριδισμού, οι οποίες βρίσκονται ελεύθερες στη φύση. Οι συγκεκριμένες μορφές δεν έχουν την τάση να αντιδρούν. Η αταξία στην

δομή αυτών των μορφών του άνθρακα, οφείλεται σε θερμοδυναμική αστάθεια, με αποτέλεσμα οι ιδιότητές τους να ποικίλουν κατά πολύ, καθώς εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες περιβάλλοντος. Παρ' όλα αυτά, μετά από μακρόχρονη παρατήρηση του άνθρακα μπορεί να σημειωθεί μια, μικρής τάξης, οργάνωση στη δομή του άμορφου άνθρακα, σε συνάρτηση πάντα με τις συνθήκες περιβάλλοντος.[01]

Μία κατηγοριοποίηση του άμορφου άνθρακα γίνεται ως γαιάνθρακας (λιθάνθρακας). Με τον όρο γαιάνθρακας χαρακτηρίζεται ένας μεγάλος αριθμός στερεών ορυκτών ουσιών του άνθρακα, με πολύ διαφορετική σύσταση και ιδιότητες. Οι γαιάνθρακες θεωρείται ότι σχηματίστηκαν κατά τη βραδεία διάσπαση φυτικών οργανισμών[01] [02] [03] .

Οι λιθάνθρακες, αναφορικά, είναι οι εξής:

- Ανθρακίτης, (90% άνθρακας)
- Λιγνίτης, (60-70% άνθρακας)
- Τύρφη, (50% άνθρακας.)



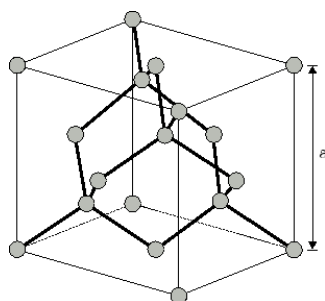
Εικόνα 1-I: Ανθρακωρύχος στην Αγγλία, 1942

1.2 Κρυσταλλικές αλλότροπες μορφές άνθρακα

1.2.1 Διαμάντι

Το διαμάντι αποτελείται σχεδόν από καθαρό άνθρακα. Κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα τετραεδρικά διατεταγμένα. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι σ , προκύπτουν με επικάλυψη των sp^3 υβριδικών τροχιακών του άνθρακα και οι ιδιότητες του διαμαντιού οφείλονται στον τύπο αυτών των δεσμών. [02]

Ειδικότερα, το τρισδιάστατο πλέγμα που προκύπτει σε αυτήν την περίπτωση είναι εξαιρετικά άκαμπτο, και αυτή είναι μία από τις αιτίες για την σκληρότητα του διαμαντιού. Το μήκος του δεσμού ανάμεσα στους sp^3 άνθρακες είναι $1,56 \text{ \AA}$, που αντιστοιχεί στο μήκος ενός απλού δεσμού. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού είναι ενδοκεντρωμένη κυβική, ανάλογη του σφαλλερίτη [Εικόνα 1-II]. Η ισχύς των ομοιοπολικών σ δεσμών και η συνοχή της κρυσταλλικής δομής προσδίδει στο διαμάντι τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες που είναι η υψηλή σκληρότητα, υψηλή θερμοκρασία εξάχνωσης, πολύ υψηλό σημείο τήξης, ελαττωμένη χημική δραστηριότητα και οι μονωτικές ιδιότητες. Το διαμάντι συμπεριφέρεται ως μονωτής γιατί όλα τα ηλεκτρόνια αποδίδονται στους δεσμούς μέσα στο δίκτυο sp^3 . [01] [02]



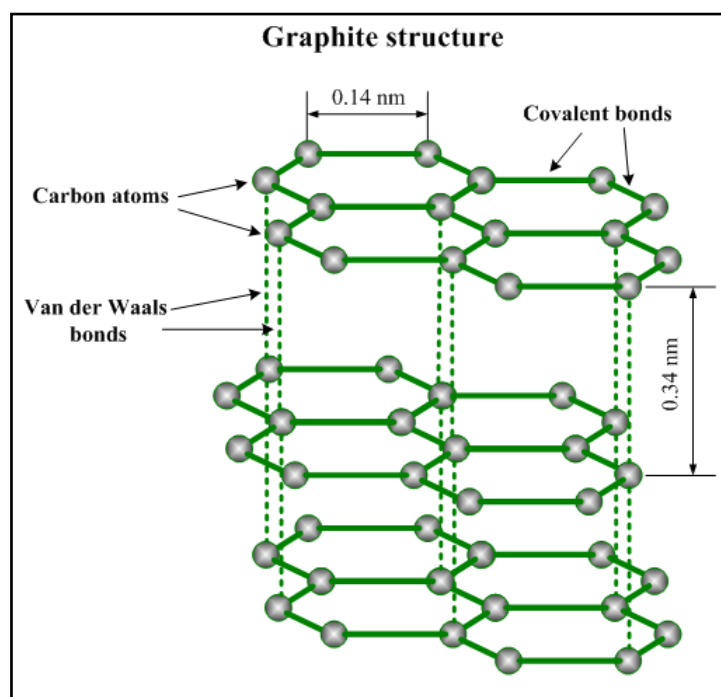
Εικόνα 1-II:
Κρυσταλλική δομή του
διαμαντιού

1.2.2 Γραφίτης

Όσον αφορά τον γραφίτη, αποτελεί μία αρκετά βασική μορφή αλλοτροπικού άνθρακα, κρυσταλλικής μορφής που είναι αρκετά διαδεδομένος στη φύση. Οι μεγαλύτερες ποσότητες φυσικού γραφίτη εξορύσσονται στη Σρι Λάνκα, την Κίνα, τη Σιβηρία, την Κορέα, τη Μαδαγασκάρη, και τον Καναδά. Η απαιτήσις για γραφίτη είναι μεγάλες και για αυτό παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες, κυρίως με επεξεργασία κωκ σε ηλεκτρική κάμινο. [01] [02]

Σε σύγκριση με το διαμάντι, ο γραφίτης είναι θερμοδυναμικά σταθερότερος για τον λόγο του ότι το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη, σε αντίθεση με το τρισδιάστατο πλέγμα του αδάμαντα αποτελείται από στρώματα. Σε κάθε στρώμα, τα άτομα άνθρακα συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, σχηματίζοντας εξαγωνικούς δακτυλίους, με μήκος δεσμού άνθρακα-άνθρακα 141pm [Εικόνα 1-III]. Το μήκος αυτό του δεσμού είναι μικρότερο του αντίστοιχου του διαμαντιού (154pm), αλλά πολύ παραπλήσιο αυτού του βενζολίου (140pm). Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων είναι ασθενείς van der Waals και η απόσταση μεταξύ των C-C είναι σχετικά μεγάλη, 335pm (περίπου δύο φορές όσο η ακτίνα van der Waals του ατόμου του άνθρακα).[01] [02]

Ένα από τα χαρακτηριστικά του γραφίτη είναι η φυλλόμορφος συμπεριφορά του που έχει ως αποτέλεσμα να αφήνει μαύρη γραμμή κατά την τριβή του πάνω σε επιφάνεια με σκληρότητα 0,8 στην κλίμακα Mohs. Να σημειωθεί, πως λόγω αυτής της ιδιότητας του, ο γραφίτης χρησιμοποιείται εκτενώς ως γραφιτικό μέσο. Επίσης, χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική αγωγιμότητα, διακρίνεται από μία ιδιαίτερη μεταλλική λάμψη και έχει χαρακτηριστικά λιπαντικού μέσου. Τέλος, ο γραφίτης έχει σχετικά μικρή συνεκτικότητα με πυκνότητα περίπου $2,255\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Εικόνα 1-III: Δομή γραφίτη

Διακρίνονται δύο τύποι γραφίτη: ο α-γραφίτης (ή εξαγωνικός γραφίτης) και ο β-γραφίτης (ή ρομβοεδρικός γραφίτης). Στον α-γραφίτη, που είναι και ο πιο σταθερός, κάθε στρώμα συγκροτείται από εξαγωνικά πλέγματα, η δε συσσώρευση των στρωμάτων είναι του τύπου: ABAB. Στον β-γραφίτη τα στρώματα συγκροτούνται

από ρομβικά πλέγματα, και η δε συσσώρευση των στρωμάτων είναι του τύπου ABCA-BC.

Παρ' όλο που ο γραφίτης είναι θερμοδυναμικά σταθερότερος από το διαμάντι, εντούτοις παρουσιάζει μεγαλύτερη χημική δραστικότητα απ' αυτό. Μεγάλος αριθμός στοιχείων, από αλκάνια μέχρι αλογόνα, αντιδρούν με το γραφίτη, σχηματίζοντας ενώσεις με ποικίλη στοιχειομετρία.

Στις ενώσεις αυτές, τα μόρια ή τα ιόντα εισέρχονται μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη, γι' αυτό και οι ενώσεις ονομάζονται ενώσεις παρεμβολής. Στις ενώσεις αυτές, άλλοτε διατηρείται το επίπεδο των στρωμάτων, και άλλοτε καταστρέφεται. Επίσης, σε θερμοκρασίες πάνω από 700°C, ο γραφίτης καίγεται ως προς CO₂. [01] [02]

1.2.3 Νανοσωλήνες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρούνται για πρώτη φορά, αμέσως μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1991 από τον S.Iijima στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία, και αποτελούν μία νέα μορφή ινώδους άνθρακα. Με τη βοήθεια ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου διέλευσης δέσμης (HRTM), ο Iijima διαπίστωσε το σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Χάρη σε αυτήν την ανακάλυψη, πολλοί επιστήμονες επικεντρώθηκαν στο πεδίο των νανοσωλήνων άνθρακα, λόγω των σημαντικών δόμων και ιδιοτήτων, που ίσως να έδιναν έδαφος για σημαντικές μελλοντικές εφαρμογές. [02]

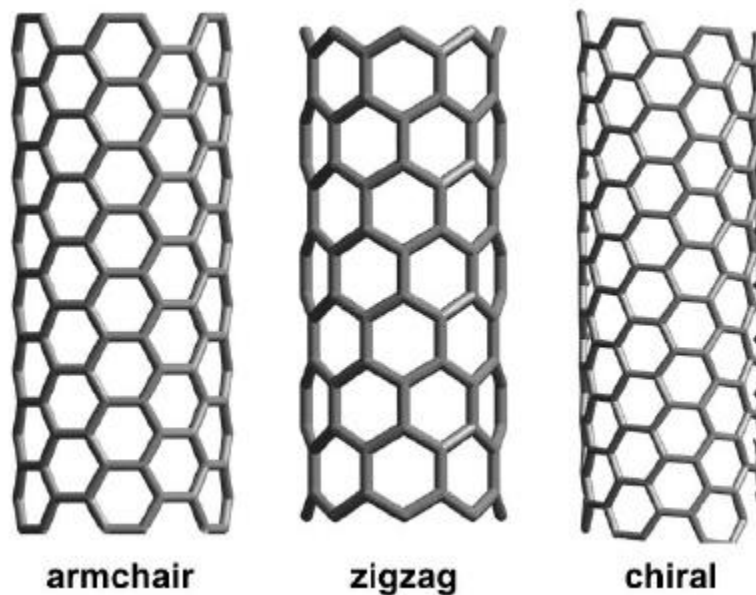
Πιο ειδικά, οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν αναδιπλωμένα φύλλα όμοια με του γραφίτη, των οποίων το κυλινδρικό τμήμα αποτελείται αποκλειστικά από εξαγωνικούς δακτυλίους και τα άκρα κλείνουν με τη συμμετοχή πενταγώνων. Σε μερικές περιπτώσεις, τα άκρα έχουν ημισφαιρικό σχήμα, όπως το μισό ενός μορίου φουλερενίου [Εικόνα 1-VI]. [01] [02]

Ωστόσο, συνηθέστερα συναντώνται με επίπεδη μορφή, με ένα δακτύλιο από τα πεντάγωνα στο όριο μετάβασης προς το κυλινδρικό τμήμα του μορίου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

Νανοσωλήνες μονού τοιχώματος ή μονοφλοϊικοί νανοσωλήνες (Single Walled Nano Tubes, SWNTs)

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, οι οποίοι έχουν ένα κυλινδρικό κέλυφος με πάχος όσο αυτό ενός ατόμου, μπορούν να θεωρηθούν σαν η θεμελιώδη δομική μονάδα. Η διάμετρος τους μπορεί να κυμαίνεται από 0,6 έως 2 nm, που ωστόσο έχουν αναφερθεί και αποκλείσεις από το προαναφερθέν διάστημα. Στα άκρα τους, μπορεί να είναι κλειστοί με ημισφαιρική δομή, σαν το μισό του φουλερενίου, με

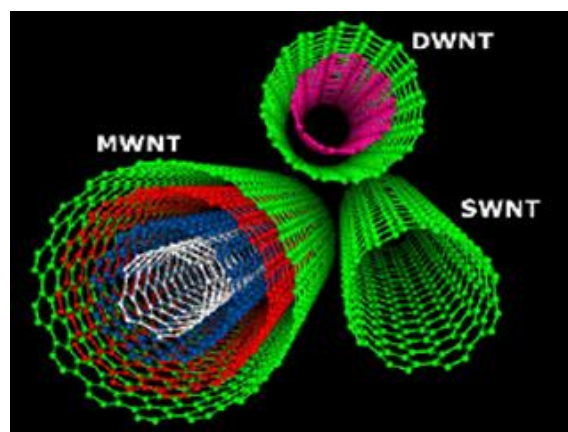
αποτέλεσμα στα άκρα τους εκτός από εξαγωνικές δομές να έχουν και πενταγωνικές.[02]



Εικόνα 1-IV: Οι τρεις δυνατές δομές των SWNTs

Νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων ή πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (Multi Walled Nano Tubes, MWNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από ομοαξονικούς κυλίνδρους, με μήκος της τάξης δέκατων του μικρομέτρου και διαμέτρους που κυμαίνονται μεταξύ 2-100 nm. Οι διαδοχικές ομοαξονικές κυλινδρικές επιφάνειες απέχουν μεταξύ τους 3,4 Å, τιμή λίγο μεγαλύτερη από την τιμή της απόστασης των φύλλων του γραφίτη που είναι 3,35 Å. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε από τον Iijima, στον συνδυασμό της καμπυλότητας του γραφιτικού φύλλου και στις ασθενέστερες δυνάμεις Van der Waals που ασκούνται ανάμεσα στους διαδοχικούς κυλίνδρους. [02]



Εικόνα 1-V: Απεικόνιση νανοσωλήνων

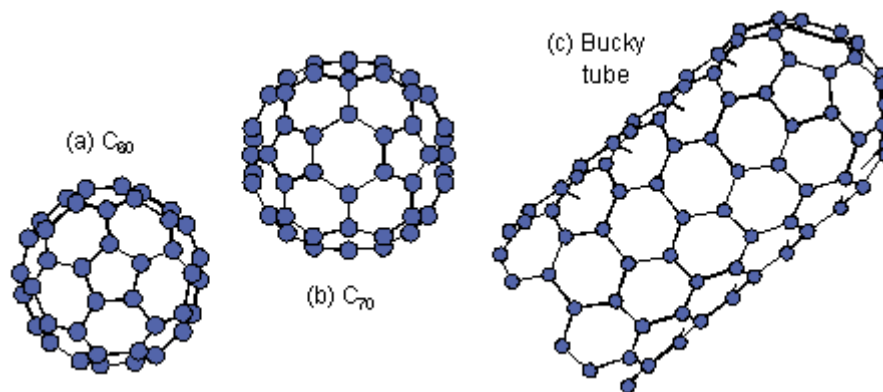
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, παρατηρείται στους νανοσωλήνες άνθρακα με δύο γραφικά φύλλα [Εικόνα 1-V] που ενώ οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με τους μονοφλοιϊκούς, παρουσιάζουν πλεονέκτημα όσον αφορά την χημική τροποποίησή τους.

Την τελευταία δεκαετία παρατηρείται αυξανόμενη έρευνα γύρω από τους νανοσωλήνες άνθρακα και σε επιστημονικό και σε τεχνολογικό επίπεδο, λόγω των μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους. Οι διαφορές στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και στην κρυσταλλική δομή μπορούν να προσαρμόσουν τις ιδιότητες των νανοσωλήνων ώστε να καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ενδεικτικά αναφέρονται, οι εφαρμογές στην μηχανική λόγω της αντοχής τους, στην ηλεκτρονική λόγω της μεταλλικής, ημιαγώγιμης και υπεραγώγιμης συμπεριφοράς, στην αποθήκευση αερίων ή δεδομένων (ως νανοκαλώδια) λόγω μεγέθους και σχήματος.[01] [02]

1.2.4 Φουλερένια

Τα φουλερένια είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα πολυεδρικού σχήματος. Τα μόρια του άνθρακα συνδέονται σε μορφή κλωβού (cluster) και έχουν μοριακό τύπο C_n με το n να έχει διάφορες τιμές όπως 60,70,76,78,82 και άλλες μικρότερες και μεγαλύτερες. Το πιο σύνηθες είναι το C_{60} , και έχει την μορφή “περικεκομμένου εικοσαέδρου”. Δηλαδή, το σχήμα που προκύπτει όταν κάθε κορυφή του εικοσαέδρου κοπεί και αντικατασταθεί από ένα πεντάγωνο. Έτσι το σχήμα αποτελείται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα, έχει 60 κορυφές, μία για κάθε άνθρακα [Εικόνα 1-VI]. Προς τιμήν του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller, που είχε κατασκευάσει παρόμοιες δομές το ονόμασαν buckyball, buckminsterfullerene ή πιο απλά fullerene.[02]

Η ανακάλυψη των φουλερενίων πραγματοποιήθηκε το 1985 και ήταν αποτέλεσμα συνδυασμένων πειραμάτων των Kroto, Smalley και Curl. Τα πειράματα είχαν στόχο την προσομοίωση των συνθηκών υπό τις οποίες, ατμός άνθρακα, δημιουργεί συμπλέγματα ανθράκων στην ατμόσφαιρα ενός γιγαντιαίου πλούσιου σε άνθρακα κόκκινου αστεριού. Συγκεκριμένα μεγάλου μήκους ενώσεις άνθρακα όπως οι κυανοπολυίνες (ενώσεις με πολλούς τριπλούς δεσμούς του τύπου HC_nN , με το n να λαμβάνει τιμές από 5 έως 11) που είχαν προηγουμένως ανιχνευτεί στο διαστρικό μέσο.[02]



Εικόνα 1-VI: C₆₀, C₇₀ και κλειστός νανοσωλήνας

Ο τρόπος παρασκευής προέκυψε από μία διεργασία που υπήρχε στα εργαστήρια των ερευνητών με σκοπό να προσομοιώνει τις συνθήκες που επικρατούσαν στο κόκκινο άστρο. Συγκεκριμένα, μία δέσμη λέιζερ χρησιμοποιούνταν για την εξάχνωση ατόμων ενός πυρίμαχου υλικού (άνθρακας) μέσα σε φέρον αέριο (ήλιο). Στο φέρον αέριο σχηματίζονταν συμπλέγματα και ψύχονταν με την βοήθεια υπερηχητικής διόγκωσης. Τα μόρια στην συνέχεια αναλύονταν με φασματοσκοπία μάζας. Η ανάλυση έδειξε ότι ενώσεις HC_nN δημιουργήθηκαν αλλά αναπάντεχα βρέθηκαν και πολύ μεγαλύτερα μόρια, που αργότερα έγιναν γνωστά ως φουλερένια.

Το φουλερένιο είναι πολλά υποσχόμενο ως μη γραμμικά οπτικό υλικό. Τα διαλύματα τους είναι οπτικώς ενεργά, με την έννοια ότι κάποια από αυτά μπορούν να μεταβάλλουν τη συχνότητα της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας, ενώ άλλα έχουν την ιδιότητα να την απορροφούν. Η ιδιότητα αυτή έχει τρομερές εφαρμογές στην οπτική, είτε ως υλικό που εμποδίζει ακτινοβολίες να το διαπερνούν, είτε ως υλικό που αυξάνει την απόδοση φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Μία ακόμη ιδιότητα που καθιστά το φουλερένιο ένα πολύ σημαντικό υλικό είναι η ικανότητα σχηματισμού οργανικών νέων παραγώγων. Έτσι, προσφέρεται η δυνατότητα να συνδυαστούν μερικές από τις ιδιότητες του φουλερενίου με εκείνες άλλων υλικών με φωτοδραστικές και/ή ηλεκτροδραστικές ομάδες. Παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση του Prato, κατά την οποία το φουλερένιο αντιδρά με ένα α-αμινοξύ και μία αλδεΐδη σε κάποιο οργανικό διαλύτη, η οποία επιτρέπει την ταυτόχρονη εισαγωγή δύο ομάδων πάνω στην σφαίρα του φουλερενίου.[02]

1.2.5 Γραφένιο

Το γραφένιο αποτελεί μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που προέρχεται από τον γραφίτη. Συγκεκριμένα, αποτελείται από μία στρώση ατόμων άνθρακα, έχει το πάχος ενός ατόμου, και δομή εξαγωνικού πλέγματος. Είναι το βασικό δομικό στοιχείο άλλων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα, όπως ο γραφίτης, οι νανοσωλήνες και τα φουλερένια. Στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου σχηματίζεται η δομή γραφίτη, τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου σε κυλινδρική μορφή λαμβάνουμε ένα νανοσωλήνα και σε σφαιρική μορφή ένα φουλερένιο [Εικόνα 1-VII].[06] [07]

Για 40 περίπου χρόνια, το γραφένιο αντιμετωπιζόταν μόνο ως ένα ακαδημαϊκό μοντέλο το οποίο εξυπηρετούσε στην απεικόνιση των υπόλοιπων γραφιτικών μοντέλων για την καλύτερη κατανόησή τους. Δεν εξεταζόταν το ενδεχόμενο το γραφένιο να μπορεί να υπάρξει ως υλικό καθώς χαρακτηριζόταν ως θερμοδυναμικά ασταθές, με αποτέλεσμα να είναι λίγες οι απόπειρες απομόνωσης του που είχαν πραγματοποιηθεί.

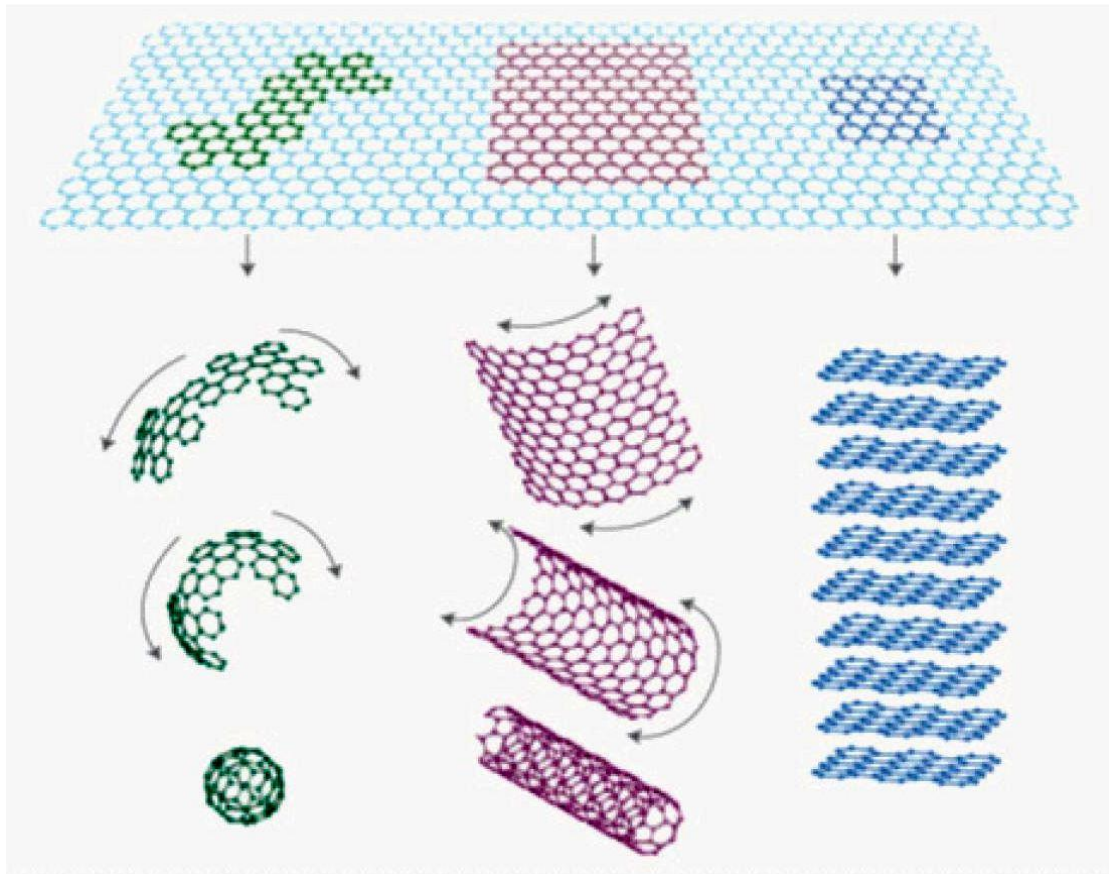
Αναλυτικότερα, πριν από περίπου 70 χρόνια, οι Landau και Peierls υποστήριζαν πως οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι είναι θερμοδυναμικά ασταθείς και δεν θα μπορούσαν να υπάρξουν. Η θεωρία τους ανέφερε, πως οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις σε μικρής διάστασης κρυστάλλους, οδηγούν σε μετατοπίσεις ατόμων. Η απόσταση που καλύπτουν αυτές οι μετατοπίσεις είναι ίδιας τάξης μεγέθους με τις διατομικές αποστάσεις για οποιαδήποτε θερμοκρασία, κάνοντας τους ασταθείς.

Επίσης διατυπωνόταν, ότι η θερμοκρασία τήξης των λεπτών υμενίων μειώνεται γρήγορα με τη μείωση του πάχους τους, κάνοντάς τα ασταθή σε οριακό πάχος διάστασης μερικών δεκάδων ατομικών στρωμάτων. Για αυτό το λόγο, οι ατομικές μονοστρωματώσεις ήταν γνωστές μόνο ως μέρος από δομές τριών διαστάσεων, κυρίως αναπτυσσόμενες επιταξιακά πάνω σε μονοκρυστάλλους με παρόμοιες κρυσταλλικές δομές, αλλά όχι μεμονωμένα. [05] [08]

Όλα τα παραπάνω διατυπώνονταν μέχρι το 2004, όπου η πειραματική ανακάλυψη του γραφενίου και των υπόλοιπων μεμονωμένων 2D κρυστάλλων, ανέτρεψε ότι μέχρι τότε υποστηριζόταν. Οι συγκεκριμένοι κρύσταλλοι έχουν τη δυνατότητα να αναπτύσσονται πάνω σε μη κρυσταλλικά υποστρώματα, σε υγρά αιωρήματα αλλά και σε αιωρούμενες μεμβράνες. Οι Geim και Novoselov, παρασκεύασαν το πρώτο φύλλο γραφενίου πάχους ενός ατόμου με την μέθοδο της μικρομηχανικής διάσπασης (Scotch tape technique) Για την ανακάλυψη αυτή, και την έρευνα στα υλικά δύο διαστάσεων, βραβεύτηκαν με το νόμπελ Φυσικής το 2010. Θα αναφερθούν αναλυτικότερα παρακάτω οι μέθοδοι παρασκευής του υλικού.[06]

Το γραφένιο, όπως και ο γραφίτης, αποτελείται από sp^2 υβριδισμό τροχιακών. Συγκεκριμένα τα 2sατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ σχηματίζοντας τρία υβριδισμένα τροχιακά. Αυτός ο sp^2 υβριδισμός, καθιστά τη δομή επίπεδη τριγωνική, η οποία είναι υπεύθυνη για τους σίγμα (σ) δεσμούς μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Οι σ δεσμοί προσδίδουν στο γραφένιο της εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Ωστόσο, το γραφένιο εκτός από τους σ δεσμούς περιέχει και π δεσμούς που σχηματίζονται από την ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων στα

ρχτροχιακά. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και υπεύθυνα για τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Περισσότερα για τις ιδιότητες και τις εφαρμογές του γραφενίου θα αναφερθούν στο αντίστοιχο κεφάλαιο, παρακάτω.[05] [06] [07] [08]



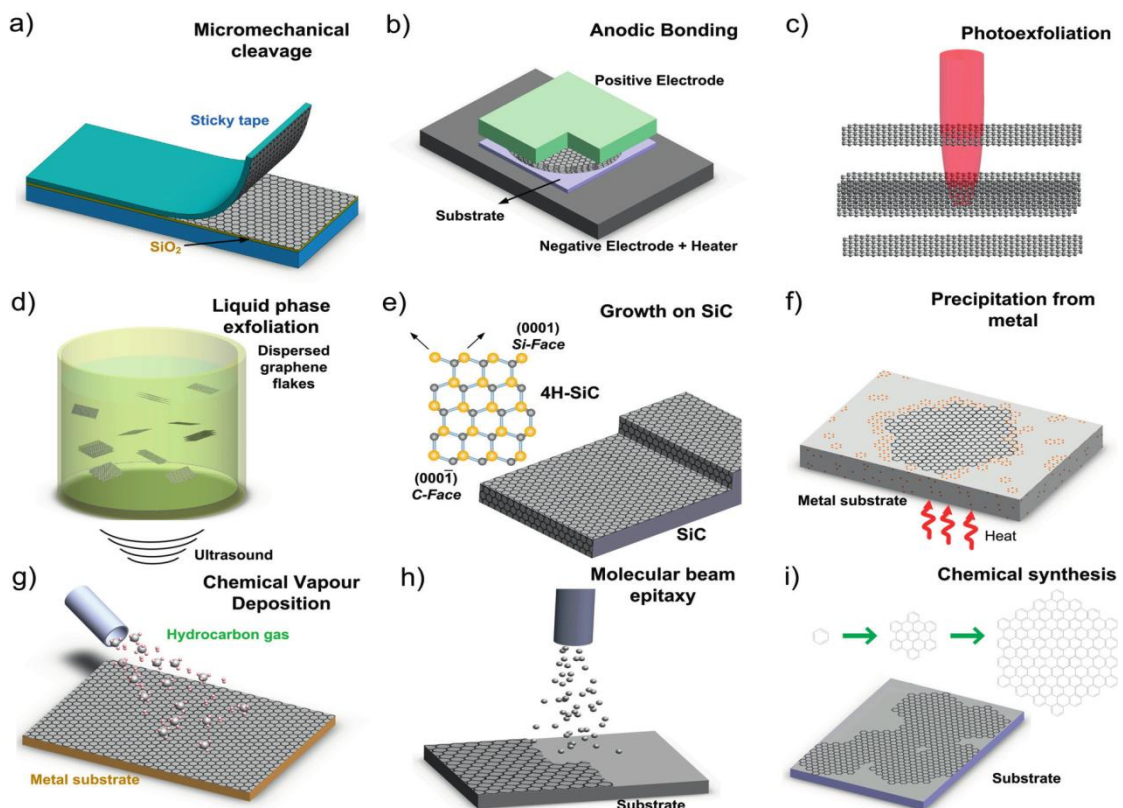
Εικόνα 1-VII: Το γραφένιο ως βασικό δομικό στοιχείο.

Κεφάλαιο 2. Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

2.1 Επισκόπηση και κατηγοριοποίηση των μεθόδων παραγωγής γραφενίου.

Όσον αφορά τη σύνθεση του γραφενίου, κύριος στόχος είναι η παραγωγή φύλλων πάχους ενός ατόμου όσο το δυνατόν μεγαλύτερων σε επιφάνεια. Αυτό όμως, δεν είναι ο μόνος γνώμονας για την παρασκευή. Ενίοτε η παραγωγή γραφενίου πάχους μερικών φύλλων είναι αποδεκτή για συγκεκριμένες εφαρμογές, και το κόστος όχι απαγορευτικό. Άλλοτε τυχόν προσμίξεις στο πλέγμα, όπως στο οξείδιο του γραφενίου, ευνοούν την προσθήκη οργανικών ομάδων, και ως αυτού τον συνδυασμό ιδιοτήτων.[07] [09] [10] [11]

Η παραγωγή του γραφενίου βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο γιατί παρόλο που έχουν βρεθεί υποσχόμενες μέθοδοι που θα μπορούσαν να προχωρήσουν στην βιομηχανική κλίμακα, το περιθώριο βελτίωσης είναι μεγάλο. Ακόμα μεγαλύτερη όμως, ήταν η ανάγκη για την εξειδίκευση κάθε μεθόδου σε συγκεκριμένη εφαρμογή, και για αυτό το λόγο ακόμα συνεχίζεται η έρευνα για την βελτίωση της κάθε μίας [11].



Εικόνα 2-I: Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Ιστορικά, η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για απομόνωση του γραφενίου ήταν η μέθοδος της χημικής αποφλοΐωσης (chemical exfoliation) όπου, γραφίτης απομονωνόταν σε στρώσεις με παρεμβαλλόμενα άτομα ή μόρια. Αυτή η μέθοδος, οδηγούσε σε υλικά τριών διαστάσεων που σε ορισμένες περιπτώσεις, μεγάλα μόρια παρεμβάλλονταν μεταξύ των ατομικών φύλλων προσφέροντας μεγαλύτερο διαχωρισμό έτσι ώστε τα προϊόντα να μπορούσαν να θεωρηθούν μεμονωμένες στρώσεις γραφενίου ενσωματωμένες, σε ένα τριών διαστάσεων, πλέγμα.

Παρόλα αυτά, εκείνη τη χρονική περίοδο, η χημική αποφλοΐωση δεν κέντρισε ιδιαίτερα το ενδιαφέρον των επιστημών λόγω της ανεξέλεγκτης χημικής δομής του προϊόντος. Μετά από αυτές τις πρώτες προσπάθειες η μέθοδος της μικρομηχανικής διάσπασης κατάφερε να δώσει ελεγχόμενα προϊόντα. Με το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας να βρίσκεται πάνω στο νέο υλικό, ακολούθησαν νέοι μέθοδοι σύνθεσης[09] [10]

Οι παρασκευαστικές τεχνικές διακρίνονται ανάλογα την κατεύθυνση προς το προϊόν. Ως top-down διαδικασία χαρακτηρίζεται η πορεία από τον κύριο όγκο (bulk) του υλικού, και με σταδιακή αποδόμηση καταλήγει στην επιθυμητή νανοδομή. Ως bottom-up διαδικασία χαρακτηρίζεται η σύνθεση με άτομα ή μόρια, ως δομικές μονάδες, για τον σχηματισμό της νανοδομής.

Τρεις γενικές ομάδες τεχνικών διακρίνονται με βάση τον τρόπο επεξεργασίας των πρώτων υλών και περιλαμβάνουν τις εξής πιο συνηθισμένες μεθόδους:

- Με αποφλοΐωση [top-down]
 - ◆ Στεγνή αποφλοΐωση
 - Μικρομηχανική διάσπαση (Micromechanical cleavage)
 - Ανοδική συγκόλληση (Anodic bonding)
 - Εκτομή με laser και φωτοαποφλοΐωση (Laser ablation and photoexfoliation)
 - ◆ Αποφλοΐωση υγρής φάσης (Liquid-Phase Exfoliation)
- Επίταξη και εναπόθεση [bottom-up]
 - ◆ Ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (Growth on SiC)
 - ◆ Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα (Growth on metals by precipitation)
 - ◆ Χημική εναπόθεση ατμού (Chemical Vapor Deposition)
 - ◆ Επίταξη με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy)
- Χημικές [top-down]
 - ◆ Χημική τομή νανοσωλήνων (Unzipping of nanotubes)
 - ◆ Χημική αποφλοΐωση (Chemical exfoliation)

2.2 Στεγνή αποφλοιώση (dry exfoliation)

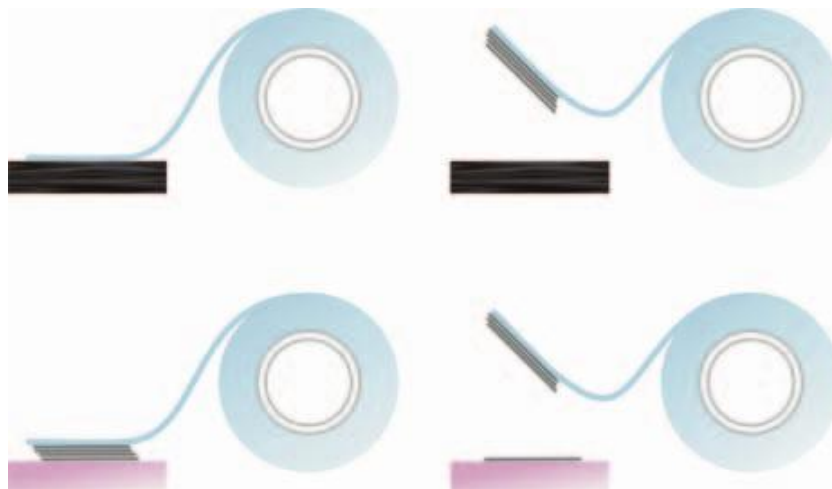
Η στεγνή αποφλοιώση ουσιαστικά αποτελεί τον διαχωρισμό υλικών με διαστρωματώσεις, σε λεπτά φύλλα μέσω μηχανικών, ηλεκτροστατικών ή ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων σε αέρα, κενό ή αδρανές περιβάλλον.

2.2.1 Μικρομηχανική διάσπαση (Micromechanical cleavage)

Η μικρομηχανική διάσπαση [Εικόνα 2-Π], χρησιμοποιήθηκε για δεκαετίες στο τομέα της κρυσταλλογραφίας. Το 1999, για πρώτη φορά γίνεται αναφορά για ανεύρεση μίας νέας ελεγχόμενης μεθόδου διαχωρισμού του γραφίτη σε ανθρακικά φίλμ, που αποτελούνταν από αρκετές στρώσεις γραφενίου.

Αυτή η μέθοδος αποτελεί την πρώτη και την απλούστερη συνθετική οδό γραφενίου. Το εκτεταμένο τρίψιμο της επιφάνειας του γραφίτη σε μία επίπεδη επιφάνεια μπορεί να αποδώσει πολλαπλές, αλλά ακόμα και ατομικές στρώσεις, από πλάκες γραφενίου. Η μικρομηχανική αποφλοιώση, αποτέλεσε τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε από τους Geim και Novoselov και που τους χάρισε το Nobel Φυσικής. Συγκεκριμένα με την χρήση κολλητικής ταινίας επιτεύχθηκε διαδοχικός διαχωρισμός επιπέδων γραφενίου από γραφίτη έως ότου η ποσότητα γραφίτη που απέμεινε ήταν ουσιαστικά μονοατομικά επίπεδα γραφενίου

Ωστόσο, σήμερα έχει βελτιστοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό, με στόχο την αύξηση της ποιότητας των προϊόντων που προκύπτουν. Παρόλα αυτά η μέθοδος αδυνατεί να εφαρμοστεί ευρέως και σε εμπορικό επίπεδο, λόγω της μικρής δυνατότητας παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων.[10] [13]



Εικόνα 2-Π: Μικρομηχανική διάσπαση

2.2.2 Ανοδική συγκόλληση (Anodic bonding)

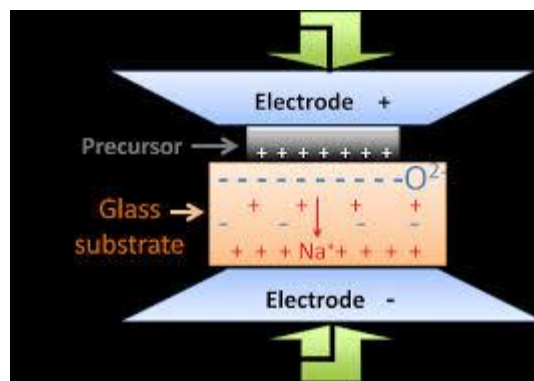
Η ανοδική συγκόλληση αποτελεί μία απλή μέθοδο η οποία συνηθίζεται να χρησιμοποιείται στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, κυρίως για τη συγκόλληση πυριτίου (Si) σε γυαλί, για την προστασία του από υγρασία και άλλες μολύνσεις.

Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε και για τη σύνθεση μονών φύλλων γραφενίου (Single Layer Graphite, SLG). Το πυρίτιο αντικαταστάθηκε από γραφίτη σε μορφή πούδρας, και στη βέλτιστη θερμοκρασία και τάση, προκύπτει ηλεκτροστατική συγκόλληση του γραφίτη στο γυαλί, όπου με μηχανική απομάκρυνση του γραφίτη λαμβάνεται γραφένιο, χωρίς τη χρήση κάποιου κολλητικού μέσου.

Αναλυτικά, ο γραφίτης συμπιέζεται ανάμεσα στο γυάλινο υπόστρωμα και στην μεταλλική επαφή, και εφαρμόζεται μια υψηλή τάση, της τάξης των 0,5-2 kV, Κατόπιν, θερμαίνεται το γυάλινο υπόστρωμα σε θερμοκρασία περίπου 200°C για 10-20min.

Με την εφαρμογή μιας θετικής τάσης στην πάνω επιφάνεια της επαφής, συσσωρεύεται αρνητικό φορτίο στην πλευρά του γυαλιού που προσπίπτει στο θετικό ηλεκτρόδιο, προκαλώντας διάσπαση του Na_2O σε ιόντα Na^+ και O^{2-} . Τότε, τα ιόντα νατρίου κινούνται προς το γυαλί, ενώ τα ιόντα οξυγόνου παραμένουν στάσιμα στη διεπιφάνεια γραφίτη-γυαλιού, δημιουργώντας υψηλής τάσης ηλεκτρικό πεδίο.

Αρκετές στρώσεις γραφίτη, μαζί με στρώσεις γραφενίου, συγκολλούνται επάνω στην γυάλινη επιφάνεια μέσω της ηλεκτροστατικής έλξης και με ελεγχόμενη τάση καθορίζεται το μέγεθος και το σχήμα τους. [10] [17]



Εικόνα 2-III: Ανοδική συγκόλληση

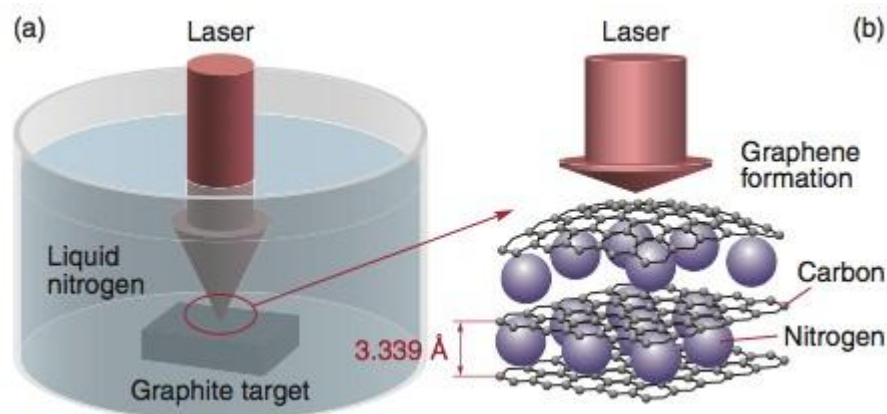
2.2.3 Εκτομή με laser και φωτοαποφλοίωση (Laser ablation and photoexfoliation)

Η μέθοδος της εκτομής με laser χρησιμοποιεί μια ακτίνα laser για την απομάκρυνση υλικού από μία στερεή επιφάνεια. Εάν η διαδικασία της ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα την απόσπαση μερικής ή ολόκληρης στοιβάδας από το υλικό, τότε ονομάζεται φωτοαποφλοίωση.

Οι παλμοί του laser χρησιμοποιούνται για την αποφλοίωση νιφάδων γραφίτη. Διαμορφώνοντας την ιδανική ενέργεια στην ακτίνα του laser, επιτρέπεται η ακριβής διαμόρφωση του γραφενίου. Η διαδικασία βελτιστοποιείται όταν λαμβάνει χώρα υπό κενό ή σε αδρανή ατμόσφαιρα, καθώς η αποκόλληση σε ατμόσφαιρα τείνει να οξειδώνει το γραφένιο.

Πιο συγκεκριμένα, ο γραφίτης τοποθετείται σε υγρό άζωτο και εκτίθεται στην ακτινοβολία. Με την θέρμανση το υγρό άζωτο που έχει εισχωρήσει στα κενά ανάμεσα στα φύλλα γραφενίου εξατμίζεται, και τα επίπεδα αποκολλούνται λόγω της διόγκωσης από την εξάτμιση. Ο αριθμός των γραφενίων που προκύπτει είναι ανάλογος του αριθμού βολών λέιζερ, και ως εκ τούτου, εξαρτάται από την ενέργεια και την γωνία του λέιζερ.

Η μέθοδος αποδίδει προϊόντα λίγων φύλλων γραφενίου, γραφιτικά φίλμ και γενικές ανθρακικές νανοδομές. Τα αποτελέσματα δεν είναι ενθαρρυντικά, αλλά η μεταφορά της μεθόδου στην βιομηχανική κλίμακα έχει δυναμικό ανάπτυξης εκμεταλλευόμενη την δυνατότητα ταχείας κυκλοφορίας υγρού αζώτου. [10] [18]

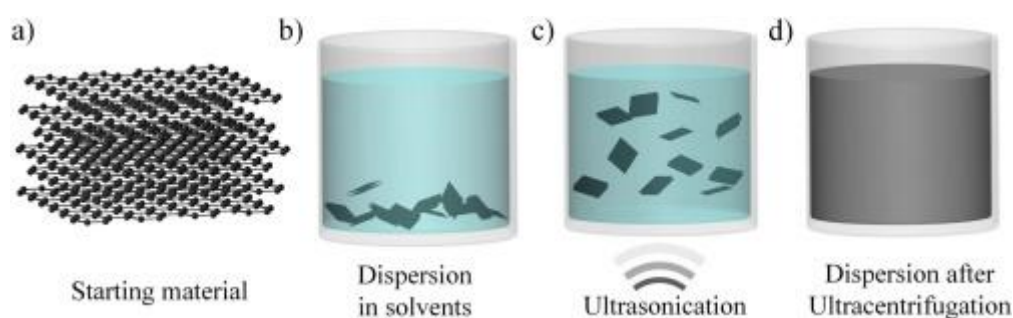


Εικόνα 2-IV: Φωτοαποφλοίωση γραφίτη

2.3 Αποφλοιώση υγρής φάσης (Liquid-Phase Exfoliation, LPE)

Ο γραφίτης μπορεί να αποφλοιωθεί σε υγρό περιβάλλον αξιοποιώντας την μέθοδο των υπερήχων προκειμένου να παραληφθούν μονοεπίπεδα και μερικών επιπέδων φύλλα γραφενίου. Η άμεση αποφλοιώση υγρής φάσης του γραφίτη προς παραγωγή γραφενίου, είναι μια βολική μέθοδος για τη δημιουργία ικανοποιητικών δειγμάτων γραφενίου, αλλά όχι ακόμα σε μεγάλες ποσότητες.

Συγκεκριμένα, δημιουργούνται αιωρήματα, για την μετατροπή του γραφίτη σε γραφένιο, απλά με την διασπορά του σε κάποιο κατάλληλο διαλύτη. Ακολουθεί η αποφλοιώση με την μέθοδο των υπερήχων, και το τελικό βήμα περιλαμβάνει τον διαχωρισμό και την παραλαβή του γραφενίου.



Εικόνα 2-V: Αποφλοιώσης υγρής φάσης

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται νιφάδες και πούδρα γραφίτη αλλά και οξείδιο του γραφίτη. Η ένταση και ο χρόνος εφαρμογής των υπερήχων ποικίλει ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα και το ιξώδες του διαλύτη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει το τελευταίο βήμα, καθώς πρέπει να διαχωριστούν οι αποφλοιωμένες νιφάδες από τις αναποφλοιωτές, και συγκεκριμένοι διαλύτες το καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολο.

Συνήθως, ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκέντρωση.

Οι ιδανικοί διαλύτες για την σύνθεση γραφενίου με τη συγκεκριμένη μέθοδο, είναι αυτοί οι οποίοι θα μπορέσουν να ελαχιστοποιήσουν την διεπιφανειακή τάση (mN/m) μεταξύ του υγρού και γραφενίου. Η διεπιφανειακή τάση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο όταν στερεές επιφάνειες βυθίζονται σε υγρό μέσο, καθώς υψηλή διεπιφανειακή τάση μεταξύ στερεών και υγρών προσδίδει φτωχή ικανότητα διασποράς του στερεού στον διαλύτη.

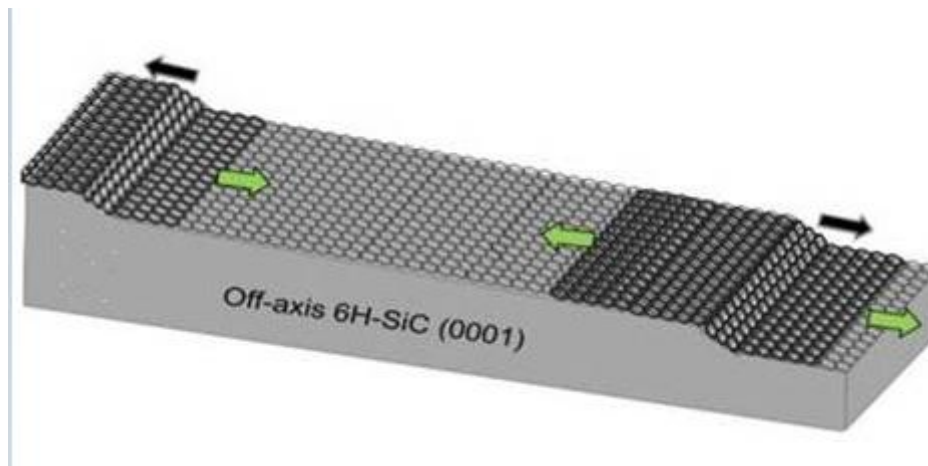
Τα υγρά με επιφανειακή τάση (ιδιότητα της επιφάνειας ενός υγρού, που της επιτρέπει να αντιστέκεται σε εξωτερικές δυνάμεις, λόγω της φύσης των μορίων του) $\gamma = 40 \text{ mN / m}$, είναι οι καλύτεροι διαλύτες για την διασπορά των νιφάδων γραφενίου και γραφίτη, αφού ελαχιστοποιούν τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ του διαλύτη και του γραφενίου. Συνήθως τέτοιοι διαλύτες έχουν υψηλό σημείο ζέσεως, που καθιστά την απομάκρυνσή τους δύσκολη και επιρρεπείς σε καταπονήσεις του γραφενίου πλέγματος, όπως συμβαίνει με την επιλογή του DMF(N,N-Dimethylformamide).[10] [13] [15] [16]

2.4 Ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (Growth on SiC)

Η παραγωγή γραφίτη, μέσω ανόπτωσης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του καρβιδίου του πυριτίου, αποτελεί μία σημαντική προσέγγιση ειδικά για την βιομηχανία των ημιαγωγών καθώς τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλη επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις [Εικόνα2-VI].

Το καρβίδιο του πυριτίου θερμαίνεται σε θερμοκρασία 1000-1500°C για μερικά λεπτά σε υπερύψηλο κενό με αποτέλεσμα τα άτομα του πυριτίου να εξαχνώνονται. Η απομάκρυνση των ατόμων του πυριτίου επιτρέπει στα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται στην επιφάνεια να αναδιοργανώνονται στο χώρο και τελικά να σχηματίσουν τη γραφενική δομή. Το πάχος αυτών των φύλλων εξαρτάται από τον χρόνο ανόπτωσης και τη θερμοκρασία.

Παρά τα προτερήματα χρήσης αυτής της μεθόδου όμως υπάρχουν και ορισμένα εμπόδια που οφείλουν να ξεπεραστούν. Για παράδειγμα, η δυσκολία να ελεγχθεί πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται, όπως επίσης και ο διαφορετικός επιταξικός ρυθμός ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του SiC (Si-face & C-face). Παρόμοιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν και σε άλλες μεταλλικές επιφάνειες όπως αυτές του Ρουθηνίου, Ιριδίου, Νικελίου, Κοβαλτίου και Λευκόχρυσου, αλλά η πραγματικής αξίας παραγωγή είναι σε καρβίδια του πυριτίου, μιας και μαζί με το υπόστρωμα έχει απευθείας εφαρμογή στην βιομηχανία κυκλωμάτων. [10] [19]

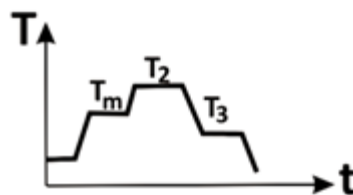


Εικόνα2-VI: Ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου

2.5 Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα με κατακρήμνιση (Growth on metals by precipitation)

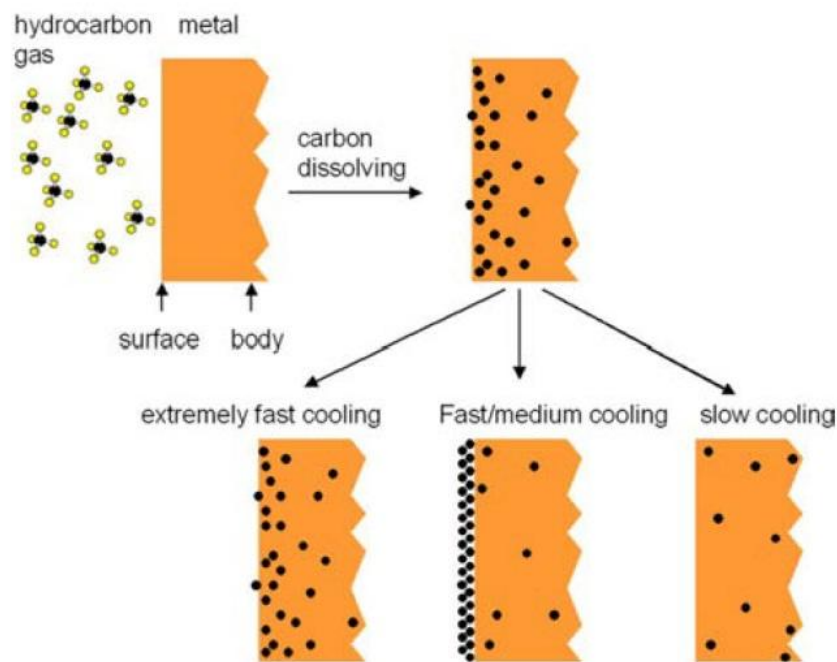
Η ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα με κατακρήμνιση αποτελεί μία μέθοδο ανάπτυξης φύλλων γραφενίου μεγάλης επιφάνειας, με χαμηλό κόστος και ευκολία μεταβίβασης στην μαζική παραγωγή, μιας και απαιτεί εξοπλισμό που υπάρχει ήδη στην βιομηχανία. Η συγκεκριμένη μέθοδος πραγματοποιείται αρχικά με διάλυση άνθρακα σε τήγμα μετάλλου μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας, και έπειτα την ανάπτυξη αυτού στην λιωμένη επιφάνεια σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Πιο αναλυτικά, πηγή άνθρακα τοποθετείται σε τήγμα μετάλλου υψηλής θερμοκρασίας (T_m). Η υψηλή θερμοκρασία λιώνει το μέταλλο και ο άνθρακας διαλύεται μέσα στο μέταλλο μέχρι να φτάσει σε σημείο κορεσμού (T_2). Στη συνέχεια, με μείωση της θερμοκρασίας (T_3), η διαλυτότητα του άνθρακα μειώνεται, και ο ακόρεστος άνθρακας κατακρημνίζεται στην επιφάνεια του τήγατος, σχηματίζοντας υμένα γραφίτη. Το πάχος αυτών ποικίλει ανάλογα με την ποσότητα του άνθρακα που ανέβηκε στην επιφάνεια και τον ρυθμό ψύξης. Η διεργασία αυτή γίνεται συνήθως σε αδρανή ατμόσφαιρα.



Εικόνα 2-VII: Διάγραμμα θερμοκρασιών της διεργασίας

Διαφορετικά μεταλλικά υποστρώματα, και μελέτη των διαγραμμάτων φάσεων τους, καθιστούν την ποσότητα του άνθρακα που θα σχηματιστεί στην επιφάνεια ελεγχόμενη. Συνεπώς υπάρχει έλεγχος για τον πάχος των γραφιτικών φύλλων, και είναι δυνατή η παραγωγή μερικών επιπέδων γραφενίου. Η μέθοδος είναι πραγματοποιήσιμη με χρήση φθηνών μετάλλων, όπως νικελίου και κοβαλτίου. Μελέτη έχει γίνει και με πολυτιμότερα μέταλλα, όπως ιρίδιο και λευκόχρυσος, αλλά μόνο για την μελέτη του μηχανισμού ανάπτυξης.[10] [20]



Εικόνα2-VIII: Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα με κατακρήμνιση

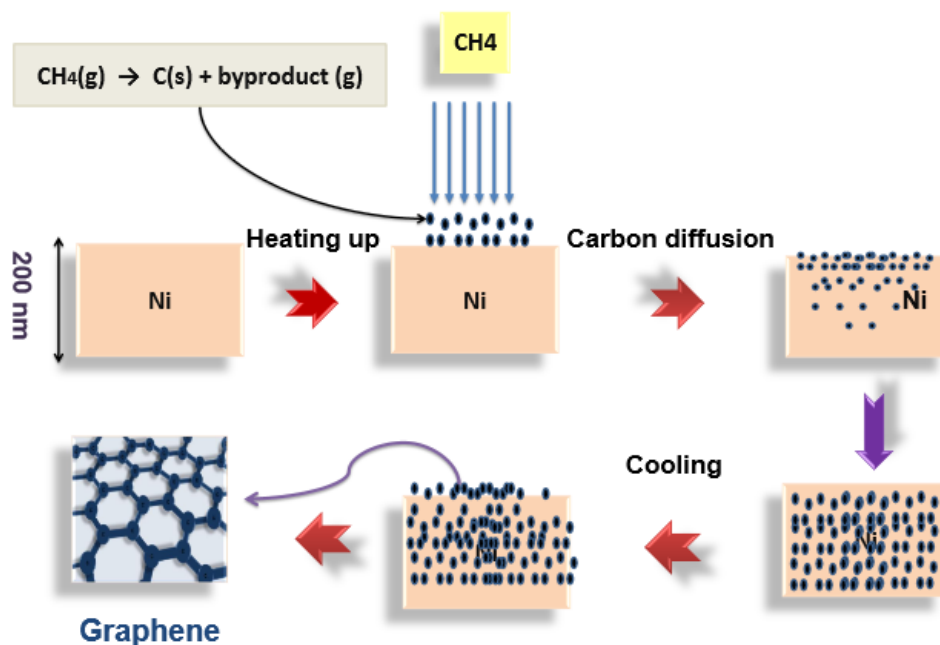
2.6 Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Η χημική εναπόθεση από ατμό (CVD) είναι μία διαδικασία που ευρέως χρησιμοποιείται για την εναπόθεση ή την ανάπτυξη φιλμ, κρυσταλλικών και άμορφων, από στερεά, υγρά και αέρια δομικά στοιχεία πολλών υλικών. Το γραφένιο μπορεί να παρασκευαστεί μέσω αυτής. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης γραφενίου με τη μέθοδο CVD αναφέρθηκε το 2006 από το Somani, ο οποίος χρησιμοποίησε καμφορά σαν πρόδρομη ένωση επάνω σε επιφάνεια νικελίου [Εικόνα 2-IX].

Γενικότερα, μία τυπική διαδικασία CVD περιλαμβάνει την διάλυση του άνθρακα πάνω σε υπόστρωμα νικελίου, ακολουθούμενη από κατακρήμνιση του άνθρακα πάνω

στο υπόστρωμα με την ψύξη του. Στην συνέχεια το υπόστρωμα τοποθετείται σε θάλαμο CVD, που βρίσκεται υπό κενό και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C, όπου πραγματοποιείται ροή αέριων υδρογονανθράκων. Το πάχος και η κρυσταλλικότητα του γραφενίου εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του άνθρακα στο υπόστρωμα, τον ρυθμό ψύξης, και το είδος του υδρογονάνθρακα που χρησιμοποιείται στον θάλαμο

Μία άλλη μέθοδος CVD που χρησιμοποιείται είναι αυτή με συνεισφορά πλάσματος (PECVD), η οποία δίνει τελικά προϊόντα μεγάλου πάχους. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μεθάνιο (CH₄) σε ατμόσφαιρα H₂ και πίεση της τάξης των 12Pa. Ο μηχανισμός ανάπτυξης περιγράφεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ δύο διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα. Της εναπόθεσης του γραφενίου μέσω της επιφανειακής διάχυσης των ανθρακικών σωματιδίων από το πρόδρομο αέριο, και της εγχάραξης που προκαλείται από τη ροή υδρογόνου. Η κάθετη διαμόρφωση που έχουν τα φύλλα γραφενίου που προκύπτουν, και παράγονται με αυτή τη μέθοδο, οφείλεται στην διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται μέσα στο πλάσμα.



Εικόνα 2-IX: Χημική εναπόθεση μεθανίου

Η χημική εναπόθεση ατμών προς σχηματισμό γραφενίου είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος, αφού συμβιβάζει ελεγχόμενο κόστος με υψηλό βαθμό καθαρότητας και διαθέτει προοπτικές για μαζική παραγωγή. Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν, η σχετικά ανομοιόμορφη εναπόθεση στρώματος και η έντονη εξάρτηση της ποιότητας του τελικού προϊόντος από τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας, όπως για

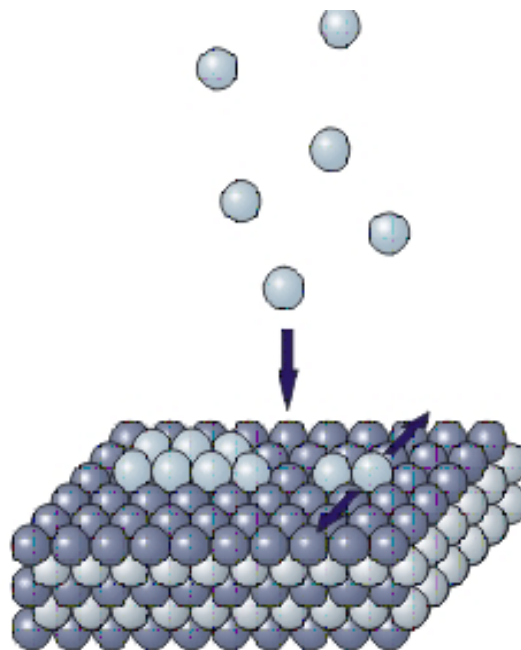
παράδειγμα το ρυθμό ψύξης του υποστρώματος μετά το στάδιο της εναπόθεσης.[10] [21]

2.7 Επίταξη με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy, MBE)

Η επίταξη με μοριακές δέσμες, χρησιμοποιείται ευρέως για την εναπόθεση και ανάπτυξη σύνθετων ημιαγωγών. Στο παρελθόν, χρησιμοποιούνταν για την ανάπτυξη γραφιτικών φύλλων με υψηλής καθαρότητας πηγών, σε μία ποικιλία υποστρωμάτων όπως SiC , Al_2O_3 , σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από $400\text{-}1100^\circ\text{C}$. Παρ' όλα αυτά, τα παραγόμενα φιλμ είχαν πολλές κρυσταλλικές ατέλειες και η μέθοδος ελλιπή έλεγχο των επιπέδων, αφού η μέθοδος είναι θερμική και είναι άγνωστο αν η εναπόθεση θα γίνει στην άμορφη ή στην ναοκρυσταλλική φάση.

Ο λόγος για τον οποίο προέκυπταν ελαττωματικοί κρύσταλλοι, είναι το ότι η μέθοδος βασίζεται σε μοριακές δέσμες στοιχείων που προσκρούουν στο υπόστρωμα χωρίς να μπορούν να περιοριστούν. Έτσι, υπάρχει η πιθανότητα ο άνθρακας να εναποτίθεται σε περιοχές όπου έχει ήδη αναπτυχθεί γραφένιο με αποτέλεσμα να λειτουργεί καταστρεπτικά.

Γενικά, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν μπορεί να συγκριθεί, ούτε και να χρησιμοποιηθεί όπως οι προαναφερθείσες μέθοδοι καθώς δεν μπορεί να δώσει φύλλα γραφενίου υψηλής ποιότητας. Παρ' όλα αυτά, θα μπορούσε να λειτουργήσει για την ανάπτυξη διηλεκτρικών και άλλων υλικών σε γραφένιο.[10] [22]



Εικόνα2-X: Επίταξη με μοριακές δέσμες

2.8 Χημική τομή νανοσωλήνων άνθρακα

Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην παραγωγή νανολωρίδων (nanoribbons) γραφένιου μέσω της χημικής επεξεργασίας νανοσωλήνων άνθρακα. Στη συγκεκριμένη μέθοδο, η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα διαταράσσεται και αρχίζει να ξεδιπλώνεται (unzipping) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό γραφενικών πλεγμάτων.

Συγκεκριμένα, τοποθετούνται νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4) και στη συνέχεια πραγματοποιείται κατεργασία τους με υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$). Σε αυτή την φάση παρατηρείται θραύση των χημικών δεσμών κατά μήκος των νανοσωλήνων και δημιουργία οξειδωμένων γραφενικών νανολωρίδων.

Τέλος, είναι απαραίτητη η μετέπειτα χημική τους αναγωγή χωρίς όμως, να επιτυγχάνεται απομάκρυνση όλων των οξυγονούχων ατελειών με αποτέλεσμα τα προϊόντα αυτής της συνθετικής οδού να μην παρουσιάζουν τις αυξημένες ηλεκτρικές ιδιότητες του καθαρού μονοεπίπεδου γραφένιου. Διαφορετικά, το ξετύλιγμα των νανοσωλήνων, μπορεί να γίνει με εγχάραξη με πλάσμα σε ροή Αργού. [10] [23]

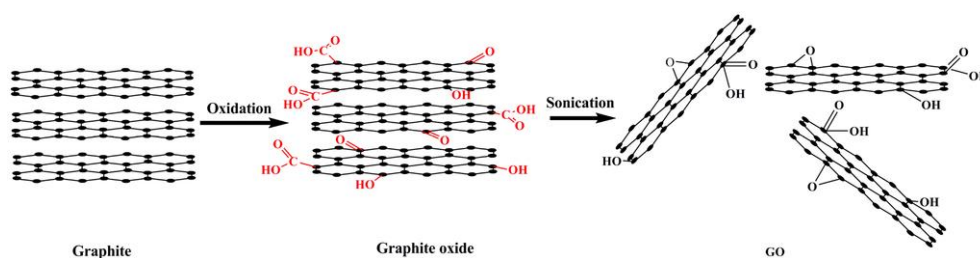


Εικόνα 2-XI: Ξετύλιγμα νανοσωλήνων

2.9 Χημική αποφλοίωση οξειδίου του γραφίτη (Chemical exfoliation of graphite oxide).

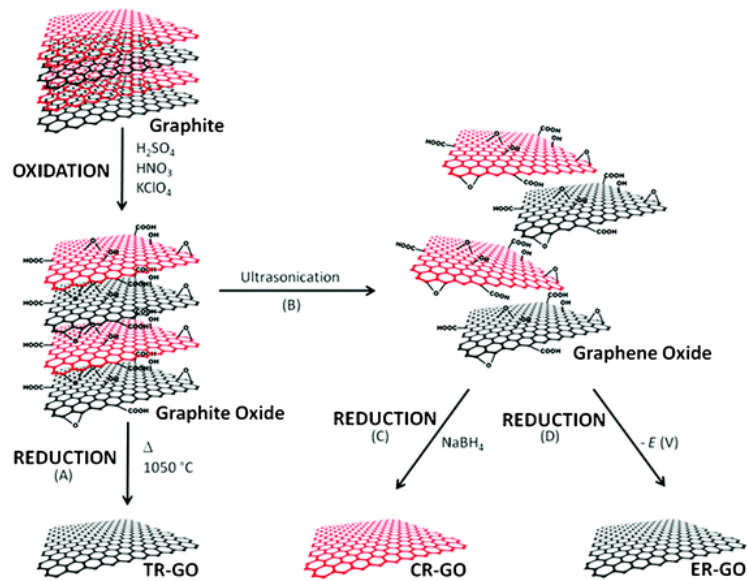
Η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp^3 υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεμένες στις άκρες των sp^2 ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο το οξύδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου.

Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη (GO) με τη χρήση της μεθόδου των Hummers-Offeman (1957) ή κάποια παραλλαγή της. Η μέθοδος περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$) και υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$), με σκοπό να οξειδωθεί και άτομα οξυγόνου να εισέλθουν ανάμεσα στα επίπεδα του πλέγματος. Έπειτα ακολουθεί αναγωγή με προσθήκη ενέργειας, συνήθως θερμικά ή με υπερήχους, ώστε τα επιτευχθεί αποφλοίωση και να ληφθούν τα γραφιτικά προϊόντα πάχους μερικών επιπέδων.



Εικόνα 2-XII: Οξύδιο του γραφίτη και του γραφενίου(GO)

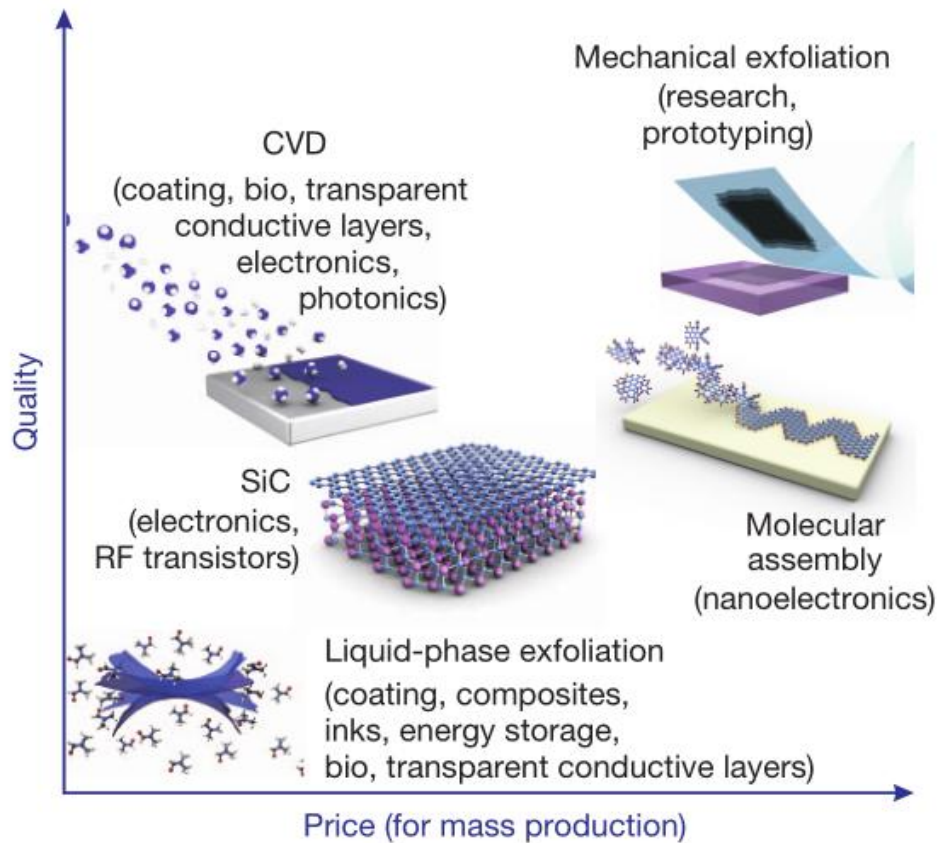
Τα προϊόντα αποτελούνται από μικρή ποσότητα γραφενίων αλλά κυρίως από οξύδιο του γραφενίου. Παρά το γεγονός ότι οξύδιο του γραφίτη και οξύδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά. Το οξύδιο του γραφενίου είναι ένα μονοεπίπεδο υλικό, που προκύπτει από την απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη. Σημαντικές ατέλειες μπορεί να δημιουργηθούν από την απότομη διόγκωση, και να καταστρέψουν τοπικά την εξαγωνική δομή του πλέγματος. Καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες παραμένουν, και προσδίδουν αρνητική φόρτιση στο πλέγμα, που το καθιστά επεξεργάσιμο σε υδατικούς, αλκοολικούς και κάποιους οργανικούς διαλύτες. Οι ρίζες αυτές δίνουν επίσης την δυνατότητα για πληθώρα αντιδράσεων και χημική τροποποίηση(functionalization). Το οξύδιο του γραφενίου θεωρείται μονωτής λόγω του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου, αλλά μπορεί να αναχθεί με χρήση αναγωγικών μέσων, όπως η υδραζίνη αλλά και με θέρμανση ή εφαρμογή δυναμικού.[08] [10] [12] [24] [25] [26]



Εικόνα 2-XIII: Χημική οξείδωση του γραφίτη και τρόποι αναγωγής

2.10 Οικονομική επισκόπηση των μεθόδων σύνθεσης

Τα δύο βασικά κριτήρια με βάση τα οποία επιλέγεται η μέθοδος σύνθεσης του γραφενίου είναι η ποιότητα του παραγόμενου γραφενίου και το κόστος της μεθόδου παραγωγής. Τα παραπάνω κριτήρια οδηγούν στην τελική απόφαση, για την επιλογή της μεθόδου προκειμένου να παραχθεί το γραφένιο. Στην Εικόνα 2-XIV απεικονίζονται κάποιες από τις καλύτερης ποιότητας μεθόδους που χρησιμοποιούνται. Είναι διακριτό ότι η πιο ακριβή μέθοδος είναι η μικρομηχανική διάσπαση, δηλαδή η πρωταρχική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για σύνθεση τη γραφενίου, και η πιο φθηνή μέθοδος είναι η αποφλοίωση υγρής φάσης.



Εικόνα 2-XIV: Σχέση ποιότητας – παραγωγής.

Οι φθηνότερες διεργασίες έχουν ήδη ξεκινήσει να παράγουν γραφένιο για εφαρμογές στην αγορά. Υψηλής συχνότητας τρανζίστορ παρασκευασμένα σε πυριτικό υπόστρωμα, θα κατακλύσουν την αγορά μέσα στα επόμενα δέκα χρόνια, όταν η ανάγκη για τεχνολογία ξεπεράσει τον ανταγωνισμό. Σε αυτό το χρονικό διάστημα, οι μελέτες για βελτιστοποίηση των μεθόδων παραγωγής θα έχουν τελειώσει. Η εικόνα στην τώρα εξέλιξη δείχνει πάντως πως καμία τεχνική δεν θα ξεχωρίσει. Το υψηλής ποιότητας γραφένιο από μικρομηχανική διάσπαση θα έχει τις εφαρμογές του, αλλά και το χαμηλότερης ποιότητας οξείδιο του γραφένιου θα έχει την θέση του στην αγορά ως προς εύκολα τροποποιήσιμο επίπεδο. Η απευθείας σύνθεση γραφενίου σε υποστρώματα θα προτιμηθεί για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Το μόνο σίγουρο είναι πως η μελλοντική τεχνολογία θα χτιστεί γύρω από το γραφένιο.[05] [06] [07] [12]

Κεφάλαιο 3. Ιδιότητες και εφαρμογές του γραφενίου

3.1 Ιδιότητες

Οι ιδιότητες του γραφενίου είναι ποικίλες και μοναδικές. Αποτελούν το βασικό λόγο για τον οποίο το γραφένιο έχει επικεντρώσει το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον πάνω του από τομείς όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών, μετά από την πρόσφατη ανακάλυψή του. Μπορεί πολλά από τα χαρακτηριστικά του να είναι αληθή μόνο για τα καθαρότερα υψηλής ποιότητας φύλλα γραφενίου που παράγονται με μικρομηχανική αποφλοΐωση, και για το εναποθεμένο γραφένιο σε ξεχωριστά υποστρώματα, όμως καθώς οι άλλες τεχνικές διαρκώς εξελίσσονται, υπάρχει τεράστιο δυναμικό βελτίωσης. Επιπλέον, συνεχώς ανακαλύπτονται νέα στοιχεία για αυτό, με αποτέλεσμα να διευρύνονται οι γνώσεις για τις ιδιότητές του. Παρακάτω γίνεται μία προσπάθεια συγκέντρωσης και κατηγοριοποίησης των πιο σημαντικών ιδιοτήτων του.[27]

3.1.1 Μηχανικές

Το γραφένιο πρόκειται για το πιο λεπτό και το πιο ανθεκτικό υλικό που έχει μετρηθεί έως και σήμερα. Είναι ισχυρότερο από το διαμάντι και 300 φορές ανθεκτικότερο από το ατσάλι. Συγκεκριμένα, το μέτρο Young που υπολογίστηκε με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) παίρνει τιμές περίπου 1 TPa, ενώ η αντοχή του σε θραύση υπολογίζεται στα 130 GPa.

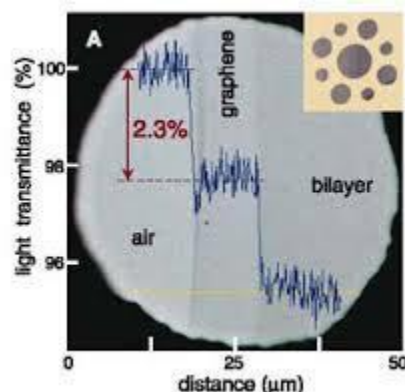
Το γεγονός του ότι το γραφένιο είναι τόσο ανθεκτικό, οφείλεται στους δεσμούς του. Ο δεσμός sp^2 μεταξύ άνθρακα-άνθρακα, απόστασης περίπου 0,142nm, είναι ο πιο ισχυρός δεσμός που έχει μετρηθεί μέχρι και σήμερα. Αυτό εξηγεί το μέγεθος της ανθεκτικότητας του ως υλικό. Λόγω της μεγάλης του επιφανειακής ενέργειας το γραφένιο τείνει να λυγίζει σε κυλινδρικό σχήμα.[28] [29]

Όπως συμβαίνει σε όλα τα υλικά, περιοχές στο πλέγμα του γραφενίου υπόκεινται σε θερμικές και κβαντικές αυξομειώσεις. Αυτές κάνουν το πλέγμα να ταλαντώνεται. Όταν ενισχύονται από σπές στο πλέγμα, αποφέρουν αρνητικό λόγο Poisson, και αυτό κάνει το γραφένιο το λεπτότερο αυξητικό υλικό μέχρι τώρα. Ως αυξητικό υλικό (Auxetic material) χαρακτηρίζεται το υλικό που όταν τεντώνεται, λεπταίνει κάθετα στην φορά άσκησης της δύναμης [30]

3.1.2 Οπτικές

Το γραφένιο αποτελεί ένα υλικό αδιαφανές το οποίο απορροφά περίπου το 2,3% του ορατού φωτός (και 2,6% του πράσινου φωτός). [Εικόνα 3-I] 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.

Η απορρόφηση που παρατηρείται στο γραφένιο αυξάνεται γραμμικά με την ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων του γραφενίου, τα οποία στοιβάζονται προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο. Συνεπώς, όσο περισσότερα φύλλα γραφενίου περιέχει το υλικό, τόσο μεγαλύτερη απορρόφηση θα παρουσιάσει. [31] [32] [33]



Εικόνα 3-I: Απεικόνιση της οπτικής διαπερατότητας μονοστρωματικού και ολιγοστρωματικού γραφενίου

3.1.3 Θερμικές

Το γραφένιο αποτελεί ένα πολύ καλό αγωγό της θερμότητας. Έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από τις περισσότερες μορφές άνθρακα, όπως τους νανοσωλήνες και το διαμάντι.

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 συντίθενται 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.[34]

3.1.4 Χημικές

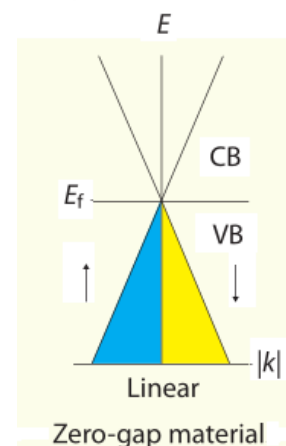
Το γραφένιο είναι η μόνη μορφή στερεού, στην οποία κάθε άτομο είναι διαθέσιμο να αντιδράσει από δύο πλευρές, λόγω της δισδιάστατης μορφής του. Τα άτομα στα άκρα του είναι ιδιαίτερα δραστικά για χημικές αντιδράσεις. Αυτό είναι ένα τρομερό πλεονέκτημα, μιας και έχει τον μεγαλύτερο λόγο ακριανών ατόμων απέναντι σε κάθε αλλότροπο. Ακριβώς όπως στους νανοσωλήνες και τα φουλερένια, είναι δυνατή η χημική τροποποίηση με αζωτούχες και οξυγονούχες δραστικές ομάδες, ανοίγοντας ένα τεράστιο ερευνητικό κλάδο. Σκοπός του είναι να προσφέρει στο γραφένιο νέες ιδιότητες έπειτα από συνδυασμό. Ακόμα μπορεί να αναφερθεί ότι το γραφένιο έχει πολύ χαμηλό σημείο καύσης.[08] [07] [12] [35]

3.1.5 Ηλεκτρικές

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στο γραφένιο παρουσιάζουν οι ηλεκτρικές του ιδιότητες. Στο γραφένιο συναντώνται πρωταρχικά χαρακτηριστικά, και η διερεύνηση αυτών, θα απασχολεί την επιστημονική κοινότητα για χρόνια ακόμα. Έχει συμμετρία ηλεκτρονίων – οπών, ημιακέραιο (half integer) κβαντικό φαινόμενο Hall, και πεπερασμένη αγωγιμότητα για μηδενική συγκέντρωση φορέων φορτίου.

Ειδικότερα, το γραφένιο είναι υλικό που έχει μηδενικό ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στην ζώνη σθένους (Valance Band, VB) και την ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB). Οι δύο ζώνες συμπίπτουν στο επίπεδο Fermi (E_f), και τα υλικά αυτού του είδους χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί μηδενικού χάσματος (zero gap semiconductor). Στα υλικά αυτά δεν απαιτείται ελάχιστη ενέργεια για μεταφορά φορτίου ανάμεσα σε ηλεκτρόνια και οπές.

Το γραφένιο εμφανίζει γραμμική συμμετρική ενεργειακή εξάρτηση ως προς την ορμή. Δηλαδή οι φορείς φορτίου συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά



Εικόνα 3-II: Υλικό μηδενικού χάσματος

σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια). Στα λεπτότερα φύλλα γραφενίου η ταχύτητα κίνησης ηλεκτρονίων αγγίζει τα 750000 m/s, 0,0025 αυτής του φωτός. Πολύ μεγαλύτερη, όχι μόνο από τους αντίστοιχους ημιαγωγούς, αλλά και από μεταλλικές ενώσεις. Για αυτό το γραφένιο χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός με μεταλλική αγωγιμότητα. [36]

Η μεγάλη του αγωγιμότητα είναι ένα τεράστιο πλεονέκτημα, για την χρήση του στην ηλεκτρονική, όμως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει, για εφαρμογές ημιαγωγών. Περιορίζοντας τα ηλεκτρόνια στο γραφενικό πεδίο, μονοδιάστατες γραφενικές δομές, νανολωρίδες γραφενίου (graphenenanoribbons), μπορεί να αποκτηθούν. Αυτές είναι μία ιδιαίτερη κατηγορία νανοσυστήματος, στην οποία μονοδιάστατη μηδενική ενεργειακή διασπορά μπορεί να επιτευχθεί. Έτσι, το γραφένιο αποκτά συμπεριφορά ημιαγωγού, οι κατασκευασμένες νανολωρίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τρανζίστορ, και να γίνουν δομικά στοιχεία για τεχνολογικές εφαρμογές στην μοριακή ηλεκτρονική. Επιπρόσθετα, ανάλογα με το πάχος και την χειρομορφία των νανολωρίδων, η μαγνητική τους συμπεριφορά αλλάζει. Οι zigzagλωρίδες εμφανίζουν πολυονυμική ενεργειακή διασπορά και αντιφερομαγνητική τάξη. Οι armchair δεν είναι μαγνητικές και εμφανίζουν μηδενικό ή πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα ανάλογα με το πάχος του.

Τέλος, στις νανολωρίδες έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της βαλλιστικής μεταφοράς ηλεκτρονίων (ballistic electron transport), δηλαδή η κίνηση ηλεκτρονίων σε ένα μέσο με μηδενική ηλεκτρική αντίσταση λόγω διασποράς. Σε ένα τρισδιάστατο αγωγό τα ηλεκτρόνια θα διαχέονταν μέσα στο υλικό, αντίθετα, στη γραφενική δομή μπορούν να ταξιδέψουν μέχρι 1μm χωρίς να υποστούν διασπορά, αρκεί το μήκος της λωρίδας να είναι τουλάχιστον 100nm. [36] [37]

3.2 Εφαρμογές

Το γραφένιο χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο αριθμό ιδιοτήτων που το καθιστούν πολύ ενδιαφέρον. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου θα μπορούσε να βρει πολλές εφαρμογές στον τομέα της ηλεκτρονικής και την αποθήκευση ενέργειας, η μεγάλη ανθεκτικότητα που παρουσιάζει θα ήταν επίσης, χρήσιμη στον τομέα της μηχανικής αλλά και όλες οι υπόλοιπες, ιδιότητές του, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πάρα πολλούς επιστημονικούς χώρους. Παρακάτω αναλύονται μερικές από τις πιθανές μελλοντικές εφαρμογές του γραφενίου σε ποικίλους τομείς. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να αναφερθεί πως ο λόγος για τον οποίο γίνεται αναφορά μόνο σε πιθανές μελλοντικές εφαρμογές, είναι γιατί το γραφένιο αποτελεί ένα πρόσφατα ανακαλυφθέν υλικό. [26]

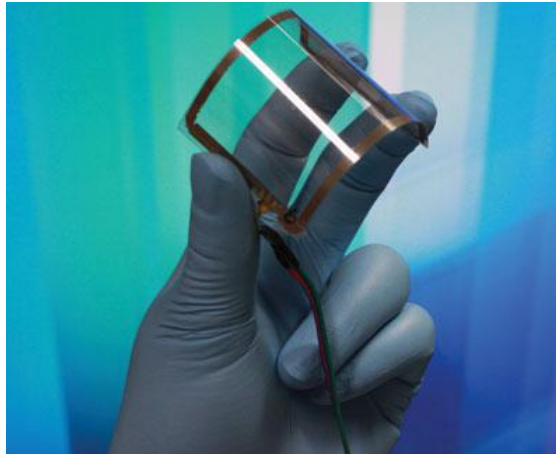
3.2.1 Οπτικοηλεκτρονική

Ένας τομέας στον οποίο το γραφένιο έχει αρχίσει να βρίσκει εφαρμογή είναι η οπτικοηλεκτρονική. Οι οθόνες αφής, οι οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD), και οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLED) είναι κάποιες από τις ηλεκτρονικές συσκευές οι οποίες θα μπορούσαν να αναβαθμιστούν μέσω του γραφενίου.

Συγκεκριμένα, για τις παραπάνω συσκευές απαιτείται ένα υλικό το οποίο προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο συγκεκριμένο τομέα θα πρέπει να μεταδίδει περισσότερο από το 90% του φωτός και να μπορεί να προσφέρει ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από $1 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Το γραφένιο είναι ένα σχεδόν διαυγές υλικό και μπορεί να μεταδώσει οπτικά μέχρι το 97,7% του φωτός. Είναι επίσης, εξαιρετικά αγωγίμο και θα μπορούσε να λειτουργήσει πολύ καλά σε οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως τις προαναφερθείσες οθόνες αφής.[38]

Σήμερα, το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό είναι το οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (ITO), που καλύπτει πλήρως τις ανάγκες της τελευταίας δεκαετίας σε τέτοιου είδους εφαρμογές. Παρόλα αυτά το συγκεκριμένο υλικό θεωρείται αρκετά ακριβό και επικίνδυνο (Indium lung disease) και με βάση τις τελευταίες έρευνες το γραφένιο θα μπορούσε να το αντικαταστήσει.[39]

Επιπλέον, το γεγονός του ότι το υψηλής ποιότητας γραφένιο έχει υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό και είναι αρκετά εύκαμπτο, καθιστά αναπόφευκτη τη χρήση του στην οπτικοηλεκτρονική. Επομένως, μελλοντικά θα ήταν δυνατή η δημιουργία διαδραστικών συσκευών, με αναβαθμισμένες πληροφορίες, ακόμα και εύκαμπτων οθονών.[38]



Εικόνα 3-III: Οθόνη αφής γραφενίου με διαφανή ηλεκτρόδια

3.2.2 Βιοϊατρική

Η βιοϊατρική αποτελεί ένα τομέα στον οποίο το γραφένιο θα μπορούσε εύκολα να βρει πολλές εφαρμογές και να αποτελέσει ένα αρκετά σημαντικό υλικό για πολλούς από τους τομείς της. Ωστόσο, λόγω της πρόσφατης ανακάλυψης του θα πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω αρκετοί άγνωστοι τομείς του, προκειμένου να γίνει αντιληπτή η βιοσυμβατότητα του. Η βιοσυμβατότητα του γραφενίου επικεντρώνεται κυρίως στην κλινική ασφάλεια του ως προς τον ασθενή και τον άνθρωπο, καθώς οι δοκιμές και τα πειράματα απαιτούν χρόνο. Επομένως είναι απαραίτητη η αναμονή ενός συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος προκειμένου να διασφαλιστεί η ακίνδυνη χρήση του.

Οι ιδιότητες που εμφανίζει το γραφένιο, δείχνουν ότι θα μπορούσε να φέρει επανάσταση σε αυτόν τον επιστημονικό τομέα με μια σειρά από ποικίλους τρόπους. Καθώς το γραφένιο είναι αρκετά λεπτό, ανθεκτικό και εμφανίζει αρκετά μεγάλη επιφάνεια και υψηλή αγωγιμότητα, το καθιστά αρκετά ικανό για τη δημιουργία βιοηλεκτρικών αισθητήρων και lab on a chip (LOC), ικανών να ανιχνεύουν τα επίπεδα της γλυκόζης, τα επίπεδα της αιμοσφαιρίνης, της χοληστερόλης στον άνθρωπο αλλά ακόμα και την αλληλουχία του DNA. [40] [41]

Η συγκεκριμένη εφαρμογή όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό, θα μπορούσε να αποτελεί σημαντική καινοτομία στο συγκεκριμένο χώρο, καθώς θα διευκόλυνε σε μεγάλο βαθμό τις διαδικασίες ανίχνευσης και ελέγχου ενός μεγάλου εύρους παθήσεων που αφορούν πλήθος ανθρώπων σε όλο τον κόσμο.

Επίσης, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ακόμα και ως αντιβιοτική θεραπεία αλλά και να συμβάλλει στην διάγνωση, τον έλεγχο αλλά ακόμα και την θεραπεία του καρκίνου. Όσον αφορά την πιθανή αντιβιοτική του δράση, θα μπορούσε να αντικαταστήσει φάρμακα στα οποία ο άνθρωπος λόγω αλόγιστης χρήσης έχει

αποκτήσει ανοσία. Στη δε ανίχνευση, διάγνωση και βελτίωση των μεθόδων θεραπείας του καρκίνου, θα μπορούσε να διευκολύνει την ιατρική στην θεραπεία των ασθενών. Συγκεκριμένα, μία ομάδα επιστημόνων κατάφεραν μέσω επεξεργασίας νανοδομών του οξειδίου του γραφενίου, να ενσωματωθεί στα καρκινικά κύτταρα, και με ειδική επεξεργασία τους, να μειώσουν την ποσότητα της ακτινοβολίας που παρέχεται στον ασθενή, προσφέροντας πιο ασφαλή θεραπεία. Τέλος, εξαιτίας της μοριακής δομής του θα μπορούσε να βρει εφαρμογή στην διαδικασία αναγέννησης ιστών, με χρήση στην ιατρική αλλά και την αισθητική.

Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό, σε περίπτωση ανάπτυξης τέτοιου είδους εφαρμογών και στην πράξη, το γραφένιο θα αποτελεί ένα μοναδικό και καινοτόμο υλικό που θα καλύπτει ακόμα και ανάγκες που μέχρι σήμερα δεν ήταν δυνατό να καλυφθούν με κανένα άλλο μέσο.[41] [42]

3.2.3 Υπερδιήθηση

Μία ακόμη ιδιότητα του γραφενίου είναι ότι ενώ επιτρέπει στο νερό να περάσει μέσα από αυτό, είναι σχεδόν αδιαπέραστο από άλλα υγρά και αέρια (ακόμη και σχετικά μικρά μόρια ηλίου). Αυτό σημαίνει ότι το γραφένιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέσο υπερδιήθησης και να ενεργεί σαν εμπόδιο μεταξύ δύο ουσιών. Όπως για παράδειγμα στον διαχωρισμό ελαίων ή πετρελαίου από το νερό. Μία αναγκαία διαδικασία στον βιολογικό καθαρισμό και την επεξεργασία απόβλητων.

Το πλεονέκτημα του γραφενίου είναι ότι έχει πάχος 1 ατόμου και μπορεί να διαμορφωθεί ως ηλεκτρονιακός μετρητής (στελεχών και πιέσεων) μεταξύ δύο ουσιών. Ομάδα ερευνητών στο Πανεπιστήμιο της Κολούμπια έχουν καταφέρει να δημιουργήσουν μονοστρωματικά φίλτρα γραφενίου με μεγέθη πόρων 5nm (ενώ οι πιο προηγμένες νανοπορώδεις μεμβράνες σήμερα έχουν μέγεθος πόρων 30 - 40nm) με αποτέλεσμα η πίεση κατά τη διάρκεια της υπερδιήθησης να είναι μειωμένη. Το γραφένιο είναι πολύ πιο ανθεκτικό και εύκαμπτο από το οξείδιο του αλουμινίου, το οποίο χρησιμοποιείται σήμερα στον τομέα της υπερδιήθησης, και θα μπορούσε να το αντικαταστήσει.[43] [44]

3.2.4 Υλικά υψηλών μηχανικών προδιαγραφών

Λόγω των μηχανικών του ιδιοτήτων, το γραφένιο δοκιμάζεται στην δημιουργία νέων υλικών, με προσθήκη αυτού σε πλέγματα, πολυμερή και υποστρώματα. Τα νέα

αυτά υλικά μπορούν να ακολουθήσουν την ανάγκη για μαζική παραγωγή σε αξιοποιήσιμο κόστος.

Σε μηχανές υψηλών επιδόσεων (αεροναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία) μέχρι σήμερα, γινόταν χρήση των ινών άνθρακα και κεραμικών προκειμένου να παραχθούν μέρη υψηλών αντοχών. Ωστόσο, το γραφένιο είναι ένα υλικό πολύ ελαφρύτερο και ανθεκτικότερο, και αναμένεται να αντικαταστήσει/συνδιαστεί με τα ήδη υπάρχουσα, με στόχο τη μείωση του βάρους (μαζί και την κατανάλωση καυσίμων) και την αύξηση της αντοχής.[44] [45]

3.2.5 Φωτοβολταϊκά Κελιά

Προσφέροντας πολύ χαμηλά επίπεδα απορρόφησης φωτός (γύρω στο 2,7% του λευκού φωτός), και παράλληλα παρουσιάζοντας υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση για το πυρίτιο (ή ΙΤΟ) στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως στην παραγωγή των φωτοβολταϊκών κυψελίδων, αλλά οι κυψέλες του πυριτίου είναι πολύ ακριβές στην κατασκευή τους.

Τα γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί συνδυαστικά στα φωτοβολταϊκά κελιά (Φ.Κ.) τρίτης γενιάς. Σε οργανικά Φ.Κ. το γραφένιο ως ημιαγωγός μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο φωτοενεργό υλικό και το μεταλλικό γραφένιο στα ηλεκτρόδια. Στα εύκαμπτα οργανικά Φ.Κ. ντοπαρισμένο μεταλλικό γραφένιο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο πάνω σε διάφανο πλαστικό υπόστρωμα. Φ.Κ. περοβσκιτών βασισμένα στο γραφένιο έχουν απόδοση μετατροπής ενέργειας 15,6% έναντι των καλύτερων κελιών γραφενίου-πυριτίου που φτάνουν μέχρι 14,5%. Γενικά ο συνδυασμός πολλών ιδιοτήτων του γραφενίου, όπως η αγωγιμότητα, η ελαστικότητα και η διαφανής φύση του, το καθιστούν πια απαραίτητο υλικό στα Φ.Κ..[45] [46] [47]

3.2.6 Αποθήκευση Ενέργειας

Ένας τομέας της έρευνας που μελετάται αρκετά τα τελευταία χρόνια είναι η αποθήκευση ενέργειας. Ενώ όλοι οι υπόλοιποι τομείς της ηλεκτρονικής προχωρούν με πολύ γρήγορο ρυθμό κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, αρκετά συχνά αντιμετωπίζεται το ζήτημα της αποθήκευσης της ενέργειας σε μπαταρίες και πυκνωτές. Το θέμα της αποθήκευσης ενέργειας αναπτύσσεται με πολύ βραδύτερο ρυθμό.

Το πρόβλημα βρίσκεται κυρίως στο γεγονός του ότι ενώ η μπαταρία μπορεί να κρατήσει πιθανώς αρκετή ενέργεια, καταλαμβάνει μεγάλη χρονική διάρκεια μέχρι να

φορτιστεί. Αντιθέτως, ένας πυκνωτής, μπορεί να φορτιστεί πολύ γρήγορα, αλλά δεν έχει τη δυνατότητα να κρατήσει σχετικά αρκετή ενέργεια. Η λύση βρίσκεται στην ανάπτυξη στοιχείων αποθήκευσης ενέργειας, με βελτίωση της ταχύτητας φόρτισης και της χωρητικότητας.

Σήμερα, οι επιστήμονες εργάζονται για την ενίσχυση των δυνατοτήτων των μπαταριών ιόντων λιθίου (με γραφένιο στην άνοδο) προσφέροντας πολύ υψηλότερες χωρητικότητες αποθήκευσης με πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Επίσης, μελετάται η χρήση του γραφένιου στην παρασκευή υπερπυκνωτών που είναι σε θέση να αποθηκεύσουν μεγαλύτερο ποσό ηλεκτρικής ενέργειας. Σε συνδυασμό με κατασκευές μικρότερης κλίμακας μπορούν να αναπτυχθούν μικρο-υπερπυκνωτές με βάση το γραφένιο, για χρήση τους σε συσκευές χαμηλής ενεργειακής απαίτησης, όπως έξυπνα τηλέφωνα ή φορητούς υπολογιστές.[48] [49] [50]

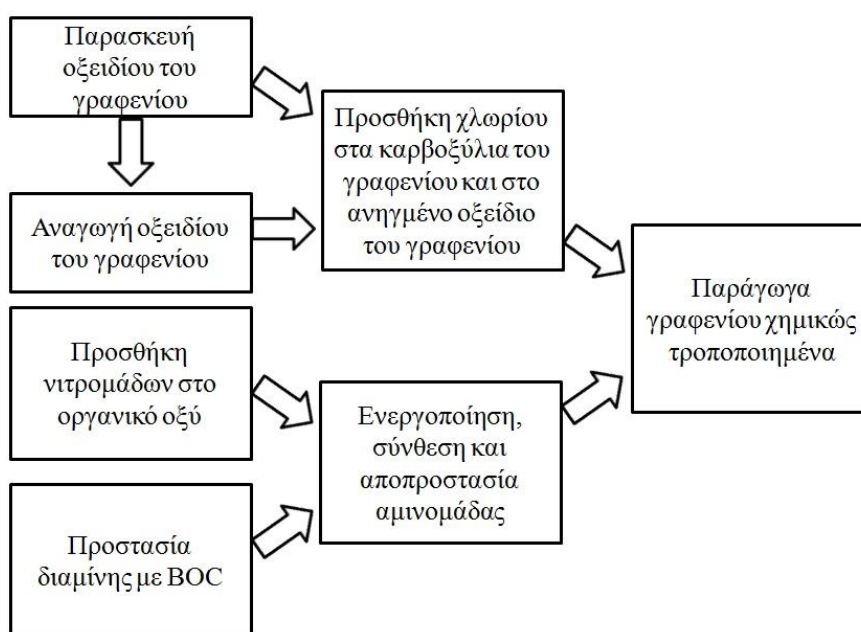
3.2.7 Άλλες Εφαρμογές

Το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κελιά καυσίμου ως μεμβράνη διαχωρισμού ή ηλεκτρολύτης, με σκοπό να εμποδίζει τα άτομα υδρογόνου (το καύσιμο των κελιών καυσίμου) να περνούν αλλά ταυτόχρονα να επιτρέπει την μεταφορά και έτσι μπορεί να λύσει ένα μεγάλο πρόβλημα.[51]

Ακόμα ο γραφίτης μπορεί να αντικατασταθεί ως παραδοσιακό λιπαντικό, από το γραφένιο. Μονοστρωματικό γραφένιο χρησιμοποιήθηκε για λίπανση σε ρουλεμάν και άντεξε για 6500 κύκλους σε σχέση με το συμβατικό λιπαντικό που άντεξε 1000.[52]

Κεφάλαιο 4. Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε στάδια και παρουσιάζεται έτσι ώστε να έχει μια συνοχή, εύκολα κατανοητή. Η ροή δεν είναι γραμμική αλλά δημιουργείται από τρία εναρκτήρια επίπεδα. Πολλά από τα επιμέρους πειράματα έγιναν ταυτόχρονα όταν οι συνθήκες διεξαγωγής το επέτρεπαν. Ενίοτε κάποια επαναλήφθηκαν μεμονωμένα για να καλυφθούν ανάγκες σε κάποιο αντιδραστήριο. Το παρακάτω διάγραμμα εξηγεί την εξάρτηση κάθε πειράματος από το προηγούμενο και την θέση του στα τρία διαφορετικά επίπεδα.



Εικόνα 4-I: Διάγραμμα ροής

4.1 Παρασκευή Οξειδίου του Γραφενίου(GO).

Η παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου βασίστηκε σε μία παραλλαγή της μεθόδου Hummers-Offeman. Συγκεκριμένα από την μέθοδο παρασκευάστηκε οξείδιο του γραφίτη, και στην συνέχεια, με υπέρηχους, αποφλοιώθηκε σε οξείδιο του γραφενίου.[53]

Αναλυτικότερα, σε διάλυμα 40mL H_2SO_4 (98%) προστέθηκαν 0,375g $NaNO_3$ και 0,5g σκόνης γραφίτη (Alfa Aesar~200 mesh). Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό πάγου, ώστε η θερμοκρασία να παραμείνει κάτω από $10^\circ C$, και αναδεύτηκε για 1h. Στην διάρκεια της ώρας προστέθηκαν σταδιακά 2,25g $KMnO_4$, με σκοπό να μην ξεπεραστεί το όριο της θερμοκρασίας, λόγω της εξώθερμης αντίδρασης. Για 2h ακόμα, η ανάδευση συνεχίστηκε σε λουτρό πάγου και έπειτα αναδεύτηκε για ακόμα 5 μέρες.

Με το πέρας των 5 ημερών, το διάλυμα απέκτησε ένα βαθύ πρασινοκαφέ χρώμα και το ιζώδες του αυξήθηκε. Σε αυτή την κατάσταση προστέθηκαν στο διάλυμα 70mL H_2SO_4 (5%), και αναδεύτηκε υπό θέρμανση $98^\circ C$ για 1h. Στην συνέχεια, και αφού η θερμοκρασία του διαλύματος ήταν κάτω από $60^\circ C$, προστέθηκαν 2mL H_2O_2 (30%) και η ανάδευση συνεχίστηκε για 2h ακόμη.

Σε αυτό το στάδιο, το διάλυμα περιέχει οξείδιο του γραφίτη, αντιδρώντα που βρίσκονταν σε περίσσεια, και παραπροϊόντα. Το προϊόν συλλέγεται με διαδοχικές φυγοκεντρήσεις/εκπλύσεις και αποφλοιώνεται σε οξείδιο του γραφενίου μετά από πολλαπλά λουτρά υπέρηχων. Αναλυτικότερα, το διάλυμα φυγοκεντρείται για 5min. Φτιάχεται όξινο υδατικό διάλυμα 600 mL που περιέχει 9mL H_2SO_4 (98%) και 1,5mL H_2O_2 (30%). Γίνεται έκπλυση στο ίζημα με το όξινο διάλυμα και τοποθετείται σε λουτρό υπέρηχων για 10min. Στην συνέχεια γίνεται ξανά φυγοκέντρηση και ακολουθείται αυτή η διαδικασία μέχρι να τελειώσει όλο το όξινο διάλυμα. Έπειτα γίνονται περαιτέρω φυγοκεντρήσεις/εκπλύσεις στο ίζημα με 150mL υδατικού διαλύματος HCl (4,5mL, 30%) και απιονισμένου νερού μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Τέλος, γίνεται μία τελευταία φυγοκέντρηση με ακετόνη. Το ίζημα μπαίνει σε πυριατήριο κενού στους $40^\circ C$ overnight ώστε να συλλεχθεί το προϊόν GO.[53] [54] [55]

Με αυτή την μέθοδο παρασκευάζεται οξείδιο του γραφενίου. Είναι δυνατό με θερμική ανόπτηση να παραχθεί ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Ο μηχανισμός της αποφλοιώσης συνίσταται κυρίως στην απότομη εκτόνωση αερίων CO και CO_2 που αναπτύχθηκαν μεταξύ των γραφενικών φύλλων κατά τη διάρκεια της ταχείας θέρμανσης του οξειδίου του γραφίτη. Η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας συντελεί στην αποδόμηση των οξυγονούχων ομάδων, που είναι συνδεδεμένες στα γραφενικά επίπεδα, σε αέρια, τα οποία δημιουργούν υψηλή πίεση μεταξύ των στοιβαγμένων στρωμάτων Η διαδικασία ταχείας θέρμανσης όχι μόνο αποφλοιώνει το GO, αλλά παράλληλα ανάγει τα ενεργοποιημένα φύλλα γραφενίου, αποσυνθέτοντας τις οξυγονούχες ομάδες. Από τα ανωτέρω γίνεται αντιληπτό ότι η θερμική διαδικασία μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή γραφενίου, με το μειονέκτημα όμως ότι το

τελικό προϊόν αποτελείται από μικρού μεγέθους, με πτυχώσεις φύλλα λόγω της ταυτόχρονης απομάκρυνσης ατόμων άνθρακα από τα γραφιτικά επίπεδα.

Έγινε δοκιμή για περισσότερη αναγωγή με απευθείας θέρμανση στο δείγμα. Συγκεκριμένα μικρή ποσότητα GO (20-30mg) τοποθετήθηκε σε σωλήνα χαλαζία και συνδέθηκε σε διάταξη δυναμικού κενού. Έπειτα έγινε θέρμανση με φλόγιστρο στα τοιχώματα του σωλήνα για μερικά δευτερόλεπτα [Εικόνα 4-II]. Παρατηρήθηκε ραγδαία διόγκωση του δείγματος σε πενταπλάσιο όγκο από τον αρχικό, και αλλαγή της υφής του σε πούδρα [Εικόνα 4-III]. Το νέο προϊόν, αποτέλεσμα της ραγδαίας θέρμανσης του οξειδίου (Reduced Graphene Oxide, RGO) συλλέχθηκε, χαρακτηρίστηκε και χρησιμοποιήθηκε στα παρακάτω πειράματα παράλληλα με το GO για σύγκριση αποτελεσμάτων και εξέταση της συμπεριφοράς του στην χημική τροποποίηση.



Εικόνα 4-II: Θέρμανση GO σε δυναμικό κενό



Εικόνα 4-III: Διόγκωση προς RGO

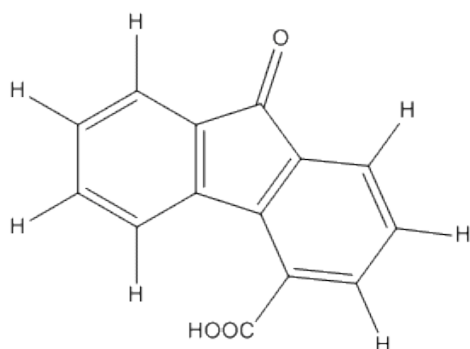
4.2 Προσθήκη νιτρομάδων σε οργανικό οξύ.

Διαλύθηκαν 0,5 g από την ένωση φλουορενόνη-4-καρβοξυλικό οξύ ($C_{14}H_8O_3$) [Εικόνα 4-IV] σε 6 mL H_2SO_4 . Το διάλυμα που προέκυψε παρουσίαζε μία σκούρα κόκκινη απόχρωση. Στη συνέχεια, το διάλυμα που παρασκευάστηκε προστέθηκε σε σταγόνες σε διάρκεια 10min σε διάλυμα 4mL H_2SO_4 (95%) και 9mL HNO_3 (60%) το οποίο βρισκόταν υπό ανάδευση σε διάταξη αναρροής και υπό θέρμανση σε θερμοκρασία $85^\circ C$.

Στη συνέχεια, σε διάρκεια 4,5h προστέθηκε σταδιακά διάλυμα 3,5mL H₂SO₄ (95%) και 6mL HNO₃ (60%). Τέλος, έγινε διακοπή της θέρμανσης και το διάλυμα αφέθηκε σε ανάδευση overnight.

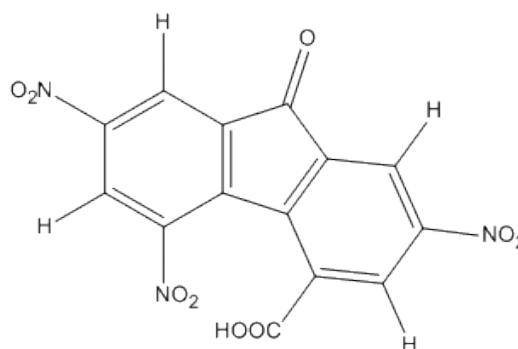
Μετά το τέλος της ανάδευσης, το διάλυμα αναμίχθηκε με πάγο από απιονισμένο νερό. Στις χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάστηκε καθίζηση ιζήματος. Το ίζημα το οποίο προέκυψε ήταν κίτρινου χρώματος.

Με διήθηση υπό κενό συλλέχθηκε το οξύ (C₁₄H₅O₉N₃, ένωση A)[Εικόνα 4-V]το οποίο είχε σχηματιστεί. Στη συνέχεια, το κίτρινο ίζημα ξεπλύθηκε με υδατικό διάλυμα 30mL NaHCO₃ (5%) και τοποθετήθηκε σε πυριατήριο κενού σε θερμοκρασία 60°C για 5h.[56]



9-oxo-9H-fluorene-4-carboxylic acid
Molecular Weight: 224.21

Εικόνα 4-IV: C₁₄H₈O₃



2,5,7-trinitro-9-oxo-9H-fluorene-4-carboxylic acid
Molecular Weight: 359.20

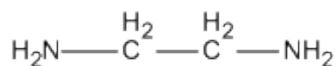
Εικόνα 4-V: C₁₄H₅O₉N₃, ένωση A

4.3 Προστασία αμινομάδας με (BOC)₂O

Παρασκευάζεται διάλυμα 25mL 1-4 διοξάνης (C₄H₈O₂) με 5mL αιθυλεδιαμίνης (C₂H₈N₂) [Εικόνα 4-VI] και τοποθετείται σε ανάδευση σε σφαιρική φιάλη των 250mL. Επίσης παρασκευάζεται ένα δεύτερο διάλυμα 25mL διοξάνης και 2,06g (BOC)₂O (C₁₀H₁₈O₅) [Εικόνα 4-VI] και προστίθεται σταδιακά σε διάρκεια 2 ωρών στο πρώτο διάλυμα, ώστε η αντίδραση να μην γίνεται ραγδαία. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση overnight και την επομένη οδηγείται σε απόσταξη περιστρεφόμενης φιάλης υπό κενό (rotavapor) για την απομάκρυνση του διαλύτη.

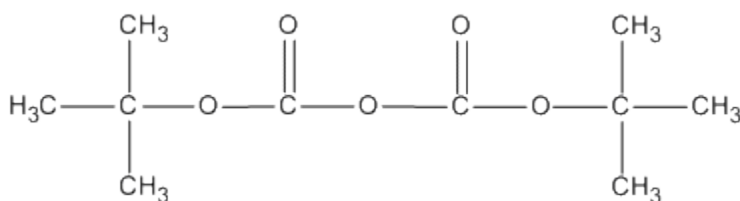
Το ίζημα αποτελείται από την διαμίνη, που έχει τις δύο αμινομάδες της προστατευμένες από BOC και από διαμίνη που έχει μόνο την μία ομάδα προστατευμένη, που είναι και το επιθυμητό προϊόν. Το ίζημα διαλυτοποιείται με απιονισμένο νερό και εκχυλίζεται με οξικό αιθυλεστέρα (C₄H₈O₂, EtOAc). Δείγμα από το αρχικό υλικό, την υδατική και την οργανική φάση λαμβάνεται και με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC) φαίνεται ότι

το επιθυμητό προϊόν είναι στην οργανική φάση. Η οργανική φάση διηθήθηκε με άνυδρο Na_2SO_4 για απομάκρυνση της υγρασίας και αποστάχθηκε στο rotavapor, ώστε να συλλεχθεί το προϊόν, ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, ένωση Β). [Εικόνα 4-VIII][57] [59]



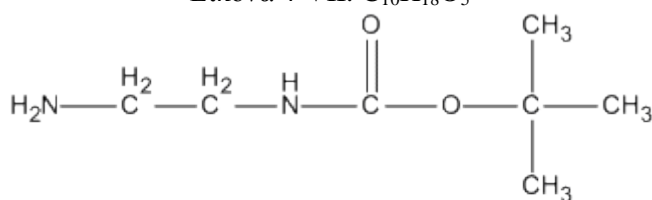
ethane-1,2-diamine
Molecular Weight: 60.10

Εικόνα 4-VI: $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$



di-*tert*-butyl dicarbonate
Molecular Weight: 218.25

Εικόνα 4-VII: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$



tert-butyl 2-aminoethylcarbamate
Molecular Weight: 160.21

Εικόνα 4-VIII: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, ένωση Β

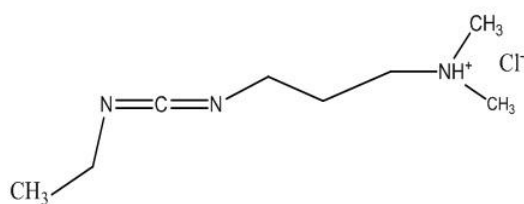
4.4 Προσθήκη προστατευμένης διαμίνης στο τρίνιτρο καρβοξυλικό οξύ της φλουορενόνης και αποπροστασία της.

Σε 7mL DMF διαλύονται 100mg της ένωσης Α ($\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3$), 100mg EDC·HCl [Εικόνα 4-IX] και 70mg HOBt ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$) [Εικόνα 4-X] και αναδεύονται για 1h ώστε να ενεργοποιηθεί το οξύ για την αντίδραση. Έπειτα 44,6mg της μονοπροστατευμένης διαμίνης ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$) διαλυτοποιούνται σε 5mL διμεθυλομεθαναμίδιο ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$, DMF), προστίθενται σταδιακά στο αρχικό διάλυμα και αφήνονται σε ανάδευση overnight.

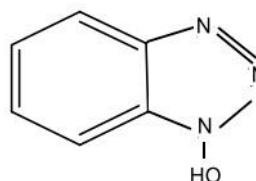
Το διάλυμα οδηγείται σε απόσταξη στο rotavapor για απομάκρυνση του διαλύτη. Έπειτα γίνονται εκχυλίσεις με απιονισμένο νερό και διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2 , DCM). Συλλέγεται η οργανική φάση και οδηγείται ξανά σε απόσταξη υπό κενό. Το ίζημα διαλυτοποιείται σε EtOAc και γίνεται διαχωρισμός του προϊόντος σε στήλη

χρωματογραφίας (EtOAc 100%), έπειτα από πολλά κλάσματα και TLC. Το νέο διάλυμα οδηγείται σε απόσταξη υπό κενό για συλλογή του καρβοξυλικού οξέος με την προστατευμένη αμίνη ($C_{21}H_{19}O_{10}N_5$). [Εικόνα 4-XI]

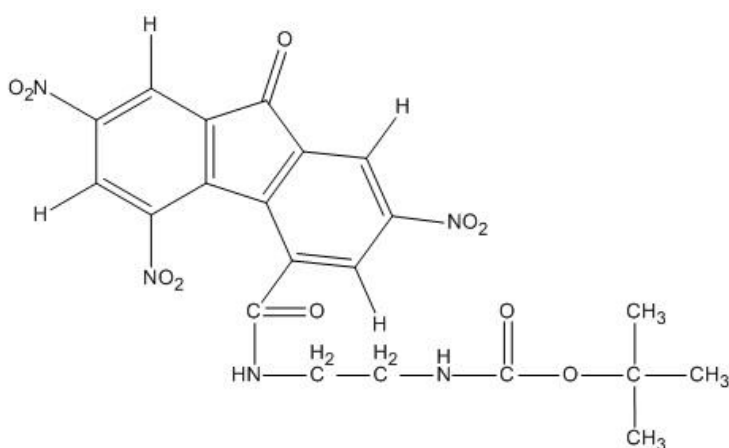
75mg του προϊόντος μαζί με 3mL τρίφθορου οξικού οξέος (CF_3COOH , TFA) διαλυτοποιούνται σε 3mL DCM και αναδεύονται για 3 ώρες ώστε να γίνει αποπροστασία της αμινομάδας. Τέλος, γίνεται απόσταξη υπό κενό για την συλλογή του προϊόντος σε μορφή άλατος με το ανιόν του τρίφθορου οξικού οξέος. Η λήψη της αμίνης στην ελεύθερη μορφή της γίνεται παρακάτω, και για λόγους ευκολίας παρατίθεται το επιθυμητό προϊόν ($C_{16}H_{11}O_8N_5$, ένωση Γ). [Εικόνα 4-XII][58] [60]



Εικόνα 4-IX: EDC·HCl

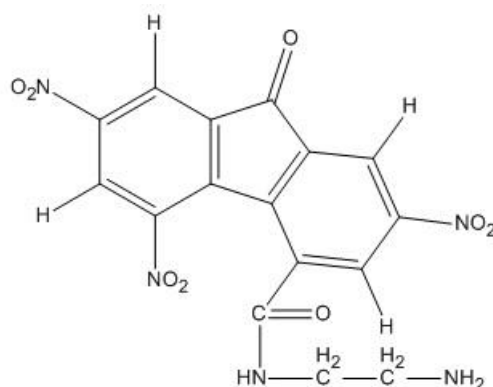


Εικόνα 4-X: HOBt



tert-butyl 2-(2,5,7-trinitro-9-oxo-9*H*-fluorene-4-carboxamido)ethylcarbamate
Molecular Weight: 501.40

Εικόνα 4-XI: $C_{21}H_{19}O_{10}N_5$



N-(2-aminoethyl)-2,5,7-trinitro-9-oxo-9*H*-fluorene-4-carboxamide
Molecular Weight: 401.29

Εικόνα 4-XII: C₁₆H₁₁O₈N₅, ένωση Γ

4.5 Προσθήκη χλωρίου στο οξείδιο του γραφενίου (GO-Cl).

10mg GO διαλύονται σε 4mL οξαλοχλωρίδιο ((COCl)₂, Oxalyl Chloride) τοποθετείται σε διάταξη αναρροής σε ατμόσφαιρα αργού (Ar), αναδεύεται και θερμαίνεται στους 62°C για 24h. Η ίδια διαδικασία με τις ίδιες ποσότητες επαναλαμβάνεται και για το RGO. Την επομένη τα προϊόντα συλλέγονται με απόσταξη και αποθηκεύονται στεγανοποιημένα υπό ψύξη, λόγω της έντονης αντίδρασης του χλωρο οξέος με το περιβάλλον.[54] [60]

4.6 Αντίδραση συμπύκνωσης της ένωσης Γ (C₁₆H₁₁O₈N₅) στο GO-Cl

25mg της ένωσης Γ (C₁₆H₁₁O₈N₅) διαλύονται σε 10mL υπέρξηρο τετραϋδροφουράνιο ((CH₂)₄O, ultra-dried THF) σε σφαιρική φιάλη 25mL και στο προκύπτον διάλυμα προστίθεται 1mL τριαιθύλαμίνης (Et₃N) ώστε να ληφθεί η αμίνη στην ελεύθερη μορφή της, και το διάλυμα αναδεύεται για μία ώρα.. Στην συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 10mg GO-Cl. Η σφαιρική τοποθετείται σε διάταξη αναρροής/ανάδευσης υπό αδρανής ατμόσφαιρα αργού και αφήνεται overnight. Την επομένη το διάλυμα αποστάζεται υπό κενό στο rotavapor. Το στερεό προϊόν φυγοκεντρείται με μικρή ποσότητα ακετόνης. Ακολουθούν διαδοχικές εκπλύσεις και φυγοκεντρήσεις με ακετόνη ώστε να συλλεχθεί το ίζημα. Σε διάταξη κενού διώχνεται

η ακετόνη. Γίνεται εκ νέου, εκχύλιση με DCM και η οργανική φάση διηθείται με άνυδρο Na_2SO_4 για απομάκρυνση της υγρασίας. Τέλος το διάλυμα αποστάχθηκε υπό κενό στο rotavapor, και τοποθετήθηκε προς ξήρανση υπό κενό. Η ποσότητα που συλλέχθηκε ήταν 134mg. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε με RGO.[60]

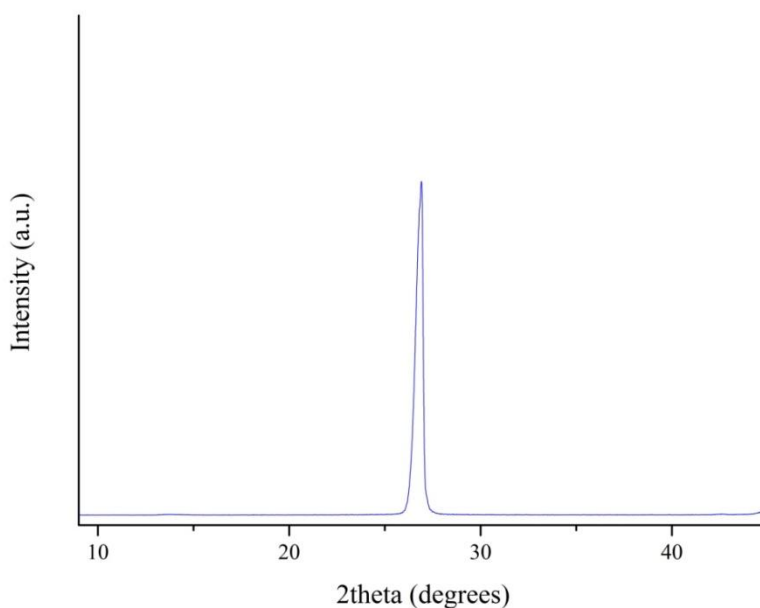
Κεφάλαιο 5. Σχολιασμός αποτελεσμάτων.

5.1 Χαρακτηρισμός GO και RGO.

Ο χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου έγινε με Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD), Υπέρυθρη φασματομετρία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) για οπτική απεικόνιση του αποτελέσματος καθώς και με Θερμοβαρυστική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) και Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).

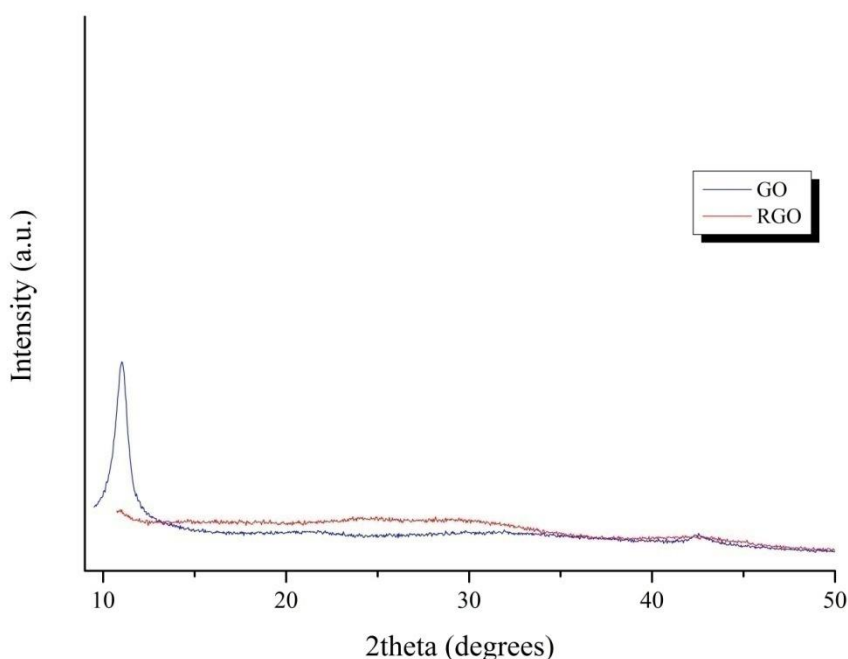
5.1.1 XRD

Με αυτή την μέθοδο, χαρακτηρίστηκαν τρία είδη δειγμάτων, ώστε να ελεγχθεί η επιτυχία της πειραματικής μεθόδου και να συγκριθούν οι διαφορές. Το πρώτο υλικό που εξετάστηκε ήταν ο γραφίτης, ώστε να επιβεβαιωθεί η ποιότητα του [Εικόνα 5-I]. Πράγματι, ο γραφίτης ως κρυσταλλικό υλικό εμφανίζει μία κορυφή υψηλής έντασης σε γωνία 2θ $26,56^\circ$, χαρακτηριστική κορυφή του γραφίτη.



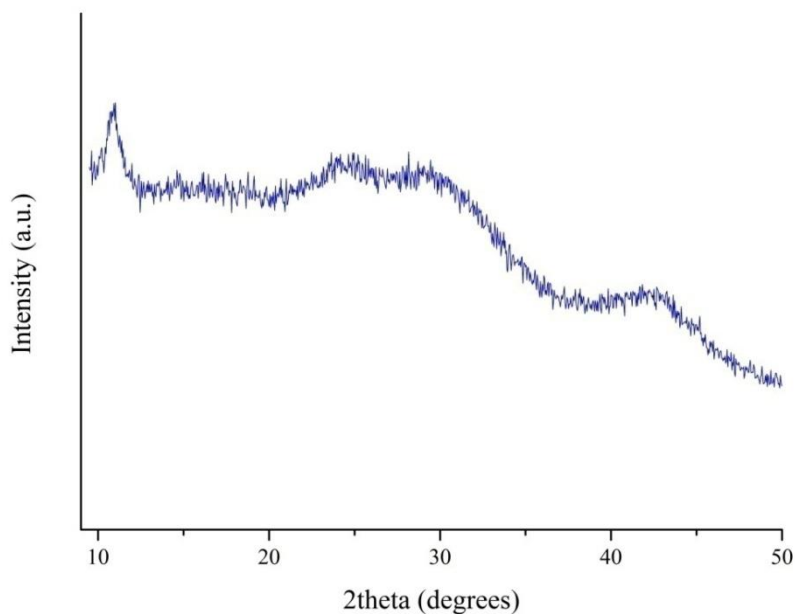
Εικόνα 5-I: XRD γραφίτη

Στην συνέχεια, μετά την οξείδωση του, παράχθηκε με αποφλοίωση οξείδιο του γραφενίου (GO). Η κορυφή στις $26,56^\circ$ μεταφέρθηκε, μιας και το νέο υλικό έχει μερικά επίπεδα πάχος και η απόσταση μεταξύ των επιπέδων έχει μεγαλώσει. Η νέα κορυφή εμφανίστηκε στις 11° [Εικόνα5-II]. Το GO που παράχθηκε, υπέστη σε απότομη θέρμανση προς ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO). Οι διαφορές οφείλονται στην απομάκρυνση εγκλωβισμένων μορίων νερού και ομάδων οξυγόνου μετά την αποφλοίωση. Το φάσμα του RGO δεν εμφανίζει κάποια κορυφή στην ίδια κλίμακα με το GO.



Εικόνα5-II: XRDGO&RGO

Βιβλιογραφικά το RGO έχει τρεις κορυφές, στις 20° , 24° και 26° . Αν εξετάσουμε το φάσμα σε μεγαλύτερη κλίμακα, φαίνονται και οι τρεις κορυφές [Εικόνα 5-III]. Ίσως όχι ξεκάθαρα στο διάγραμμα, αλλά στις συντεταγμένες υπάρχουν τα σημεία καμπής. Θεωρητικά, το RGO έχει την δομή γραφενίου με πολλές ατέλειες στο πλέγμα από την κατεργασία.

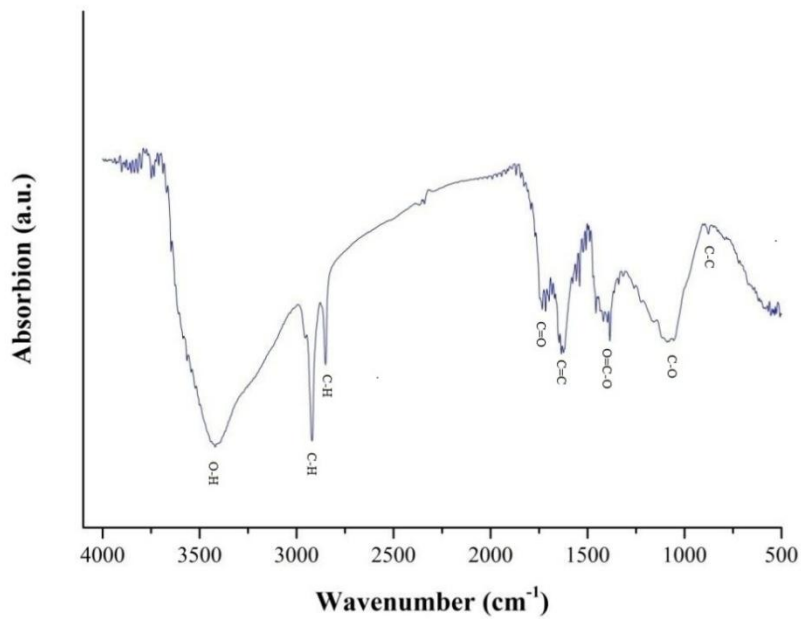


Εικόνα 5-III: XRDRGO

5.1.2 FT-IR

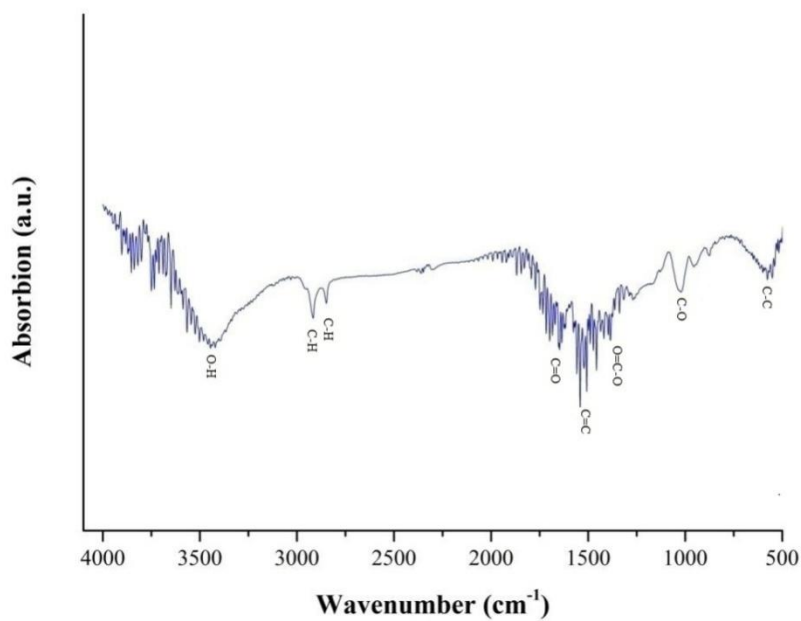
Το GO και το RGO χαρακτηρίστηκαν και με φασματομετρία υπερύθρου. Ποσότητες των δειγμάτων, και βρωμιούχο κάλιο χρησιμοποιήθηκαν για κατασκευή δισκίων, ώστε να μετρηθούν από το φασματόμετρο. Επίσης, από τα φάσματα έχει αφαιρεθεί η χαρακτηριστική διπλή κορυφή του CO_2 (2300cm^{-1}) της ατμόσφαιρας.

Στο φάσμα του GO [Εικόνα 5-IV], παρουσιάζονται κορυφές στους 3400cm^{-1} , όπου πρόκειται για δονήσεις τάσεις υδροξυλίων νερού και δομικών μονάδων του GO. Στους 2920cm^{-1} και 2840cm^{-1} υπάρχουν κορυφές που αντιπροσωπεύουν τους δεσμούς C-H. Στους 1735cm^{-1} οι δονήσεις τάσης (stretching) υποδεικνύουν δεσμούς C=O καρβοξυλίων και καρβονυλίων. Σκελετικές δονήσεις της δομής των αρωματικών δεσμών C=C του sp^2 μη οξειδωμένου γραφίτη εμφανίζονται στους 1633cm^{-1} . Η κορυφή στους 1385cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική απορρόφηση κάμψης του συμπλόκου O=C-O των καρβοξυλίων. Οι κορυφές στα $1050\text{-}1160\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-OH των καρβοξυλίων και στις δονήσεις των C-O των αλκόξυ ομάδων. Τέλος, οι ασθενείς κορυφές πλησίον των 875cm^{-1} οφείλονται στις σκελετικές δονήσεις δομής των δεσμών C-C. [61] [62] [63]



Εικόνα 5-IV: FT-IRGO

Στο φάσμα του RGO [Εικόνα 5-V], οι κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις ομάδων που περιέχουν οξυγόνο έχουν σχεδόν εξαφανιστεί, λόγω της απομάκρυνσης τους μετά την διόγκωση. Αντίστοιχα οι κορυφές που σχετίζονται με το γραφικό πλέγμα έχουν ενισχυθεί.[61] [62] [63]



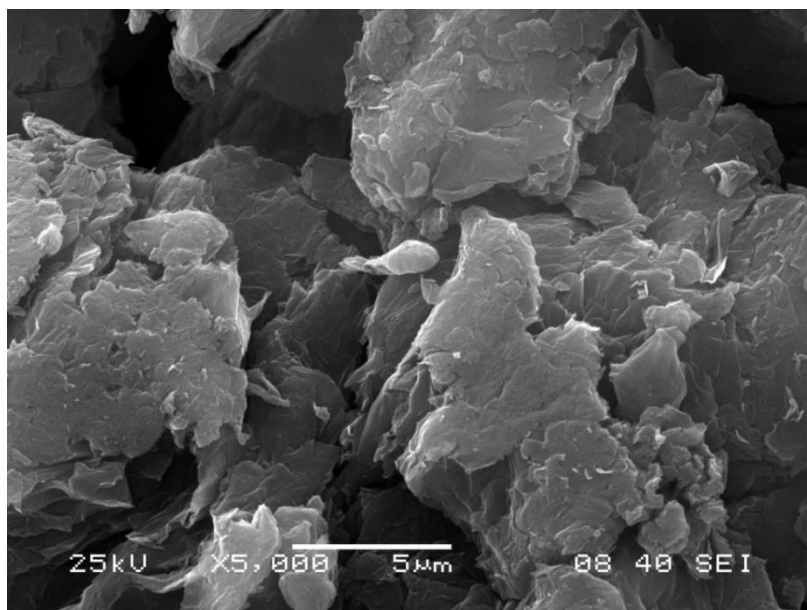
Εικόνα 5-V: FT-IRRGO

5.1.3 SEM

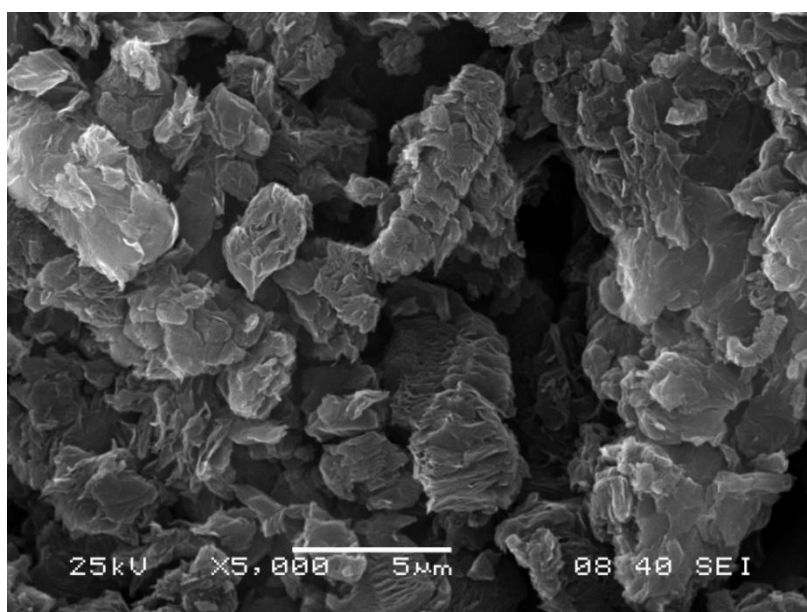
Στα πρωταρχικά πειράματα της διπλωματικής, όπου η πειραματική διαδικασία δεν είχε βελτιστοποιηθεί και διαρκώς δοκιμαζόντουσαν νέες συνθήκες, ελήφθησαν φωτογραφίες των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM). Τα αποτελέσματα των πρώτων δειγμάτων, όχι μόνο από το SEM, δεν ήταν ικανοποιητικά. Ήταν όμως ενθαρρυντικά για την πορεία της αποφλοίωσης και της αναγωγής.

Στις πρώτες προσπάθειες που έγιναν για χημική αποφλοίωση, η πειραματική διαδικασία αποδείχθηκε ήπια για τα επιθυμητά αποτελέσματα. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Hummers-Offeman, μέχρι που έγιναν κάποιες παραλλαγές. Αυξήθηκε η ποσότητα των αντιδραστηρίων, και δόθηκε περισσότερος χρόνος στην αντίδραση. Επίσης μπήκαν πιο αυστηρά όρια στις θερμοκρασίες διεξαγωγής της μεθόδου, καθώς με τις μεγαλύτερες ποσότητες αντιδραστηρίων, η εκλυόμενη θερμότητα ήταν μεγαλύτερη. Τέλος, άλλαξε και η διαδικασία συλλογής του προϊόντος, ώστε να βρίσκεται περισσότερη ώρα σε λουτρό υπερήχων, να διαχωριστεί από παραπροϊόντα και περίσσειες αντιδραστηρίων, και το σημαντικότερο να ξηρανθεί υπό κενό και όχι εκτεθειμένο στο αέρα.

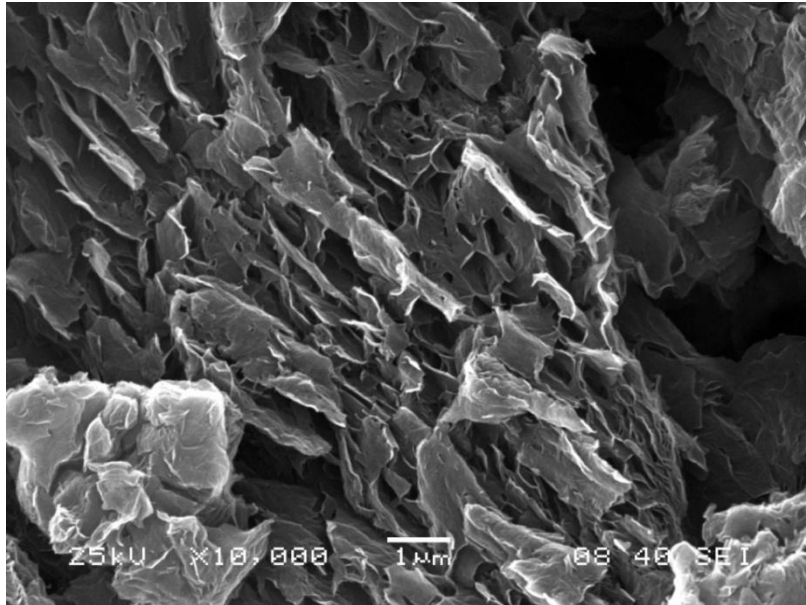
Παρατίθενται φωτογραφίες από τα πρώτα προϊόντα. Στην πρώτη εικόνα [Εικόνα 5-VI], εμφανίζεται GO που έχει αρχίσει να αποφλοιώνεται. Ο γραφίτης έχει κάποια επίπεδα που ξεκινούν να αποκολλιούνται, αλλά όχι με μεγάλη επιτυχία. Πιθανόν η μικρή διάρκεια υπερήχων δεν ήταν αρκετή. Η οξειδωση όμως είχε γίνει. Ανάμεσα στα γραφιτικά επίπεδα υπάρχουν ομάδες που με την θερμική αναγωγή, απομακρύνονται. Εμφανίζονται “γραφενιακά σκουλήκια” (graphene worms) [Εικόνα5-VII]. Η οξειδωση δεν ήταν αρκετή, ώστε να διογκωθεί το οξείδιο με την απόσπασή τους. Άλλαξαν οι συνθήκες οξειδωσης και υπερήχων. Τα αποτελέσματα πλέον ήταν ελπιδοφόρα, καθώς η απολέπιση ήταν πιο έντονη [Εικόνα 5-VIII]. Συνεχίστηκαν οι αλλαγές στην πειραματική διαδικασία μέχρι τα αποτελέσματα να είναι ικανοποιητικά.



Εικόνα 5-VI: SEM πρώιμο GO X5000

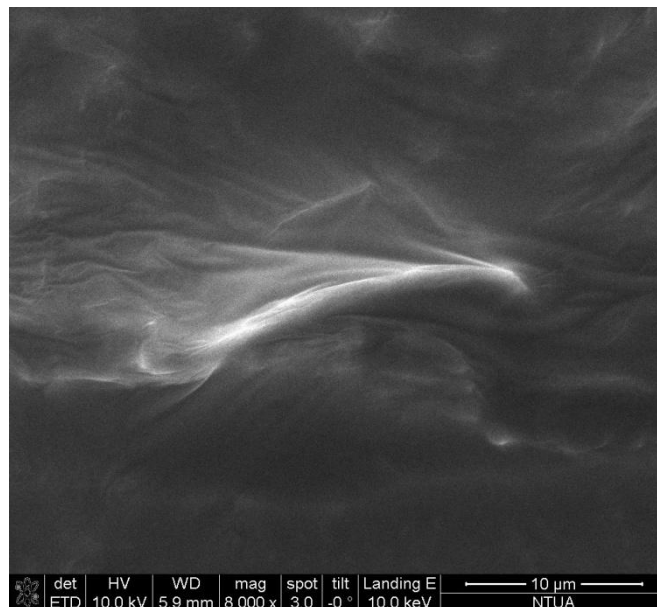


Εικόνα5-VII: SEM πρώιμο RGO, graphene worms X5000

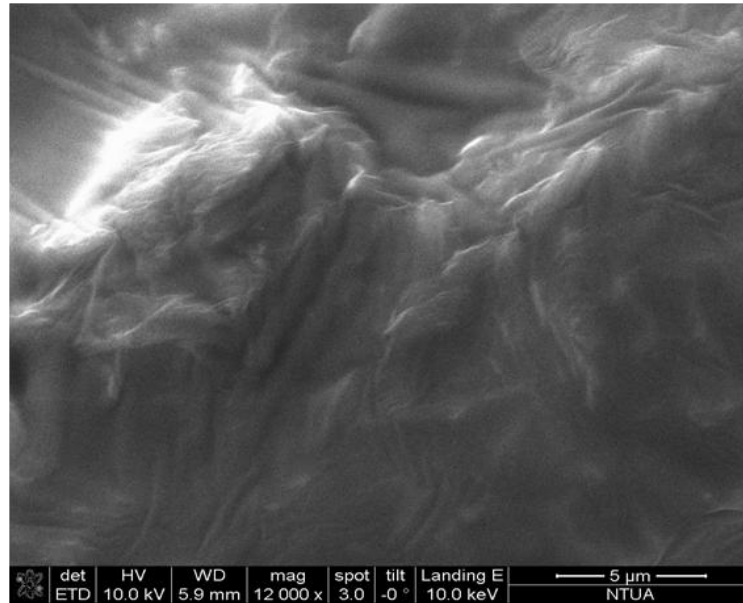


Εικόνα 5-VIII: SEM πρώιμο RGO X10000

Με την νέα τροποποιημένη μέθοδο Hummers-Offeman που χρησιμοποιήθηκε οι φωτογραφίες του SEM των νέων δειγμάτων έδειξαν εμφανή αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, οι παρακάτω εικόνες [Εικόνα 5-IX][Εικόνα 5-X] του GO παρουσιάζουν τη δομή στοίβαξης του γραφίτη, λόγω δεσμών van der Waals και δεσμών υδρογόνου, συνεπώς δεν έχουμε αμιγώς μονοστρωματικό αλλά ολιγοστρωματικό GO. Πράγματι, παρατηρείται ότι το GO παρουσιάζει δομή φύλλου με μεγάλο πάχος, λεία επιφάνεια και άκρες με ρυτίδες

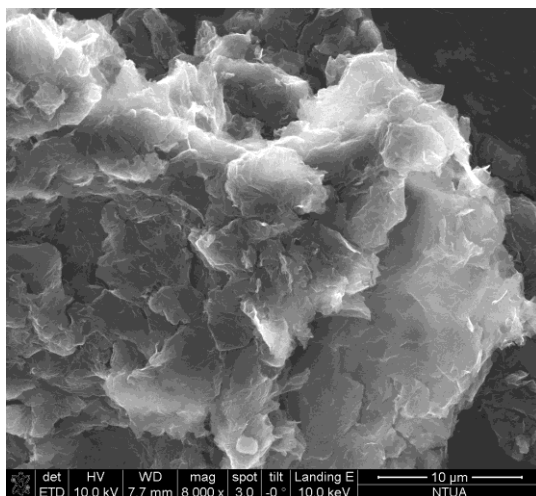


Εικόνα 5-IX: GO X8000 με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers-Offeman

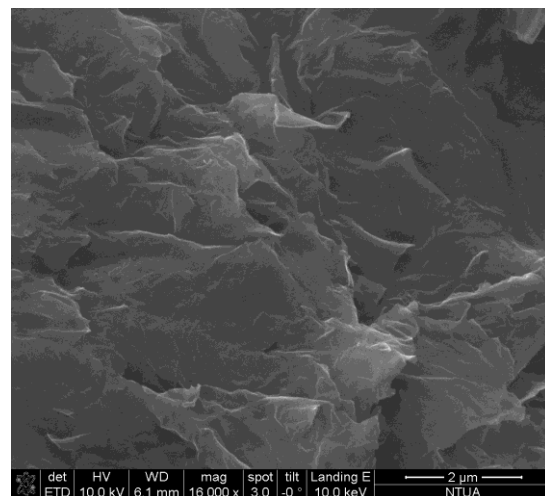


Εικόνα 5-X: GO X12000 με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers-Offeman

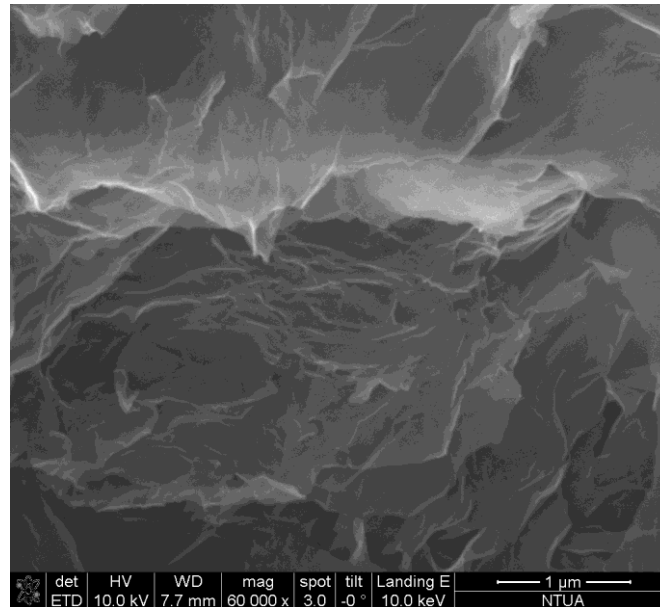
Τα χαρακτηριστικά της δομής του ολιγοστρωματικού GO γίνονται ευδιάκριτα στο RGO, το οποίο κατά τη θερμική ανόπτηση διογκώνεται και αποφλοιώνεται. Από τις παρακάτω εικόνες ([Εικόνα 5-XI] - [Εικόνα 5-XIV]), που απεικονίζεται το RGO με αυξανόμενη μεγέθυνση, παρατηρούμε ότι έχει λεπτή στρωματική δομή, πάχους ελάχιστων φύλλων και με σχετικά λεία επιφάνεια. Είναι ευδιάκριτη η δομή τύπου “τσαλακωμένων κυμάτων μεταξύ” των φύλλων άνθρακα, λόγω της λεπτότητας και των πτυχώσεων των στρωμάτων. Η δομή αυτή είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα του μονοστρωματικού γραφενικού φύλλου. Επιπλέον, η ύπαρξη πτυχώσεων συντελεί στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού. Τέλος, δεν παρατηρούνται μεγάλης έκτασης συσσωματώσεις, συνεπώς τα γραφενικά νανοφύλλα έχουν αποφλοιωθεί λόγω της θερμικής ανόπτησης, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από την περίθλαση ακτίνων X



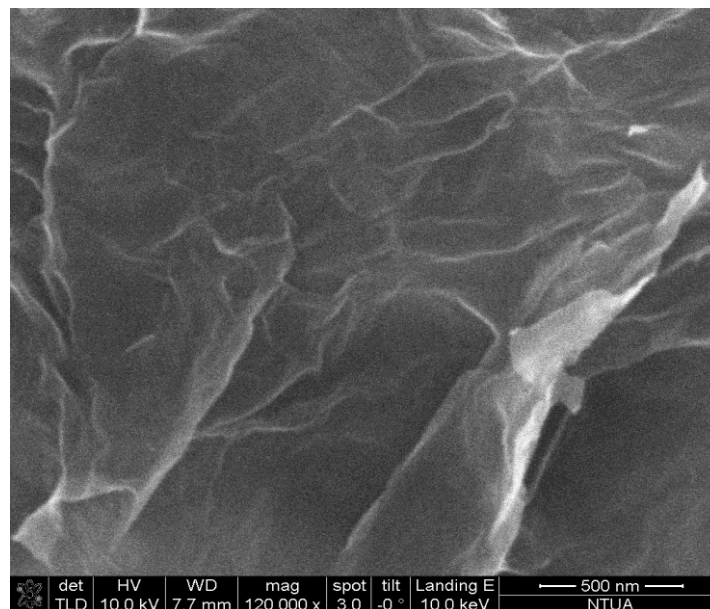
Εικόνα 5-XI: RGO X8000 με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers-Offeman



Εικόνα 5-XII: RGO X16000 με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers-Offeman



Εικόνα 5-XIII: RGO X60000 με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers-Offeman



Εικόνα 5-XIV: RGO X120000 με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers-Offeman

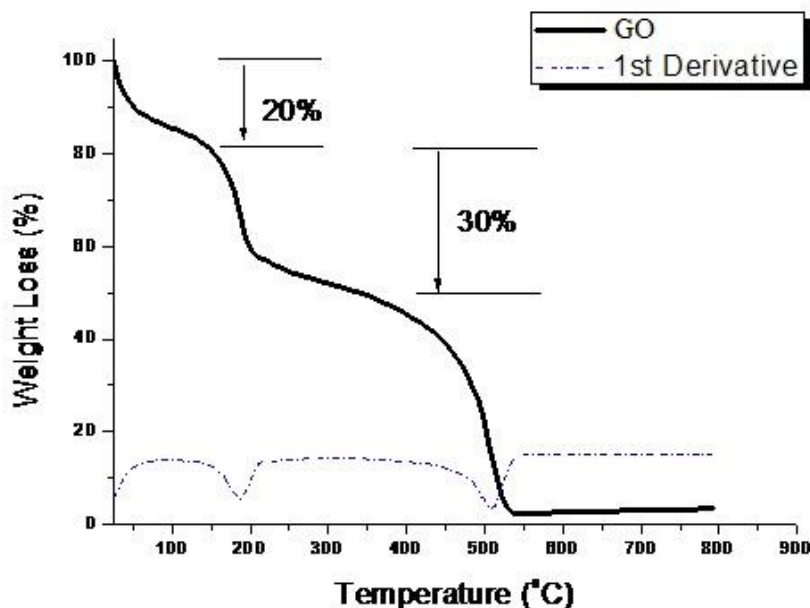
5.1.4 TGA

Προκειμένου να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα των φάσεων GO-RGO εκτελέστηκε ανάλυση με τη μέθοδο TGA. Όσον αφορά το GO εφαρμόστηκε πρόγραμμα θέρμανσης από 25-800°C με ρυθμό 1°C/min και ροή αέρα 50ml/min, προκειμένου να αποφευχθεί η απότομη διεύρυνση του υλικού, ενώ στο δείγμα RGO εφαρμόστηκε πρόγραμμα θέρμανσης από 25-800°C με ρυθμό 10°C/min και ροή αέρα 50ml/min. Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται η θερμική ανάλυση για τα δείγματα, ενώ στο κάτω μέρος αυτών παρατίθεται η πρώτη παράγωγος προκειμένου να εντοπιστούν με ευκρίνεια οι αλλαγές κλίσης της καμπύλης και οι συντελούμενες απώλειες μάζας.

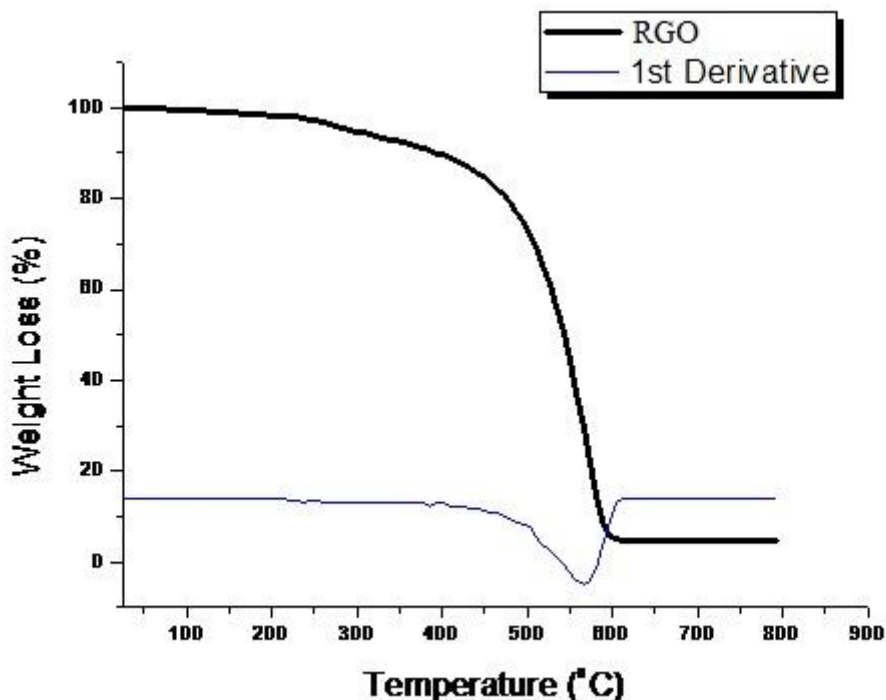
Όσον αφορά το δείγμα GO [Εικόνα 5-XV] παρατηρείται απώλεια μάζας 20% έως τους 150 °C οφειλόμενη στην απομάκρυνση τυχόν παραμένουστος διαλύτη και εμφωλιασμένων μορίων νερού. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας παρατηρείται απώλεια μάζας 30% έως τους 340 °C που οφείλεται στην αποικοδόμηση των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου όπως -COOH, -OH, και C=O. Τέλος, μέχρι τους 540°C έχουμε σχεδόν ολική απώλεια μάζας, λόγω της θερμικής αποδόμησης της γραφενικής δομής λόγω οξείδωσης.

Όσον αφορά το δείγμα RGO [Εικόνα 5-XVI], δεν διαπιστώνεται μεγάλη απώλεια μάζας μέχρι τους 400°C. Συγκεκριμένα παρατηρούμε απώλεια της τάξης του 1% μέχρι τους 150°C, λόγω απομάκρυνσης διαλύτη ή μορίων νερού, και εν συνεχεία απώλεια 9% μέχρι τους 400°C λόγω απομάκρυνσης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου. Τέλος, μέχρι τους 600°C έχουμε σχεδόν ολική απώλεια μάζας, λόγω της θερμικής αποδόμησης της γραφενικής δομής.

Πιστοποιείται λοιπόν η επιτυχής οξείδωση του γραφίτη και η δημιουργία των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου πάνω στα νανοφύλλα του GO, και η επιτυχής αναγωγή του RGO, με δεδομένη την απώλεια πολύ μικρότερης μάζας λόγω ομάδων οξυγόνου και λόγω νερού ή διαλύτη, όπως άλλωστε είχε διαπιστωθεί και από τα διαγράμματα FT-IR. Επιπλέον, συμπεραίνουμε ότι η θερμική ανόπτηση-κατεργασία του RGO προσδίδει στο υλικό αυξημένη θερμική σταθερότητα έως τους 350°C. Τέλος, στο RGO η θερμική αποικοδόμηση του γραφενικού δικτύου ξεκινά και ολοκληρώνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας καλύτερη θερμική αντοχή του υλικού.



Εικόνα 5-XV: TGA GO



Εικόνα 5-XVI: TGA RGO

5.1.5 Φασματοσκοπία Raman

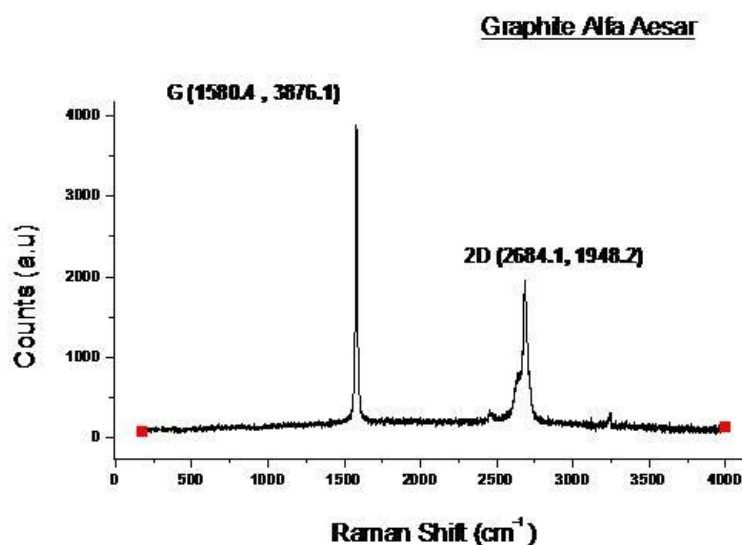
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται τα φάσματα Raman για τον πρόδρομο καθαρό γραφίτη [Εικόνα 5-XVII] και τα φάσματα του GO [Εικόνα 5-XIX] και RGO [Εικόνα 5-XX]. Ο καθαρός γραφίτης παρουσιάζει την κορυφή G στις 1580.4 cm^{-1} , την κορυφή 2D στις 2684.1 cm^{-1} ενώ όπως αναμένεται απουσιάζει η κορυφή D. Η κορυφή αυτή, που είναι ενδεικτική της ύπαρξης ελαττωματικών sp^3 περιοχών, κάνει την εμφάνισή της στα δείγματα GO, λόγω ατελειών που προκλήθηκαν κατά την οξείδωση του γραφίτη, τόσο εντός του εξαγωνικού δικτύου όσο και στα άκρα, και στα δείγματα RGO, σε χαμηλότερες συχνότητες όμως, λόγω μη πλήρους αποκατάστασης των ανωτέρω ατελειών κατά τη θερμική αναγωγή του GO. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες εμφάνισής της απεικονίζονται επί των διαγραμμάτων.

Η κορυφή G, ενδεικτική του sp^2 συζευγμένου δικτύου του GO, εμφανίζεται σε υψηλότερες συχνότητες και με χαμηλότερη ένταση από το γραφίτη, ενδεικτικό της ύπαρξης λίγων στρωμάτων στα δείγματα. Επίσης, συγκρίνοντας τα φάσματα για τα δείγματα GO και RGO παρατηρούμε ότι η κορυφή του RGO μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με το GO, πιστοποιώντας την ύπαρξη ακόμα λιγότερων στρωμάτων, αποτέλεσμα της αναγωγής και της αποφλοιώσης που υπέστη κατά τη θερμική αναγωγή. Η αποφλοιώση των νανοφύλλων είχε γίνει διακριτή και με το XRD και με το SEM.

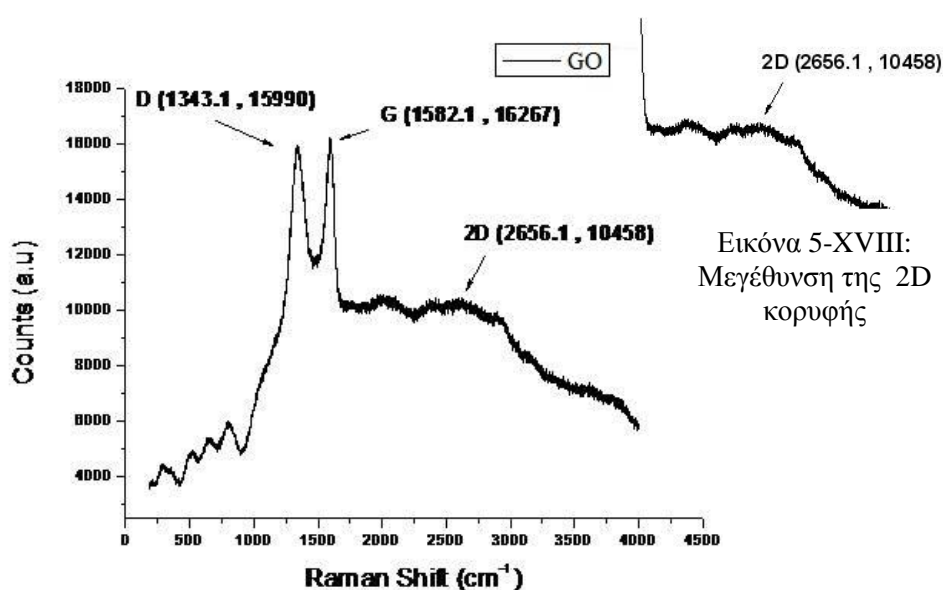
Η κορυφή 2G είναι εμφανής στο GO. Η κορυφή αυτή, για λόγους ευκρίνειας απεικονίζεται σε μεγέθυνση δεξιά από το διάγραμμα [Εικόνα 5-XVIII]. Παρατηρούμε ότι εμφανίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα από το γραφίτη και είναι πολύ ευρεία εκτεινόμενη σε μεγάλο αριθμό συχνοτήτων, υποδηλώνοντας για άλλη μια φορά ότι το GO είναι ολιγοστρωματικό. Το RGO, στο οποίο η κορυφή είναι αρκετά μεγαλύτερης

έντασης και μικρότερου εύρους, πλησιάζει αρκετά την αντίστοιχη του καθαρού γραφενίου. Το δείγμα αυτό πιθανότατα αποτελεί διστρωματικό ή τριστρωματικό RGO.

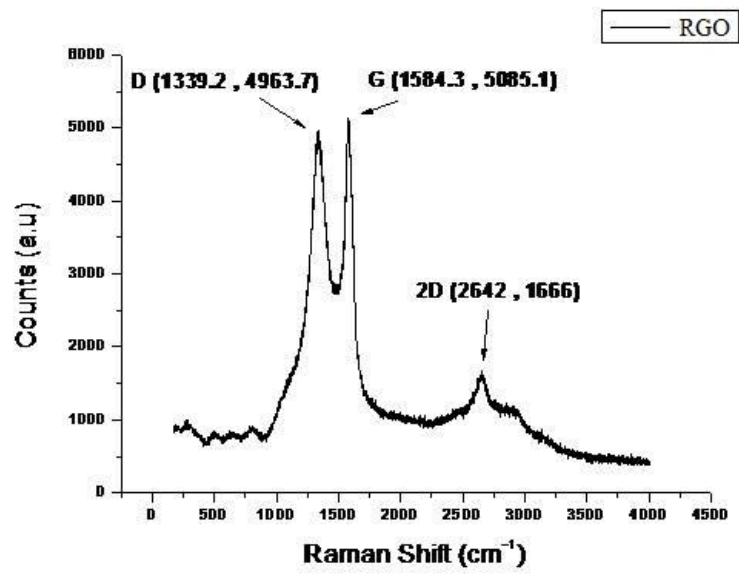
Τέλος, ο λόγος I_D/I_G για το GO έχει τις τιμές 0.97, ενώ για τα δείγματα RGO έχει τις τιμές 0.98. Ο λόγος αυτός είναι ενδεικτικός της ύπαρξης διαταραχών στο sp^2 δίκτυο και ελαττωματικών sp^3 περιοχών. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως κατά την αναγωγή προκλήθηκαν περισσότερα ελαττώματα και διαταραχές στο RGO, τα οποία αιτιολογούνται, αφενός μεν για τα πρώτα επειδή η απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου κατά την αναγωγή έχει μια επίδραση κοπής στα γραφενικά νανοφύλλα, αφετέρου για τις δεύτερες έχει εξηγηθεί από τους Stankovich et al. ότι η αναγωγή συμβάλλει στην αύξηση του αριθμού αρωματικών τομέων μικρότερου μεγέθους.[64]



Εικόνα 5-XVII: Φάσμα Raman του γραφίτη



Εικόνα 5-XIX: Φάσμα Raman του GO

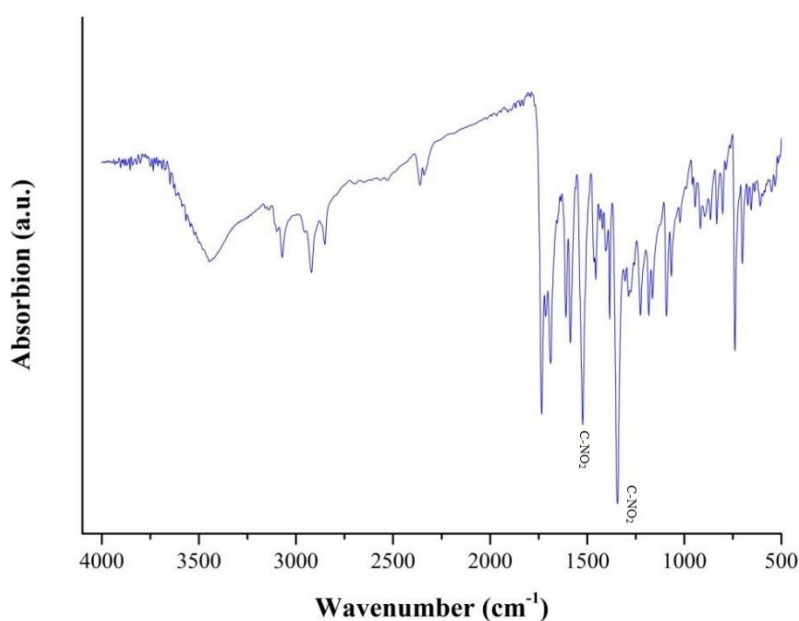


Εικόνα 5-XX: Φάσμα Raman του RGO

5.2 Χαρακτηρισμός της $C_{14}H_8O_3$

5.2.1 FT-IR

Γνωρίζοντας από την βιβλιογραφία το φάσμα υπερύθρου του οξέος $C_{14}H_8O_3$, μετά την προσθήκη των νιτρομάδων, μπορεί να χαρακτηριστεί η νέα ένωση ($C_{14}H_5O_9N_3$), και να εξεταστεί εάν η αντίδραση είχε επιτυχία. Πράγματι, κοιτάζοντας το φάσμα [Εικόνα 5-XXI] επιβεβαιώνεται η ύπαρξη δονήσεων συμμετρικής και μη συμμετρικής τάσης δεσμών C-NO₂ στις κορυφές 1540cm^{-1} και 1380cm^{-1} . [61] [62] [63]



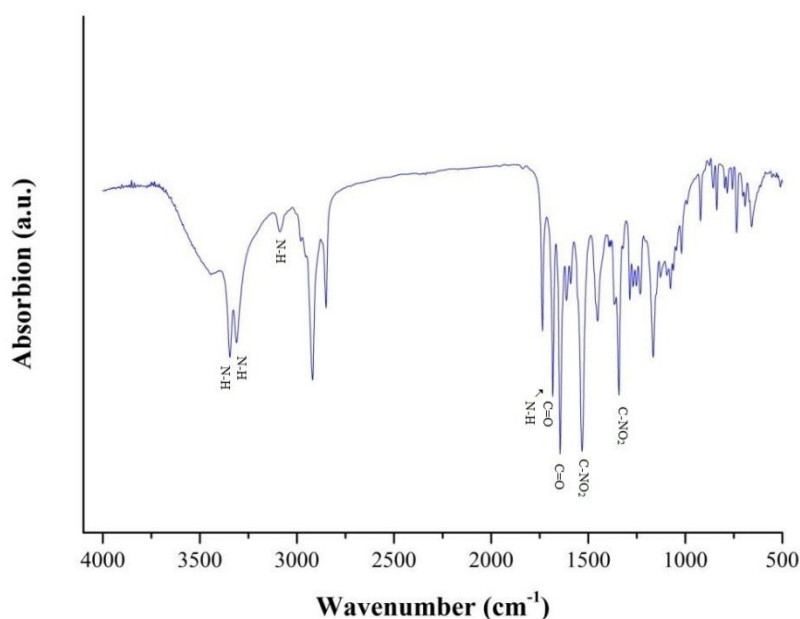
Εικόνα 5-XXI: FT-IR $C_{14}H_5O_9N_3$

5.3 Χαρακτηρισμός της $C_{21}H_{19}O_{10}N_5$

Αρχικά πρέπει να γίνει η επισήμανση ότι στο προηγούμενο πειραματικό στάδιο, της προστασίας της αμινομάδας, δεν έγινε χαρακτηρισμός με χρήση κάποιας ενόργανης τεχνικής ανάλυσης για την ποιότητα του προϊόντος. Όπως εξηγήθηκε στην πειραματική διαδικασία, ο διαχωρισμός έγινε με χρωματογραφία στήλης, και η μονο-BoC προστατευμένη αμίνη συλλέχθηκε από την οργανική φάση καθώς έχει μικρότερο παράγοντα καθυστέρησης (Retardation factor, R_f).

5.3.1 FT-IR

Το φάσμα της $C_{21}H_{19}O_{10}N_5$ [Εικόνα 5-XXII] συγκρινόμενο με το φάσμα του $C_{14}H_5O_9N_3$ [Εικόνα 5-XXI] έδειξε πως υπήρχαν αμιδικοί δεσμοί στην αλυσίδα. Συγκεκριμένα στους $3350-3310\text{cm}^{-1}$ και ασθενέστερα στου 3080cm^{-1} υπάρχουν δονήσεις τάσης (stretching) των δεσμών N-H των δευτεροταγών αμιδικών δεσμών. Ακόμη, στους $1684-1643\text{cm}^{-1}$, εμφανίζονται δονήσεις τάσης (stretching) των δεσμών C=O. Στους ίδιους κυματαριθμούς θα έπρεπε να εμφανίζονται ασθενέστερες δονήσεις κάμψης από N-H, αλλά στην ανάλυση στερεού δείγματος αλληλεπικαλύπτονται. Ο συνδυασμός των δύο ομάδων εμφανίζει τον σχηματισμό αμιδικής ομάδας (RCONHR') στην αλυσίδα.[61] [62] [63]



Εικόνα 5-XXII: $C_{21}H_{19}O_{10}N_5$

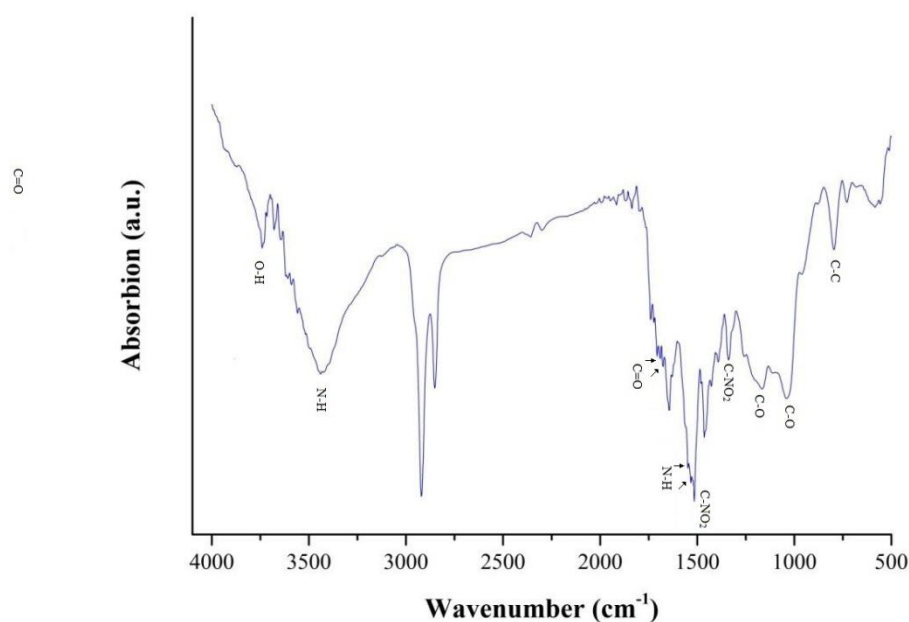
5.4 Χαρακτηρισμός $GO-C_{16}H_{10}O_8N_5$ και $RGO-C_{16}H_{10}O_8N_5$

Τα τελικά προϊόντα παρασκευάστηκαν τόσο με GO όσο και RGO. Η επιτυχία της πειραματικής διαδικασίας καθορίζεται με την σύγκριση μεταξύ των τελικών και πρωταρχικών φασμάτων. Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι δεν έγινε χαρακτηρισμός των ενδιάμεσων προϊόντων, μετά την αποπροστασία της αμινής και

στην προσθήκη χλωρίου στο οξείδιο του γραφενίου. Οι δύο αντιδράσεις ήταν πλήρεις, και με περίσσεια αντιδρώντων τα αποτελέσματα ήταν θετικά. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, λόγω της μεγάλης δραστηριότητας του προϊόντος στην ατμόσφαιρα, οι συνθήκες για τον χαρακτηρισμό δεν ήταν κατάλληλες.

5.4.1 FT-IR

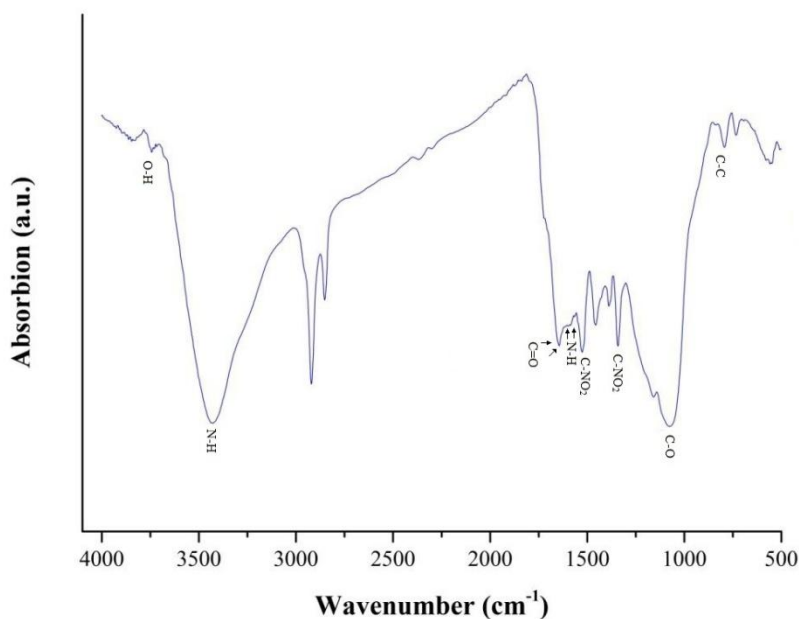
Το φάσμα του $\text{GO-C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_5$ [Εικόνα 5-XXIII] είναι ικανοποιητικό. Η κορυφή στους 3444cm^{-1} εμφανίζεται λόγω δονήσεων τάσης (stretching) N-H δευτεροταγών αμιδικών δεσμών. Στους 1680cm^{-1} και 1700cm^{-1} δονήσεις C=O (stretching) και στους 1540cm^{-1} και 1530cm^{-1} δονήσεις κάμψης (bending) λόγω N-H, επιβεβαιώνουν την παρουσία δύο διαφορετικών δευτεροταγών αμιδικών δεσμών (RCONHR') στο τελικό προϊόν. Έναν στην σύνδεση με το οξείδιο του γραφενίου και έναν στην σύνδεση με την ένωση Α ($\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3$). Ακόμη εμφανίζονται οι δονήσεις C-NO₂ που προϋπήρχαν στην ένωση Γ ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$) και δονήσεις O-H, C-O και C-C από το οξείδιο. Άρα η αντίδραση συμπύκνωσης της ένωσης Γ ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$) με το GO ήταν επιτυχής. [61] [62] [63]



Εικόνα 5-XXIII: $\text{GO-C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_5$

Όμοια εξετάζεται το φάσμα του $\text{RGO-C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_5$ [Εικόνα 5-XXIV]. Η κορυφή στους 3443cm^{-1} εμφανίζεται λόγω δονήσεων τάσης (stretching) N-H σε δευτεροταγής αμιδικούς δεσμούς. Στους 1652cm^{-1} δονήσεις C=O (stretching) και στους 1586cm^{-1} δονήσεις κάμψης (bending) λόγω N-H, επιβεβαιώνουν την παρουσία

δευτεροταγή αμιδικού δεσμού (RCONHR') στο τελικό προϊόν. Η κορυφή στους 1643cm^{-1} , υπάρχει λόγω τάσης C=O και στους 1597cm^{-1} λόγω κάμψης N-H, μαζί χαρακτηρίζουν ένα διαφορετικό δευτεροταγή αμιδικό δεσμό (RCONHR'). Ακόμη εμφανίζονται οι δονήσεις C-NO₂ που προϋπήρχαν στην ένωση Γ (C₁₆H₁₁O₈N₅) και δονήσεις O-H, C-O και C-C από το ανηγμένο οξύ. Άρα η αντίδραση συμπύκνωσης της ένωσης Γ (C₁₆H₁₁O₈N₅) με το RGO ήταν επιτυχής αφού εμφανίστηκαν στο φάσμα δύο διαφορετικοί αμιδικοί δεσμοί, ένας για την ένωση με το ανηγμένο οξύ και ένας για την σύνδεση με την ένωση Α (C₁₄H₅O₉N₃). [61] [62] [63]



Εικόνα 5-XXIV: RGO-C₁₆H₁₀O₈N₅

Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη

6.1 Συμπεράσματα

Η παρασκευή του οξειδίου του γραφένιου ήταν επιτυχής. Κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας έγιναν πολλές διαφορετικές παραλλαγές της μεθόδου Hummers–Offeman, μέχρι να βρεθεί η βέλτιστη διεργασία. Αυτός άλλωστε ήταν και ο πρωταρχικός σκοπός της διπλωματικής, δηλαδή να βρεθεί μια απλή σχετικά και οικονομική μέθοδος παρασκευής του οξειδίου του γραφένιου. Πράγματι, η χημική οξείδωση του γραφίτη και η μετέπειτα διόγκωση του προς οξείδιο του γραφένιου είναι μία τέτοια μέθοδος. Επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα, με μικρό κόστος. Εάν συνδυαστεί με θερμική αναγωγή, λεπτότερα φύλλα μπορούν να αποκτηθούν. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των διαφόρων τεχνικών ενόργανων αναλύσεων, έδειξαν πως το ανηγμένο οξείδιο του γραφένιου είχε λιγότερες ομάδες οξυγόνου στο πλέγμα του, μερικός αποκατεστημένο το sp^2 δίκτυο και αυξημένη θερμική σταθερότητα έναντι του οξειδίου του γραφένιου.

Το πειραματικό σκέλος της διπλωματικής δεν σταμάτησε εκεί. Το βασικότερο πλεονέκτημα του οξειδίου του γραφένιου, έναντι του γραφένιου, είναι η ικανότητα του να τροποποιείται ευκολότερα χημικά. Έγινε προσπάθεια σύνθεσης παραγώγων γραφενικών φύλλων μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης του με τη παρασκευασμένη ένωση $\Gamma(C_{16}H_{11}O_8N_5)$, έτσι ώστε να παρασκευαστεί ένα υλικό με πιθανές εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά κελιά. Ο απώτερος σκοπός όμως ήταν να μελετηθεί η διαδικασία τροποποίησης του γραφενικού επιπέδου. Η χρήση του οξυλαλοχλωριδίου αποτελεί ένα βασικό βήμα για την χημική τροποποίηση του GO. Η αντίδραση είναι απλή και αποδοτική, αρκεί να γίνει υπό σωστές συνθήκες.

Στην παραγωγή του χλωρό οξέος $GOCl$, αντιμετωπίστηκε το μεγαλύτερο πρόβλημα στην διπλωματική. Η έντονη δραστηριότητα με την ατμόσφαιρα έκανε την αντίδραση αδύνατη να πραγματοποιηθεί. Το πρόβλημα μελετήθηκε εις βάθος και ενέργειες αποφυγής του πήραν μέρος. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε $SOCl_2$ (thionyl chloride) ως πηγή ιόντων χλωρίου. Μία ασταθή και τοξική ένωση που αντιδρά έντονα με την υγρασία στην ατμόσφαιρα. Παρόλο που η αντίδραση γινόταν κάτω από αδρανής ατμόσφαιρα το $SOCl_2$ συνέχιζε να αντιδρά. Αντικαταστήθηκε με $(COCl)_2$ (oxalyl chloride) που είναι λιγότερο τοξική, πιο σταθερή και αντιδρά λιγότερο δραστικά με την υγρασία. Η αντίδραση πια ήταν, πραγματοποιήσιμη, ασφαλής και ελέγξιμη.

Στα πρώιμα στάδια του πειραματικού, υπήρχε μία διαφορετική διεργασία σύνθεσης της διαμίνης με το καρβοξυλικό οξύ της τρινιτρο φλουορενόνης (ένωση $\Gamma, C_{16}H_{11}O_8N_5$). Συγκεκριμένα γινόταν αντίδραση για την παρασκευή χλωρο οξέος στο $C_{14}H_5O_9N_3$, με χρήση, $SOCl_2$ και κατόπιν με αντίδραση συμπύκνωσης, συνδεόταν

η διαμίνη στην αλυσίδα. Η διαδικασία αυτή είχε πολλά προβλήματα λόγω αντίδρασης του SOCl_2 και του προϊόντος με το περιβάλλον. Αν και αυτά ξεπεράστηκαν με χρήση $(\text{COCl})_2$, υπήρχαν προβλήματα και στη συνέχεια, που οδήγησαν στην χρήση της προστατευτικής ομάδας BOC. Η προστασία της αμινομάδας και η νέα μέθοδος σύνθεσης, είχε επιτυχία. Σύμφωνα με τα φάσματα που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ένωση Γ ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$) σχηματίστηκε ιδανικά, ήταν κατάλληλη για αποθήκευση και δεν έγινε χρήση του τοξικού αντιδραστήριου SOCl_2 .

Το τελικό προϊόν παρασκευάστηκε με επιτυχία. Τα φάσματα που ελήφθησαν και παρατέθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, έδειξαν την παρουσία του αμιδικού δεσμού στο γραφитικό προϊόν. Το οξείδιο του γραφενίου και το ανηγμένο οξείδιο που παράχθηκαν με την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία απεδείχθησαν κατάλληλα για χημική τροποποίηση τους. Η διαδικασία προσθήκης της ένωσης Γ ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$) αποτέλεσε πρότυπη διαδικασία χημικής τροποποίησης. Επομένως, η συνολική πειραματική διαδικασία μπορεί να αποτελέσει γνώμονα για οποιαδήποτε προσθήκη λειτουργικής ομάδας στο πλέγμα του γραφενίου, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη.

Σε αυτή την διπλωματική εργασία, ερευνήθηκε η παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου, σύμφωνα με μία παραλλαγή της μεθόδου Hummers–Offeman. Δοκιμάστηκαν διαφορετικές συνθήκες και αναλογίες στην διεργασία, δεν δοκιμάστηκαν όμως διαφορετικά οξειδωτικά μέσα. Έχουν γίνει κάποιες μελέτες για χρήση φιλικότερων προς το περιβάλλον αντιδραστηρίων ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2), αλλά δεν υπήρχε ο χρόνος και η χρηματοδότηση ώστε να πραγματοποιηθούν παράλληλα αυτές οι μέθοδοι για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Μια μελλοντική μελέτη που προτείνεται είναι η χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων, και η διερεύνηση των συνθηκών που απαιτούνται για ισάξια τουλάχιστον αποτελέσματα.

Επιπρόσθετα, η προσθήκη του οργανικού προϊόντος (ένωση Γ, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$) στο γραφενικό φύλλο, δεν μελετήθηκε πλήρως. Έγινε η σύνθεση του τελικού προϊόντος και χαρακτηρίστηκε μερικώς, αλλά δεν μελετήθηκαν οι νέες ιδιότητες του. Ομοίως στο GO και στο RGO. Δεν μελετήθηκαν οι ιδιότητες και δεν έγινε εφαρμογή του υλικού σε κάποιο τομέα, όπως τα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά ή τα οργανικής βαφής ευαισθητοποιημένα φωτοβολταϊκά κελιά (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC). Προτείνεται η εφαρμοσμένη χρήση των προϊόντων, αφού πρώτα χαρακτηριστούν εις βάθος. Ακόμα, προτείνεται με την ίδια συνθετική οδό να συνδεθούν στα γραφενικά πλέγματα διαφορετικές ενώσεις από την ένωση Γ

Βιβλιογραφία

- [01] Λιοδάκης Σ., Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα, 2005
- [02] Κορδάτος Κ., Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα, “Φουλερένια-Νανοσωληνες Άνθρακα”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006
- [03] Παπάζογλου Σ., Μεταπτυχιακή Εργασία Διεργασίες laser στο γραφένιο, ΕΜΠ, Σχολή ΣΕΜΦΕ, Τομέας Φυσικής, ΔΠΜΣ “Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις”, Αθήνα, 2013
- [04] Carbon History [cited 2015 2 Sep]. Available from: <http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml>.
- [05] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007; 6(3):183-91.
- [06] The Nobel Prize in Physics 2010 - Advanced Information [cited 2015 5 Sep]. Available from: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced.html
- [07] Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nature.* 2012;490(7419):192-200.
- [08] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society reviews.* 2010;39(1):228-40.
- [09] Hernandez Y, Pang S, Feng X, Müllen K. Graphene and Its Synthesis. 2012:415-38.
- [10] Bonaccorso F, Lombardo A, Hasan T, Sun Z, Colombo L, Ferrari AC. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today.* 2012;15(12):564-89.
- [11] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials.* 2010;22(35):3906-24.
- [12] Kim YJ, Kahng YH, Kim N, Lee J-H, Hwang Y-H, Lee SM, et al. Impact of synthesis routes on the chemical, optical, and electrical properties of graphene oxides and its derivatives. *Current Applied Physics.* 2015.
- [13] Warner JH, Schäffel F, Bachmatiuk A, Rummeli MH. Methods for Obtaining Graphene. 2013:129-228.
- [14] Bose S, Kuila T, Kim NH, Lee JH. 4 - Graphene produced by electrochemical exfoliation. In: Skákalová V, Kaiser AB, editors. *Graphene: Woodhead Publishing*; 2014. p. 81-98.
- [15] Jin S, Xie L-s, Ma Y-l, Han J-j, Xia Z, Zhang G-x, et al. Low-temperature expanded graphite for preparation of graphene sheets by liquid-phase method. *Journal of Physics: Conference Series.* 2009;188:012040.

- [16] Puangbuppha B, Limsuwan P, Asanithi P. Non-Chemically Functionalized Graphene Exfoliated from Graphite in Water using Ultrasonic Treatment. *Procedia Engineering*. 2012;32:1094-9.
- [17] Adrian B, Rakesh K, Mohamed B, Olivier B, Jean-Claude B, Dario T, et al. Anodic bonded graphene. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010;43(37):374013.
- [18] Miyamoto Y, Zhang H, Tománek D. Photoexfoliation of Graphene from Graphite: An Ab Initio Study. *Physical Review Letters*. 2010;104(20).
- [19] Huang H, Chen S, Wee ATS, Chen W. Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC). 2014:3-26.
- [20] Amini S, Garay J, Liu G, Balandin AA, Abbaschian R. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts. *Journal of Applied Physics*. 2010;108(9):094321.
- [21] Frank O, Kalbac M. Chemical vapor deposition (CVD) growth of graphene films. 2014:27-49.
- [22] Vignaud D, Moreau E. Chapter 23 - Graphene growth by molecular beam epitaxy. In: Henini M, editor. *Molecular Beam Epitaxy*. Oxford: Elsevier; 2013. p. 547-57.
- [23] Shen H, Shi Y, Wang X. Synthesis, charge transport and device applications of graphene nanoribbons. *Synthetic Metals*.
- [24] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*. 2009;4(4):217-24.
- [25] Pei S, Cheng H-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012;50(9):3210-28.
- [26] Stylianakis MM, Stratakis E, Koudoumas E, Kymakis E, Anastasiadis SH. Organic bulk heterojunction photovoltaic devices based on polythiophene-graphene composites. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012;4(9):4864-70.
- [27] Iong SW, Loh KP. *Graphene Properties and Application*. 2014:565-83.
- [28] Spanos KN, Georgantzinos SK, Anifantis NK. Mechanical properties of graphene nanocomposites: A multiscale finite element prediction. *Composite Structures*. 2015;132:536-44.
- [29] Abdullah SI, Ansari MNM. Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *HBRC Journal*. 2015;11(2):151-6.
- [30] Grima JN, Winczewski S, Mizzi L, GTECH MC, Cauchy R, Get R, et al. Tailoring Graphene to Achieve Negative Poisson's Ratio Properties. *Advanced materials*. 2015; 27(8):1455-9.
- [31] Kuzmenko AB, van Heumen E, Carbone F, van der Marel D. Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters*. 2008;100(11):117401.

- [32] Shou-En Z, Shengjun Y, Janssen GCAM. Optical transmittance of multilayer graphene. *EPL (Europhysics Letters)*. 2014;108(1):17007.
- [33] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*. 2008;320(5881):1308.
- [34] Pop E, Varshney V, Roy AK. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*. 2012;37(12):1273-81.
- [35] Denis PA, Iribarne F. Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(37):19048-55.
- [36] Wang X-L, Dou SX, Zhang C. Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. *NPG Asia Materials*. 2010;2(1):31-8.
- [37] Koch M, Ample F, Joachim C, Grill L. Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nature nanotechnology*. 2012;7(11):713-7.
- [38] Kusmartsev FV, Wu WM, Pierpoint MP, Yung KC. Application of Graphene Within Optoelectronic Devices and Transistors. In: Misra P, editor. *Applied Spectroscopy and the Science of Nanomaterials. Progress in Optical Science and Photonics*. 2: Springer Singapore; 2015. p. 191-221.
- [39] Sauler M, Gulati M. Newly Recognized Occupational and Environmental Causes of Chronic Terminal Airways and Parenchymal Lung Disease. *Clinics in Chest Medicine*. 2012;33(4):667-80.
- [40] Startup scales up graphene production, develops biosensors and supercapacitors [cited 2015 5 Sep]. Available from: <http://www.purdue.edu/newsroom/releases/2014/Q3/purdue-based-startup-scales-up-graphene-production,-develops-biosensors-and-supercapacitors.html>.
- [41] Sreepasad TS, Nguyen P, Alshogheathri A, Hibbeler L, Martinez F, McNeil N, et al. Graphene Quantum Dots Interfaced with Single Bacterial Spore for Bio-Electromechanical Devices: A Graphene Cytobot. *Scientific Reports*. 2015;5:9138.
- [42] Jiang T, Sun W, Zhu Q, Burns NA, Khan SA, Mo R, et al. Furin-Mediated Sequential Delivery of Anticancer Cytokine and Small-Molecule Drug Shuttled by Graphene. *Advanced materials*. 2015;27(6):1021-8.
- [43] Huang Y, Li H, Wang L, Qiao Y, Tang C, Jung C, et al. Ultrafiltration Membranes with Structure-Optimized Graphene-Oxide Coatings for Antifouling Oil/Water Separation. *Advanced Materials Interfaces*. 2015;2(2)
- [44] How graphene could revolutionize automobiles [cited 2015 5-9]. Available from: <http://www.digitaltrends.com/cars/road-rave-how-graphene-could-revolutionize-automobiles/>.
- [45] P Mukhopadhyay, R Gupta, Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites,, CRC Press, 2012, ISBN: 978-1-4398-2780-2

- [46] Sangchul L, Jun-Seok Y, Yongsung J, Chunhum C, Dong-Yu K, Seok-In N, et al. Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes. *Nanotechnology*. 2012;23(34)
- [47] Wang JT-W, Ball JM, Barea EM, Abate A, Alexander-Webber JA, Huang J, et al. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*. 2014;14(2):724-30.
- [48] El-Kady MF, Ihns M, Li M, Hwang JY, Mousavi MF, Chaney L, et al. Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2015;112(14):4233-8.
- [49] Graphenesilicon anodes for liion batteries go commercial [cited 2015 2 Sep]. Available from: <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/graphenesilicon-anodes-for-liion-batteries-go-commercial>.
- [50] Xgs silicon-graphene anode materials lithium-ion [cited 2015 2 Sep]. Available from: <http://phys.org/news/2013-04-xgs-silicon-graphene-anode-materials-lithium-ion.html>
- [51] Hu S, Lozada-Hidalgo M, Wang FC, Mishchenko A, Schedin F, Nair RR, et al. Proton transport through one-atom-thick crystals. *Nature*. 2014;516(7530):227-30.
- [52] Berman D, Deshmukh SA, Sankaranarayanan SKRS, Erdemir A, Sumant AV. Extraordinary Macroscale Wear Resistance of One Atom Thick Graphene Layer. *Advanced Functional Materials*. 2014;24(42):6640-6.
- [53] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339-.
- [54] Stylianakis MM, Spyropoulos GD, Stratakis E, Kymakis E. Solution-processable graphene linked to 3,5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices. *Carbon*. 2012;50(15):5554-61.
- [55] Pei S, Cheng H-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012;50(9):3210-28.
- [56] Sulzberg T, Cotter RJ. Electron acceptors derived from fluorene-carboxylic acids and their charge-transfer complexes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1970;35(8):2762-9.
- [57] Kordatos K, Da Ros T, Bosi S, Vázquez E, Bergamin M, Cusan C, et al. Novel Versatile Fullerene Synthons†. *The Journal of Organic Chemistry*. 2001;66(14):4915-20.

- [58] Gravel D, Gauthier S, Brisse F, Raymond S, D'Amboise M, Messier P, et al. Synthesis, electronic spectroscopy, and evaluation of photoconducting oligomers with pendant bichromophores. Part 1. Influence of donor–acceptor orbital overlap on aggregate emission and photoactivity. *Canadian Journal of Chemistry*. 1990;68(6):908-25.
- [59] Muller D, Zeltser I, Bitan G, Gilon C. Building Units for N-Backbone Cyclic Peptides. Part 3. Synthesis of Protected N α -(ω -Aminoalkyl)amino Acids and N α -(ω -Carboxyalkyl)amino Acids. *ChemInform*. 1997;28(20):411-6.
- [60] Wu W, Wieckowski S, Pastorin G, Benincasa M, Klumpp C, Briand JP, et al. Targeted delivery of amphotericin B to cells by using functionalized carbon nanotubes. *Angewandte Chemie (International ed in English)*. 2005;44(39):6358-62.
- [61] United S, National Bureau of S. Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume 1. Washington: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : For sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off.; 1972. 164 p.
- [62] Jacox ME. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2003;32(1):1-441.
- [63] D. H. Williams, I. "Fleming, Spectroscopic methods in organic chemistry, McGraw-Hill, Great Britain, 1966
- [64] S. Stankovich et al. / *Carbon* 45 (2007), 1558–1565