



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ $ZnIn_2S_4$

Διπλωματική Εργασία

Μαριάννα Γιασεμή

Επιβλέπων Καθηγητής
Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2014-2015.

Με τη Διπλωματική Εργασία ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.. Θα ήθελα λοιπόν, με την αφορμή αυτή, να ευχαριστήσω όλους εκείνους που στάθηκαν δίπλα μου, σε ολόκληρη τη φοιτητική μου πορεία. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, Αναπληρωτή Καθηγητή κο. Κωνσταντίνο Κορδάτο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, κατά τη διάρκεια της συγγραφής της, τις συμβουλές και την καθοδήγησή του τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε γνωστικό επίπεδο.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα Αφροδίτη Ντζιούνη για την συνεχή βοήθεια σε κάθε προκύπτον ζήτημα και για τη μεγάλη βοήθεια που είχα κατά το χαρακτηρισμό του υλικού μου. Με τις πολύτιμες υποδείξεις και την έμπρακτη καθοδήγηση και υποστήριξή της, συνέβαλε στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας, κο Νικόλαο Τζαμτζή, Αναπληρωτή Καθηγητή και κο Στυλιανό Χαμηλάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή, για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές και φίλους(ες) μου, για την αλληλοϋποστήριξη και την ανταλλαγή ιδεών και εμπειριών όλα αυτά τα χρόνια στη Σχολή. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω, όμως, όχι μόνο για τη βοήθεια και την αλληλοϋποστήριξη στο πλαίσιο των σπουδών, αλλά κυρίως για το γεγονός ότι έκαναν πολύ όμορφα τα φοιτητικά μου χρόνια.

Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στην οικογένεια μου για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και που μου έδωσε τη δυνατότητα να σπουδάσω και πάντα με στήριζει στις επιλογές μου. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην οικογένεια μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό υβριδικού υλικού αποτελούμενου από οξειδίο του γραφενίου (Graphene Oxide-GO) και σουλφίδιο ινδίου ψευδαργύρου ($ZnIn_2S_4$).

Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα η οποία αποτελείται από ένα επίπεδο, πάχους ενός ατόμου, στρώμα sp^2 ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι πυκνά διατεταγμένα σε δισδιάστατο (2D) κυψελλοειδές πλέγμα. Έχει εξαιρετικές ιδιότητες και μεγάλη ειδική επιφάνεια, χαρακτηριστικά τα οποία πηγάζουν από τη δισδιάστατη δομή του και το καθιστούν ιδανικό για πλήθος εφαρμογών, όπως στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής, της κατάλυσης και της βιοιατρικής. Το οξειδίο του γραφενίου διατηρεί την στρωματική, δισδιάστατη δομή, με κύρια διαφορά την ύπαρξη διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου συνδεδεμένων με το υπάρχον εξαγωνικό πλέγμα. Διατηρεί σε ένα ποσοστό τις καλές ιδιότητες του γραφενίου, το πιο ελκυστικό όμως χαρακτηριστικό του είναι η χημική δραστικότητα του. Αποτέλεσμα αυτής είναι αφενός η δυνατότητα αναγωγής και παραγωγής καθαρού γραφενίου, αφετέρου η δυνατότητα τροποποίησης/ενεργοποίησης του, προκειμένου να επιτευχθούν επιθυμητές τελικές ιδιότητες και δομικά χαρακτηριστικά.

Το $ZnIn_2S_4$ ανήκει στην ειδική κατηγορία των ενώσεων των χαλκογονιδίων και ως ένας σημαντικός ημιαγωγός έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων του. Έχει ένα κατάλληλο ενεργειακό χάσμα (2,34 έως 2,48 eV), το οποίο ανταποκρίνεται πολύ καλά στην απορρόφηση ορατού φωτός και λόγω της μεγάλης χημικής σταθερότητάς του έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για την φωτοκαταλυτική του δράση στην αποδόμηση οργανικών ρύπων και στη διάσπαση του νερού για παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική του δράση είναι χαμηλή λόγω της κακής απόδοσης διαχωρισμού και της χαμηλής ικανότητας μετανάστευσης των φωτοδιεγερμένων φορέων φορτίου, έτσι για βελτίωσή της γίνεται ενίσχυση του $ZnIn_2S_4$ με γραφένιο ή οξειδίο του γραφενίου (GR ή GO) λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του, όπως η απορρόφηση του ορατού φωτός, η εξαιρετική ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων εντός του φωτοκαταλύτη και η καταστολή ανασυνδυασμού του φορτίου. Επίσης, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η σταθερότητα και οι συντονισμένες επιφανειακές ιδιότητές του βελτιώνουν τη φωτοκαταλυτική δράση του ημιαγωγού $ZnIn_2S_4$. Τέλος, το πιο σημαντικό είναι ότι το στενό διάκενο ζώνης του φωτοκαταλυτικού υβριδικού ημιαγωγού/GR ή GO έχει δείξει αυξημένη αντοχή στη διάβρωση με ενισχυμένη φωτοσταθερότητα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η σύνθεση των υβριδικών υλικών περιλαμβάνει αρχικά το στάδιο παρασκευής του GO και εν συνεχεία το στάδιο

ενσωμάτωσης των νανოსωματιδίων στα νανοφύλλα. Το GO παράχθηκε μέσω οξείδωσης γραφίτη, με χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων (modified Hummers method). Η ενσωμάτωση των νανოსωματιδίων έγινε με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης (self assembly) πάνω στα νανοφύλλα του GO. Πιο συγκεκριμένα, το GO ενεργοποιήθηκε με τις επιφανειοδραστικές ουσίες CTAB και PSS και εν συνεχεία διασπάρθηκε σε αιθυλενογλυκόλη (EG). Ο σχηματισμός των νανοςωματιδίων έγινε με διαλυτοθερμική (solvothermal) μέθοδο σε μέσο πολυόλης. Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου GO-EG προστέθηκε η ουσία $ZnIn_2S_4$ και τα σταθεροποιητικά αντιδραστήρια NaAc και PEG και το εναιώρημα σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο και θερμάνθηκε στους 200°C . Οι πυρήνες του $ZnIn_2S_4$, σχηματίστηκαν in situ με προσρόφηση των ιόντων Zn^{2+} και In^{3+} στην επιφάνεια του GO τα οποία αντέδρασαν με την EG παράγοντας ένα σύμπλοκο το οποίο αντέδρασε περαιτέρω με τα ανιόντα S^{2-} από τη διάσπαση της θειουρίας και καθώς προχωρούσε η αντίδραση οι πυρήνες μεγάλωσαν δημιουργώντας νανοςωματίδια τα οποία τελικά καθώς μεγάλωναν διασυνδέθηκαν μεταξύ τους σχηματίζοντας μεγαλύτερα συσσωματώματα $ZnIn_2S_4$ σωματιδίων πάνω στα φύλλα GO σχηματίζοντας το τελικό νανοϋβριδικό υλικό.

Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων έγινε με διάφορες ενόργανες μεθόδους ανάλυσης, όπως Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM), Θερμοβαρυστική Ανάλυση (TG) και Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy). Οι αναλύσεις με τις παραπάνω μεθόδους πιστοποίησαν την ενσωμάτωση των νανοφύλλων $ZnIn_2S_4$ στα νανοφύλλα του GO. Τέλος, μελετήθηκε και η φωτοκαταλυτική δράση των παραγόμενων υβριδικών υλικών, υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός, για την αποικοδόμηση του δείκτη πορτοκαλί του μεθυλίου ή ηλιανθίνη (methylorange).

ABSTRACT

This thesis aims towards the synthesis and characterization of hybrid materials consisting of graphene oxide (Graphene Oxide-GO) and zinc indium sulfide (ZnIn_2S_4).

Graphene is an allotropic form of carbon which consists of a flat, one atom thick layer of sp^2 carbon atoms, which are densely arranged in a two dimensional (2D) honeycomb grid. It has excellent properties and high specific surface, characteristics that stem from its two-dimensional structure and make it ideal for numerous applications, such as in the field of optoelectronics, catalysis and biomedicine. Graphene oxide maintains the layered, two-dimensional structure, with the main difference being the presence of various oxygen functional groups linked to the existing hexagonal lattice. GO maintains to some extent the good properties of graphene, but the most attractive feature is its chemical activity. As a result, reduction procedure, in order to produce pristine graphene, and functionalization, in order to achieve desired final properties and structural characteristics, are both highly effective.

ZnIn_2S_4 belongs in the special category of chalcogenides and as an important semiconductor has attracted considerable attention due to its outstanding electrical and optical properties. It has a suitable band gap (2.34 eV up to 2.48 eV), well corresponding to the visible light region and because of its considerable chemical stability has attracted great interest for visible light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants and water splitting to produce hydrogen. However, the photocatalytic activity is low because of the poor separation efficiency and low migration ability of the photoexcited charge carriers, so for its improvement it is strengthening with graphene oxide or graphene (GR or GO), due to its excellent properties, such as visible light absorptivity, superior electron transport ability within the photocatalysts, and suppressed charge recombination. Also, the large surface area, high electrical conductivity, stability and tunable surface properties improve the photocatalytic activity of semiconductor ZnIn_2S_4 . Finally, more importantly, the narrow bandgap semiconductor/graphene hybrid photocatalysts have shown an increased photocorrosion resistance with enhanced photostability.

In the current project thesis, the composition of the nanohybrid material comprises initially with the step of preparing the GO and then, incorporating nanoparticles in GO nanosheets. The GO was produced by oxidation of graphite using strong oxidizing agents (modified Hummers method). The incorporation of nanoparticles was accomplished by the method of the electrostatic self-assembly onto GO. More specifically, GO was functionalized by surfactants CTAB and PSS and then

was dispersed in ethylene glycol (EG). Nanoparticles were formed via a polyol-medium solvothermal method. ZnIn_2S_4 and the stabilizing reagents NaAc and PEG were added to the solution of functionalized GO-EG and the suspension was sealed in an autoclave and heated at 200°C . ZnIn_2S_4 nuclei formed in situ by adsorption of ions Zn^{2+} and In^{3+} to the surface of GO which were reacted with EG producing a complex which was further reacted with anions S^{2-} from the degradation of thiourea and as the reaction continued the as-formed ZnIn_2S_4 nuclei tend to grow larger thus, forming nanoparticles which as they grow larger they form agglomerates of ZnIn_2S_4 particles on the GO sheets, thus forming the final nanohybrid material.

The final products were characterized by various instrumental methods of analysis, such as X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Thermogravimetric analysis (TG) and Raman Spectroscopy. The results of the above methods confirmed the successful incorporation of ZnIn_2S_4 nanosheets in GO nanosheets. Finally, the photocatalytic activity of the produced hybrid material was studied under the radiation of visible light for the degradation of methyl orange indicator.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ	2
1.1 Γενικά για τον άνθρακα.....	2
1.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα	3
1.3 Το Γραφένιο	6
1.3.1 Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου	8
1.3.1.1 Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη.....	8
1.3.1.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition) – Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων.....	9
1.3.1.3 Χημικές Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι	10
1.3.1.4 Τομή (unzipping) νανοσωλήνων άνθρακα.....	11
1.3.1.5 Λοιπές μέθοδοι	11
1.4 Ιδιότητες του Γραφενίου.....	11
1.4.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες	12
1.4.2 Οπτικές ιδιότητες.....	13
1.4.3 Θερμικές ιδιότητες	14
1.4.4 Μηχανικές ιδιότητες.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	15
2.1 Εισαγωγή-Γενικά	15
2.2 Μέθοδοι παραγωγής Οξειδίου του Γραφενίου.....	15
2.3 Δομή και Ιδιότητες	17
2.3.1 Χαρακτηριστικά της Δομής του Οξειδίου του Γραφενίου	17
2.3.2 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου	20
2.3.2.1 Γενικά	20
2.3.3 Χημική δραστηριότητα – Αναγωγή και ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου.....	21
2.3.3.1 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου.....	22
2.3.3.2 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΒΡΙΔΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ZnIn₂S₄ ...	24
3.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά του Οξειδίου του Γραφενίου	24
3.2 Υβριδικά υλικά Γραφενίου/Οξειδίου του Γραφενίου και ανόργανων δομών	25
3.2.1 Μέθοδοι σύνθεσης	25
3.2.1.1 Ex situ υβριδοποίηση.....	26
3.2.1.2 In situ κρυστάλλωση	26
3.2.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές	28
3.2.2.1 Οπτοηλεκτρονικές συσκευές.....	28
3.2.2.2 Εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας.....	28
3.2.2.3 Λοιπές Εφαρμογές.....	30
3.3 Υβριδικό Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου και ZnIn ₂ S ₄	31
3.3.1 Χαλκογενή και ενώσεις χαλκογονιδίων	31
3.3.2 Άμορφοι Ημιαγωγοί.....	32
3.3.2.1 Γενικά	32
3.3.3 ZnIn ₂ S ₄	33
3.3.3.1 Φωτοκαταλυτική δράση του ημιαγωγού ZnIn ₂ S ₄ κατά την αποικοδόμηση της ηλιανθίνης (MO).....	34
3.3.4 ZnIn ₂ S ₄ /GO ή ZnIn ₂ S ₄ /rGO	36
3.3.4.1 Γενικά	36
3.3.4.2 Εφαρμογές	38

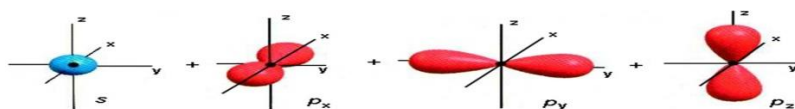
3.4 Μηχανισμοί παραγωγής GO και GO/ZnIn ₂ S ₄	40
3.4.1 Μηχανισμός οξειδωσης γραφίτη-Παραγωγής GO.....	40
3.4.2 Μηχανισμός παραγωγής νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnIn ₂ S ₄	42
II.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ZnIn₂S₄.....	45
4.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	45
4.2 Σύνθεση GO/ZnIn ₂ S ₄	47
4.2.1 Σύνθεση ZnIn ₂ S ₄	47
4.2.2 Σύνθεση GO/ZnIn ₂ S ₄	48
4.2.2.1 Πρώτη μέθοδος.....	48
4.2.2.2 Δεύτερη μέθοδος.....	48
4.3 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση ηλιανθίνης (methylorange-MO).....	50
4.4 Ονοματολογία δειγμάτων και απόδοση πειραμάτων.....	51
4.5 Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	52
4.5.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction- XRD).....	52
4.5.2 Φασματοσκοπία υπερώθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy).....	54
4.5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM).....	55
4.5.4 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	56
4.5.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis-TGA).....	57
4.5.6 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους και ορατού (UV-Vis).....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΑΝΑΛΥΣΗ.....	60
5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ(XRD).....	60
5.1.1 Διαγράμματα Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	60
5.1.2 Διαγράμματα νανοςύνθετου υλικού GO/ZnIn ₂ S ₄	61
5.2 Φασματοσκοπία υπερώθρου (FTIR).....	64
5.2.1 FTIR φάσμα Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	64
5.2.2 FTIR φάσματα νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnIn ₂ S ₄	65
5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM).....	66
5.3.1 Απεικονίσεις Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	66
5.3.2 Απεικονίσεις νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnIn ₂ S ₄	68
5.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	70
5.4.1 Διάγραμμα Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	70
5.5 Φασματοσκοπία Raman.....	71
5.5.1 Διαγράμματα γραφίτη, Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	73
5.6 Φασματοφωτομετρία UV-Vis.....	74
5.6.1 Φάσματα UV-Vis.....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	78

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

1.1 Γενικά για τον άνθρακα

Το στοιχείο άνθρακα (C) είναι ένα αμέταλλο στοιχείο, το οποίο είναι το 19^ο σε σειρά αφθονίας, κατά βάρος, στο φλοιό της γης. Είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και έχει το μικρότερο ατομικό αριθμό από κάθε άλλο στοιχείο της στήλης IV του περιοδικού πίνακα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει 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 τέσσερα λιγότερο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$ και $2p^2$ τροχιακά σθένους. Τα ηλεκτρόνια σθένους στην κρυσταλλική φάση δημιουργούν τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Εφόσον η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα $2p$ και τα κατώτερα $2s$ είναι μικρή σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, οι κυματοσυναρτήσεις για αυτά τα τέσσερα ηλεκτρόνια επικαλύπτονται, αλλάζοντας με τον τρόπο αυτό την κατανομή των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών, προκειμένου να αυξηθεί η ενέργεια δέσμησης του ατόμου C με τα γειτονικά του άτομα. Η γενική ανάμειξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός, ενώ η ανάμειξη ενός μονού $2s$ ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία $2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός, με $n=1,2,3$ [1].



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση των s και p τροχιακών της στοιβάδας σθένους του άνθρακα

Ειδικότερα, στην περίπτωση του sp^3 υβριδισμού, έχουμε την ύπαρξη τεσσάρων ισοδύναμων υβριδικών τροχιακών, τα οποία προσανατολίζονται τετραεδρικά γύρω από το άτομο του άνθρακα και σχηματίζουν τέσσερεις ισοδύναμους τετραεδρικούς σ ομοιοπολικούς δεσμούς μέσω επικάλυψης με τροχιακά άλλων ατόμων. Αντίστοιχα, ο δεύτερος τύπος (sp^2) υβριδισμού των ηλεκτρονίων σθένους του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών και ενός μη υβριδικού $2p$ τροχιακού. Τα sp^2 τροχιακά είναι ισοδύναμα, συνεπίπεδα, προσανατολισμένα σε γωνία 120° μεταξύ τους και σχηματίζουν σ δεσμούς μέσω επικάλυψης με τροχιακά άλλων ατόμων ενώ τα εναπομείναντα $2p$ τροχιακά σχηματίζουν π δεσμό σε επίπεδο κάθετο με τους σ δεσμούς. Τέλος, στον τρίτο τύπο (sp) υβριδισμού, σχηματίζονται δύο ισοδύναμα, γραμμικά τροχιακά, ενώ παραμένουν δύο μη υβριδικά p τροχιακά. Τα

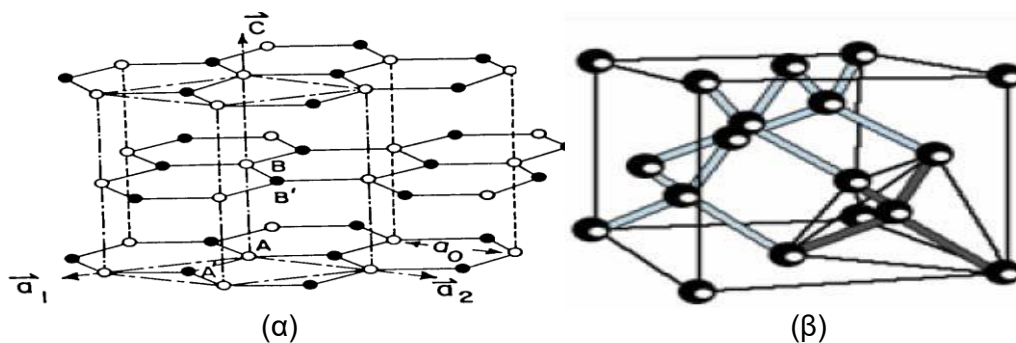
υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν ομοίως σ δεσμούς με επικάλυψη, ενώ τα δύο p τροχιακά σχηματίζουν π δεσμούς σε επίπεδα κάθετα με τους σ .

Από τα ανωτέρω συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι διαφορετικοί τύποι δεσμών συνδέονται με ορισμένες δομικές διατάξεις, δηλαδή ο δεσμός sp προκαλεί δομές αλυσίδας, ο sp^2 δεσμός επίπεδες δομές και ο sp^3 τετραεδρικές δομές [2].

1.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Οι ανωτέρω τρεις πιθανοί υβριδισμοί που μπορούν να προκύψουν στον άνθρακα, δίνουν στο χημικό αυτό στοιχείο την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς με διάφορους τρόπους τόσο με άλλα άτομα άνθρακα, όσο και με άλλα στοιχεία και γι' αυτό είναι το βασικότερο στοιχείο οργανικών ενώσεων στη γη. Η χημική αυτή ευχέρεια του άνθρακα έχει επίσης ως αποτέλεσμα, όσον αφορά τη στερεή κατάστασή του, την εμφάνιση ποικιλίας δομικών μορφών, που καλούνται αλλοτροπικές μορφές, οι κυριότερες των οποίων είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, τα φουλερένια, οι νανοσωληνές άνθρακα και το γραφένιο. Οι δύο πρώτες αποτελούν φυσικές κρυσταλλικές μορφές, ενώ οι υπόλοιπες ανακαλύφθηκαν πρόσφατα και παράγονται κυρίως εργαστηριακά [2].

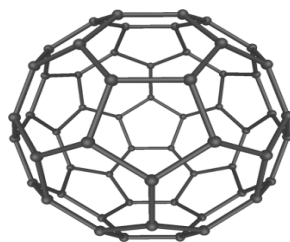
Οι δεσμοί C-C στο γραφίτη εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό στον οποίο τα τρία sp^2 τροχιακά, μέσω επικάλυψης με αντίστοιχα τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, σχηματίζουν τρεις σ δεσμούς σε τριγωνική διάταξη εντός του ίδιου επιπέδου. Το απομένον p_z τροχιακό είναι απεντοπισμένο και επικαλύπτεται σε διεύθυνση κάθετη με το επίπεδο υβριδίσωσης με παρόμοιο τροχιακό γειτονικού ατόμου σχηματίζοντας π δεσμό, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της σύνδεσης των ατόμων άνθρακα, μέσω δημιουργίας ισχυρού διπλού δεσμού. Συνεπώς ο γραφίτης έχει δισδιάστατη κρυσταλλική δομή, η ιδανική μορφή της οποίας (Σχήμα 1.2) αποτελείται από στρώματα ατόμων άνθρακα διατεταγμένων σε ένα ανοιχτό κυψελοειδές δίκτυο. Τα επίπεδα στρώματα γραφίτη συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς van der Waals, ενώ εντός των επιπέδων επικρατούν οι ομοιοπολικοί δεσμοί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αφενός την εισχώρηση διαφόρων ομάδων προσμίξεων στο κενό χώρο μεταξύ των επιπέδων (και όχι ως υποκαταστάτες εντός του πλέγματος), δημιουργώντας τον εμφωλιασμένο γραφίτη, αφετέρου την ύπαρξη μεγάλης ανισοτροπίας. Χαρακτηριστικό είναι ότι ο γραφίτης εμφανίζει καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα εντός των στρωμάτων, λόγω των ομοιοπολικών δεσμών, ενώ είναι κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού κάθετα στα επίπεδα, λόγω των ασθενών δεσμών van der Waals που επικρατούν στη διεύθυνση αυτή.



Σχήμα 1.2: Η κρυσταλλική δομή (α) του γραφίτη και (β) του διαμαντιού

Η κύρια διαφορά μεταξύ διαμαντιού και γραφίτη έγκειται στον υβριδισμό των ατόμων άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα στο διαμάντι εμφανίζουν υβριδισμό sp^3 , στον οποίο οι τέσσερις σ δεσμοί προσανατολίζονται προς τις γωνίες κανονικού τετραέδρου, με αποτέλεσμα να έχει τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή (Σχήμα 1.2). Το τρισδιάστατο πλέγμα που προκύπτει είναι εξαιρετικά άκαμπτο και είναι μια αιτία για τη σκληρότητα του διαμαντιού. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού είναι εδροκεντρωμένη κυβική, η συνοχή της οποίας σε συνδυασμό με την ισχύ των ομοιοπολικών δεσμών προσδίδουν στο διαμάντι τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες, που είναι η υψηλή σκληρότητα, υψηλή θερμοκρασία εξάχνωσης, πολύ υψηλό σημείο τήξης, ελαττωμένη χημική δραστηριότητα και μονωτικές ιδιότητες, καθότι τα ηλεκτρόνια αποδίδονται στους δεσμούς μέσα στο δίκτυο sp^3 [3], [4].

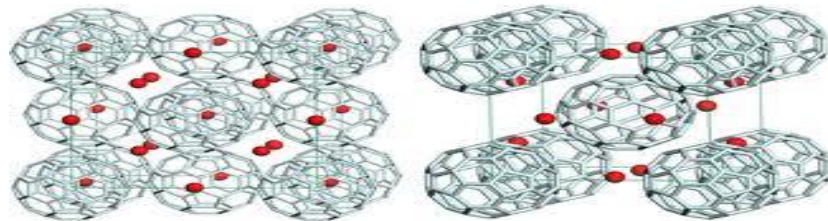
Το μόριο του φουλερενίου (C_{60}) ανακαλύφθηκε το 1985 από τους Curl, Kroto και Smalley στο φάσμα μάζας γραφίτη, ο οποίος είχε υποστεί εξάχνωση με δέσμη μέσα σε φέρον αέριο ηλίου [5]. Η ονομασία του (fullerene) προέρχεται από την στενή ομοιότητα του με τις γεωδαισικές δομές που σχεδιάστηκαν από τον αρχιτέκτονα R. Buckminster Fuller.



Σχήμα 1.3: Ένα μοριακό μοντέλο του φουλερενίου

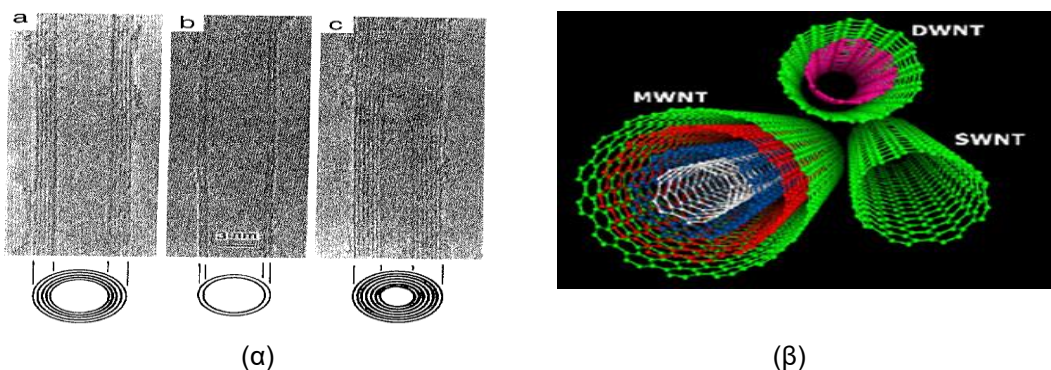
Είναι συμμετρικό μόριο και τα άτομα του άνθρακα είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, καταλαμβάνοντας τις 60 κορυφές ενός περικεκομένου εικοσαέδρου, το οποίο αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα (Σχήμα 1.3). Η ανισοτροπία των δεσμών στο μόριο (C_{60}), λόγω του ότι στα πεντάγωνα έχουμε μόνο απλούς δεσμούς

ενώ στα εξάγωνα εναλλαγή απλών-διπλών δεσμών, έχει ως αποτέλεσμα να επικρατεί τελικά το sp^2 δίκτυο με απεντοπισμένα π ηλεκτρόνια με παράλληλη ύπαρξη μικρού χαρακτήρα sp^3 , λόγω καμπυλότητας των δεσμών C-C. Τέλος, η δυνατότητα ντοπαρίσματος του στερεού C_{60} λόγω της ύπαρξης κενών οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων (Σχήμα 1.4), όπως για παράδειγμα με αλκαλικά μέταλλα, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση σημαντικών ιδιοτήτων στερεάς κατάστασης, όπως η αγωγιμότητα και η υπεραγωγιμότητα [2],[6].



Σχήμα 1.4: Η κρυσταλλική δομή του C_{60} με εμφανείς τις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μοναδικές νανοδομές που μπορούν να θεωρηθούν σαν πρωτότυπα μιας διάστασης (1D) κβαντικά “καλώδια”. Η δομική μονάδα των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT-Multiple Wall Carbon Nanotubes) είναι ο μεγάλου μήκους, αποτελούμενος μόνο από άτομα άνθρακα, κυλινδρικός νανοσωλήνας μονού τοιχώματος (SWCNT-Single Wall Carbon Nanotubes), με πάχος τοιχώματος ένα άτομο, δεκάδες άτομα στη περιφέρεια και τυπική διάμετρο 1,4nm [7]. Αν και από τη δεκαετία του 1970 είχαν παρασκευασθεί συνθετικά νημάτια άνθρακα, η συστηματική μελέτη του υλικού εναπόθεσης σε πειράματα εξάτμισης ηλεκτροδίων γραφίτη μέσω ηλεκτρικού τόξου από τον Iijima (Σχήμα 1.5) [8], με τη βοήθεια υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης δέσμης, οδήγησε στην ανακάλυψη των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος και συναφώς στην εκτόξευση του πεδίου έρευνας των νανοσωλήνων.

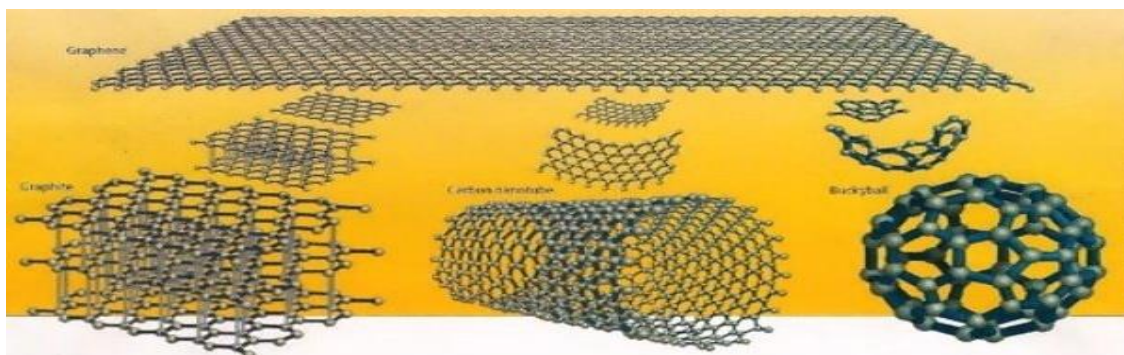


Σχήμα 1.5: α) Η απεικόνιση από τον Iijima το 1991 των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος μέσω TEM. β) Μοριακά μοντέλα νανοσωλήνων μονού, διπλού και πολλαπλών τοιχωμάτων.

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος έχουν διάμετρο 0,6 έως 2,0 nm ενώ οι πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από ομοαξονικούς κυλίνδρους με μήκος δέκατα του μm και διάμετρο 2-100nm. Οι νανοσωλήνες μπορούν να θεωρηθούν σαν συνεχείς, κενοί κύλινδροι, οι οποίοι έχουν προκύψει από ιδεατή αναδίπλωση φύλλων γραφίτη εξαγωνικής δομής, ενώ τα άκρα κλείνουν και με τη συμμετοχή πενταγώνων. Τέλος, έχουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, εμφανίζοντας αγωγή ή ημιαγωγή συμπεριφορά και υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασίες κάτω του 1 K, ενώ παράλληλα εμφανίζουν καλή μηχανική και χημική συμπεριφορά [6]-[8].

1.3 Το Γραφένιο

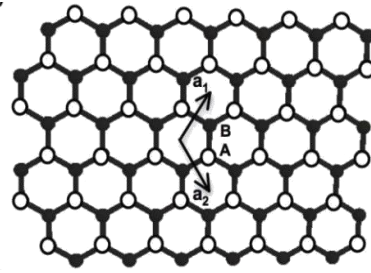
Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία αποτελείται από ένα επίπεδο, πάχους ενός ατόμου, στρώμα ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι πυκνά διατεταγμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) κυψελλοειδές πλέγμα. Αποτελεί τη βασική δομική μονάδα του γραφίτη, ο οποίος σχηματίζεται από τη στοίβαξη φύλλων γραφενίου, καθώς και τη γενέτειρα των υπολοίπων γραφιτικών μορφών (Σχήμα 1.6) [9].



Σχήμα 1.6: Η γενέτειρα των γραφιτικών δομών. Το 2D γραφένιο αποτελεί το δομικό υλικό για άλλες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα διαφορετικής διαστασιολογίας. Μπορεί να περιτυλιχτεί σε 0D φουλερένια, να περιστραφεί σε 1D νανοσωλήνες άνθρακα και να στοιβαχτεί σε 3D γραφίτη.

Τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό. Οι sp^2 αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τριών σ δεσμών, οι οποίοι είναι οι ισχυρότεροι τύποι ομοιοπολικών δεσμών. Οι δεσμοί αυτοί έχουν τα ηλεκτρόνιά τους εντοπισμένα πάνω στο επίπεδο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα και είναι υπεύθυνοι για την αντοχή και τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και ως εκ τούτου σχετικά απεντοπισμένα. Αυτά τα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου. Η δομή του γραφενίου είναι κυψελοειδής και αναπτύσσεται στις δύο διαστάσεις. Το

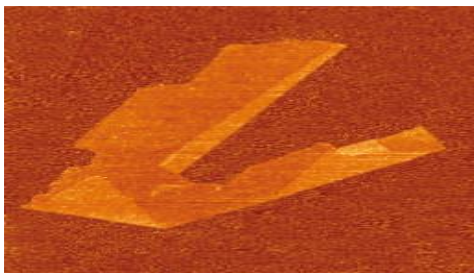
μήκος δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα είναι περίπου $a_{c-c}=1,42 \text{ \AA}$ και είναι μια μέση τιμή μεταξύ των μηκών του απλού και του διπλού ομοιοπολικού δεσμού, όπως στην περίπτωση του βενζολίου. Η ανωτέρω δομή κρυσταλλογραφικά αποτελείται από δύο ισοδύναμα τριγωνικά πλέγματα Bravais με συμμετρία αναστροφής, τα οποία συνδέονται με σ δεσμούς (Σχήμα 1.7). Γενικά, το κυψελοειδές πλέγμα του γραφενίου



Σχήμα 1.7: Η κυψελοειδής δομή του γραφενίου με τα δύο τριγωνικά υποπλέγματα A και B.

χαρακτηρίζεται ως τύπου τριγωνικού Bravais με βάση δύο άτομων (A και B) τα οποία συνεισφέρουν στις ηλεκτρικές ιδιότητες δύο ηλεκτρόνια ανά κυψελίδα [10], [11]. Το γραφένιο έχει αποδειχτεί πειραματικά μέσω προσομοίωσης Monte Carlo και παρατηρήσεων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης δέσμης (TEM) ότι περιέχει εγγενείς πτυχώσεις και αυλακώσεις τάξης μεγέθους 8-10 nm εγκάρσια και 0.7-1 nm στο ύψος, οι οποίες, όταν είναι μεγαλύτερες από 2-3 nm προκαλούν τοπικές διαφοροποιήσεις στην αγωγιμότητα. Πέρα από τις ανωτέρω εγγενείς αλλοιώσεις, το γραφένιο στον τρισδιάστατο χώρο εμπεριέχει και άλλου είδους ατέλειες, όπως τοπολογικά σφάλματα (πεντάγωνα, επτάγωνα και συνδυασμούς αυτών), κενά, απορροφημένα άτομα, ρωγμές και τυχόν ακαθαρσίες [11].

Θεωρητικά, το γραφένιο (ή δισδιάστατος γραφίτης) μελετάται εδώ και περίπου 60 χρόνια. Παρόλο που θεωρούνταν ενιαίο και αναπόσπαστο τμήμα τρισδιάστατων υλικών, το γραφένιο περιγραφόταν αρχικά ως ακαδημαϊκό υλικό, δεδομένου ότι θεωρούνταν εξαιρετικά ασταθές και αδύνατο να υπάρχει σε ελεύθερη κατάσταση, σε σχέση με άλλες καμπύλες δομές όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες. Κι αυτό διότι οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι θεωρούνταν θερμοδυναμικά ασταθείς, μια κατάσταση θερμοδυναμικής μετάβασης, αφού μια αποκλίνουσα συνεισφορά των θερμικών διακυμάνσεων, θα οδηγούσε σε μετατοπίσεις ατόμων σε αποστάσεις συγκρίσιμες με τις διατομικές, σε οποιαδήποτε πεπερασμένη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα την τήξη αυτών, και μάλιστα όσο μικρότερο το πάχος τόσο μικρότερη η θερμοκρασία τήξης [9]. Όλα αυτά ίσχυαν μέχρι το 2004, όταν οι Geim και Novoselov, μέσω μικρομηχανικής αποφλοίωσης κατάφεραν να απομονώσουν υψηλής ποιότητας, συνεχείς δισδιάστατους κρυστάλλους γραφενίου σε ελεύθερη κατάσταση είτε επί μη κρυσταλλικών υποστρωμάτων, είτε σε υγρό αιώρημα, είτε ως μεμβράνες [12]. Η ανωτέρω εργασία τους είχε ως αποτέλεσμα την βράβευση τους με το Νόμπελ Φυσικής το 2010.



Σχήμα 1.8: Απεικόνιση του γραφενίου μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) [12]. Το μέγεθος της πτύχωσης (4Å) υποδηλώνει ότι πρόκειται για μονό στρώμα.

1.3.1 Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου

Ακολούθως γίνεται αναφορά και σύντομη περιγραφή των κυριότερων μεθόδων παραγωγής του γραφενίου, των ιδιοτήτων των τελικών παραγώγων καθώς και των πλεονεκτημάτων-μειονεκτημάτων κάθε συνθετικής διαδικασίας.

1.3.1.1 Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη

Είναι μια απλή, χαμηλού κόστους μέθοδος στην οποία όμως οφείλεται η τεράστια ανάπτυξη του ενδιαφέροντος για το γραφένιο, καθώς μέσω αυτής απομονώθηκε για πρώτη φορά γραφένιο από γραφίτη το 2004. Συνίσταται εν γένει στην τριβή μιας καθαρής επιφάνειας ενός στρωματικού κρυστάλλου έναντι μιας άλλης στερεής επιφάνειας, πάνω στην οποία εναποτίθενται φολίδες στις οποίες εμπεριέχονται και αρκετά μονά κρυσταλλικά στρώματα. Στην ανωτέρω περίπτωση χρησιμοποιήθηκε κολλητική ταινία (Scotch Tape). Με τον τρόπο αυτό υπερνικούνται οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals ενέργειας περίπου 2 eV/nm^2 μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη και απομονώνονται νιφάδες μονοστρωματικού γραφενίου. Τα προϊόντα της ανωτέρω διαδικασίας είναι υψηλής καθαρότητας, βαθμού κρυσταλλικότητας και θερμοδυναμικά σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου [12],[13].

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι το παραγόμενο μονοστρωματικό γραφένιο αποτελεί μειονότητα μεταξύ νιφάδων πάχους δεκάδων μικρομέτρων, έχει ακανόνιστο σχήμα και μη ελεγχόμενο αζιμουθιακό προσανατολισμό. Επιπλέον, δεν έχει καθαρά ταυτοποιηθεί με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (TEM), είναι πλήρως διαπερατό στο ορατό φως και συνεπώς μη ανιχνεύσιμο εύκολα από το οπτικό μικροσκόπιο, ενώ η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και μεν επιτρέπει την ταυτοποίηση δισδιάστατων κρυστάλλων αλλά με χαμηλή διεκπεραιωτικότητα και πρακτικά είναι αδύνατος ο εντοπισμός μονοστρωμάτων με τυχαία σάρωση. Συνεπώς τα τελικά προϊόντα της μεθόδου αυτής θεωρούνται υλικά για

θεμελιώδη μελέτη και όχι για πρακτική εφαρμογή, λαμβάνοντας υπόψη τις υψηλές απαιτήσεις των σύγχρονων εφαρμογών, όπως δομικά συνεκτικό γραφένιο με μοναδικό αζιμουθιακό προσανατολισμό για τις περιπτώσεις χρήσης σε εφαρμογές που εκμεταλλεύονται τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου [12],[14].

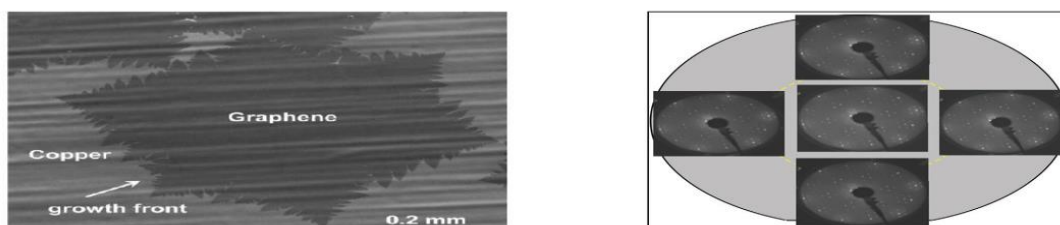


Σχήμα 1.9: Μηχανική αποφλοιώση γραφίτη (Scotch-tape method)

1.3.1.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition) – Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων

Γραφένιο και ολιγοστρωματικό γραφένιο παράγεται με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών. Βασική αρχή της μεθόδου αυτής είναι η θερμική αποικοδόμηση αερίων που περιέχουν άνθρακα πάνω σε καταλυτικές επιφάνειες μετάλλων και/ή η θερμική αποικοδόμηση καρβιδίων, δηλαδή η επιφανειακή συγκέντρωση διαλυτοποιημένου άνθρακα στο κυρίως τμήμα των μετάλλων αυτών. Ανάλογα με τη διαλυτότητα του άνθρακα στα μέταλλα αυτά, μία εκ των ανωτέρω δύο ή και οι δύο ταυτόχρονα είναι οι κυρίαρχες μέθοδοι ανάπτυξης του γραφενίου. Το τελικό προϊόν της ανωτέρω διαδικασίας ονομάζεται και επιταξιακό γραφένιο [11], [14].

Τέλος, το επιταξιακό γραφένιο μεταφέρεται με διάφορες τεχνικές σε άλλα υποστρώματα, όπως πολυκαρβονικά (PC), προκειμένου να αξιοποιηθούν οι ιδιότητες του, κυρίως οπτικές και ηλεκτρικές. Συμπερασματικά, με τις ανωτέρω διαδικασίες παράγεται μονο-ολιγοστρωματικό γραφένιο σχετικά απλά ακόμα και σε μεγάλη κλίμακα, επάνω σε συγκεκριμένα υποστρώματα και με επιθυμητές γεωμετρίες και ιδιότητες με κατάλληλη επιλογή καταλύτη και συνθηκών παραγωγής (θερμοκρασία, ρυθμός ψύξης) [14], [15].

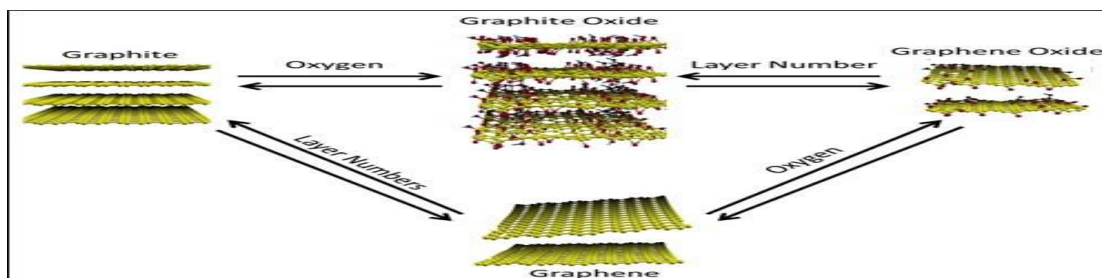


Σχήμα 1.10: Απεικόνιση μονοκρυσταλλου γραφενίου με τη μέθοδο CVD σε υπόστρωμα Cu (αριστερά) και απεικόνιση LEED γραφενίου σε υπόστρωμα SiC (δεξιά) όπου διαφαίνεται ο υψηλός προσανατολισμός των κρυστάλλων.

1.3.1.3 Χημικές Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν εν γένει τη δημιουργία κολλοειδών διαλυμάτων του οξειδίου του γραφενίου (Graphene Oxide-GO) σε διάφορους διαλύτες και από εκεί μέσω κατάλληλης αναγωγής και αποφλοιώσης του GO παράγεται γραφένιο [16].

Το οξείδιο του γραφενίου, στο οποίο θα γίνει εκτενέστερη αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο, είναι προϊόν χημικής τροποποίησης του γραφίτη, κατόπιν αντίδρασής του με ισχυρά οξειδωτικά μέσα με μια από τις τρεις καταγεγραμμένες μεθόδους [17], [18], [19]. Αποτέλεσμα της οξείδωσης είναι η διατάραξη του γραφιτικού δικτύου των sp^2 συνδεδεμένων ατόμων C και σύνδεση σε αυτά οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, κυρίως υδροξυλίων, καρβοξυλίων, καρβονυλίων και εποξειδικών ομάδων. Το παραγόμενο οξείδιο του γραφίτη αποτελείται από διαδοχικά στρώματα οξειδίου του γραφενίου, είναι πλέον υδροφιλικό και μπορεί να σχηματίσει σταθερά κολλοειδή διαλύματα με διάφορους οργανικούς πολικούς διαλύτες, όπως DMF, NMP και THF [20]. Τα μόρια του διαλύτη εισχωρούν ανάμεσα στα επίπεδα του οξειδίου του γραφενίου απομακρύνοντας τα και εν συνεχεία η επιβολή υπερήχων ή ανάμειξης συντελεί στην πλήρη αποφλοιώση τους. Τέλος, προκειμένου να αποκατασταθεί το γραφιτικό δίκτυο και να παραχθούν νανοφύλλα γραφενίου ακολουθεί αναγωγή με διάφορα αντιδραστήρια, όπως υδραζίνη, ή με θερμική ή φωτοκαταλυτική επεξεργασία της διασποράς του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 1.11: Απεικόνιση της χημικής συνθετικής οδού γραφενικών στρωμάτων, κατόπιν αποφλοιώσης και αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου

Η ανωτέρω μέθοδος έχει το πλεονέκτημα της απλότητας και του χαμηλού κόστους, αλλά το κυριότερο μειονέκτημά της είναι ότι το τελικό προϊόν διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από το μονοστρωματικό γραφένιο, αφού αφενός η αναγωγή δεν είναι ποτέ πλήρης, αφετέρου είναι δύσκολη η πλήρης αποκατάσταση του διαταραγμένου sp^2 δικτύου [16].

Τέλος, έχει αναφερθεί και η παραγωγή ενεργοποιημένων φύλλων γραφενίου μέσω ηλεκτροχημικής διαδικασίας, στην οποία χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια γραφίτη και κατόπιν επιβολής τάσης συλλέγονται οι μαύρες επικαθήσεις από τη διάβρωση της

ανόδου, οι οποίες είναι φύλλα γραφενίου ενεργοποιημένα από μόρια του ηλεκτρολύτη [15], [21].

1.3.1.4 Τομή (unzipping) νανοσωλήνων άνθρακα

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη μετατροπή νανοσωλήνων μονού (SWCNT) ή πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) σε νανολωρίδες (nanoribbons) γραφενίου. Η μετατροπή γίνεται με διαμήκη τομή (unzipping) των νανοσωλήνων, η οποία γίνεται χημικά ή ηλεκτροχημικά. Η πρώτη προσέγγιση [22] συνίσταται στην έκθεση διασποράς νανοσωλήνων σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως θειικό οξύ (H_2SO_4) και υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$), με αποτέλεσμα την διαμήκη θραύση των δεσμών και την παραγωγή νανολωρίδων (nanoribbons) γραφενίου με υψηλό όμως ποσοστό οξείδωσης. Τα μειονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η υποβάθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, λόγω της οξείδωσης και η δυσκολία ελέγχου του πάχους των παραγόμενων νανολωρίδων. Εναλλακτικά, έχει προταθεί και ηλεκτροχημική τεχνική για την τομή των νανοσωλήνων [23], η οποία λόγω των ελεγχόμενων συνθηκών επιβολής τάσης καθιστά ευκολότερο τον έλεγχο της οξείδωσης και των ελαττωματικών σημείων και παρέχει δυνατότητα για ακριβέστερη τομή. Το κυριότερο μειονέκτημά της είναι η υποβάθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος λόγω εισχώρησης ιόντων και μορίων του διαλύτη στο πλέγμα, είτε μέσω εμφωλιασμού είτε σε ελαττωματικά σημεία. Συνίσταται στην επιβολή ανοδικής τάσης σε ηλεκτρολυτικό σύστημα H_2SO_4 με χρήση ηλεκτροδίου εργασίας από νανοσωλήνες, συλλογή των οξειδωμένων νανολωρίδων γραφενίου και τελικά αναγωγή προκειμένου να απομακρυνθούν οι οξυγονούχες ατέλειες.

1.3.1.5 Λοιπές μέθοδοι

Πέραν των ανωτέρω πλέον διαδεδομένων μεθόδων παραγωγής, έχουν αναφερθεί και άλλες συνθετικές οδοί, όπως σύνθεση σε αέρια φάση νανοπεταλίων γραφενίου σε αντιδραστήρα πλάσματος με μικροκύματα χωρίς τη χρήση υποστρώματος και μέθοδος εξάτμισης γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου [11].

1.4 **Ιδιότητες του Γραφενίου**

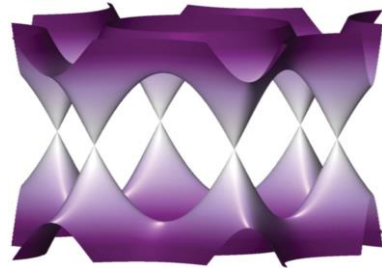
Το γραφένιο είναι ένα υλικό που επιδεικνύει εξαιρετικές ιδιότητες και έχει συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον στο πεδίο της επιστήμης υλικών και της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης. Οι συναρπαστικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές ιδιότητες καθώς και ελαστικότητα του, η χημική σταθερότητα, η μεγάλη ειδική

επιφάνεια και η ανοιχτή πορώδης δομή το καθιστούν ιδανικό για εφαρμογές στη νανοηλεκτρονική, αισθητήρες, καταλύτες, μπαταρίες, υπερπυκνωτές, τρανσίστορ και σαν δομικό συστατικό νανოსύνθετων υλικών με πλήθος εφαρμογών [14], [24], [25]. Ακολούθως περιγράφονται οι κυριότερες ιδιότητές του.

1.4.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι γραφενικοί κρύσταλλοι επιδεικνύουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες γίνονται φανερές σε ένα έντονο αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, στο οποίο οι φορείς του φορτίου εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις n έως 10^{-13} cm^{-2} και κινητικότητες μ οι οποίες υπερβαίνουν την τιμή των $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον οι διαπιστωμένες κινητικότητες μ εξαρτώνται ελάχιστα από τη θερμοκρασία, που σημαίνει ότι ακόμα και στους 300 K επηρεάζονται από σκεδάσεις λόγω ακαθαρσιών, και συναφώς μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά ακόμα και έως $100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [9].

Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, οι οποίες αποτελούνται από τις π δεσμικές και π^* αντι-δεσμικές καταστάσεις. Οι ανωτέρω ζώνες εφάπτονται σε έξι σημεία, τα σημεία Dirac, της ζώνης Brillouin, η οποία περιγράφεται από το προσεγγιστικό μοντέλο ισχυρού δεσμού (tight binding model) και αποτελεί την ηλεκτρονική δομή και την ενεργειακή κατανομή συναρτήσει κυματοδιανυσμάτων γύρω από την κυψελίδα [26]. Δύο από τα έξι σημεία, K και K', είναι ανεξάρτητα. Αυτό είναι αποτέλεσμα της εξαγωνικής συμμετρίας του πλέγματος του γραφενίου



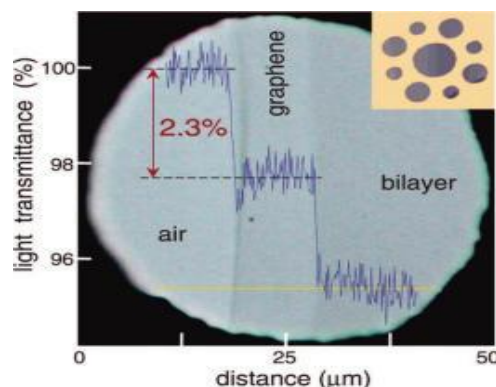
Σχήμα 1.12: Πρώτη ζώνη Brillouin του γραφενίου και σημεία Dirac.

(όπως περιγράφηκε ανωτέρω). Τα σημεία K και K' διασφαλίζουν ένα συνεχές ηλεκτρονικό φάσμα χωρίς κενά με γραμμική σχέση διασποράς. Η γραμμική αυτή σχέση έχει ως αποτέλεσμα ότι οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας περιγράφονται από την ίδια κυματοσυνάρτηση χωρικών διανυσμάτων, συνεπώς τα ηλεκτρόνια και οι οπές συνδέονται με σύζευξη φόρτισης. Η σύζευξη αυτή υποδηλώνει ότι τα ημισωματίδια (quasiparticles) του γραφενίου υπακούουν σε χειρική συμμετρία, παρόμοια με εκείνη των σχετικιστικών σωματιδίων και αντι-σωματιδίων στην κβαντική ηλεκτροδυναμική. Οι φορείς φορτίου λοιπόν υπακούουν στην εξίσωση Dirac και όχι του Schrodinger, και συμπεριφέρονται σαν σχετικιστικά σωματίδια, σαν ηλεκτρόνια δηλαδή που έχουν χάσει την σχετική τους μάζα, τα οποία κινούνται με μια ταχύτητα ανεξάρτητη της ενέργειας έως και 300 φορές μικρότερη από την ταχύτητα του φωτός. Η ανωτέρω περιγραφείσα

συμπεριφορά των φορέων φορτίου, σε συνδυασμό με την υψηλή κρυσταλλική ποιότητα του γραφενίου, που επιτρέπει την κίνηση των φορέων χωρίς σκεδάσεις σε μεγάλες αποστάσεις, και με την διατήρηση των κβαντικών φαινομένων ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, δίνουν στο γραφένιο εκπληκτικές ηλεκτρικές ιδιότητες [9], [11], [27], [28].

1.4.2 Οπτικές ιδιότητες

Πέρα από τις εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, και παρά το γεγονός ότι το γραφένιο έχει πάχος ενός ατόμου, έχει μοναδικές και ρυθμιζόμενες οπτικές ιδιότητες σε μεγάλο εύρος μηκών κύματος. Στην περιοχή του υπέρυθρου ο συντελεστής απορρόφησης είναι ακριβώς $\alpha = 2.3\%$ (όπου $\alpha = e^2/hc$ η σταθερά λεπτής υφής), και η διόρθωση στον αριθμό αυτό για την ορατή περιοχή του φάσματος είναι λιγότερο από 3%. Ένας τόσο σημαντικός συντελεστής απορρόφησης καθιστά δυνατή την παρατήρηση του γραφενίου ακόμα και με γυμνό μάτι, ενώ σε υψηλότερες συχνότητες η απορρόφηση γίνεται ακόμα μεγαλύτερη.



Σχήμα 1.13: Μονό-και-διστρωματικό δείγμα επί πορώδους μεμβράνης. Η οπτική απορρόφηση μετράται 2.3% ανά στρώμα [29].

Επειδή η πυκνότητα των επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων είναι μικρή (τουλάχιστον στην περιοχή των σημείων Dirac), ακόμα και η εφαρμογή ηλεκτροστατικής πύλης μεταβάλλει τη στάθμη Fermi κατά μερικές εκατοντάδες meV, και έτσι επιτυγχάνεται μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων στο ορατό πεδίο του φάσματος. Γίνεται αντιληπτό ότι με την παραπάνω διαδικασία είναι δυνατός ο έλεγχος των οπτικών ιδιοτήτων ακόμα και σε περιπτώσεις πολυστρωματικού γραφενίου και συνεπώς η εφαρμογή σε φωτοοπτικές συσκευές με χρήση στις επικοινωνίες, σε αισθητήρες διάγνωσης και άλλες [11], [27].

1.4.3 Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες του γραφενίου είναι εξίσου εξαιρετικές. Έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, έως και 5.000 W/mK, είκοσι φορές υψηλότερη από αυτή του χαλκού και μπορεί να διατηρήσει καλύτερη θερμική επαφή με το SiO₂ από άλλα υλικά άνθρακα. Η ηλεκτρονιακή συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι αμελητέα, εφόσον η πυκνότητα καταστάσεων είναι χαμηλή. Οφείλεται κυρίως σε μεταφορά φονονίων, αγωγή διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και βαλλιστική αγωγή σε επαρκώς χαμηλή θερμοκρασία. Τα χαρακτηριστικά του αυτά το καθιστούν κατάλληλο για μελλοντικές εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική και σε δομές θερμικής διαχείρισης. Επιπλέον, ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι μεγάλος και αρνητικός, $-6 \times 10^{-6}/K$, δηλαδή 5-10 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του κοινού γραφίτη. Η υψηλή αυτή τιμή, η οποία θα παίζει σημαντικό ρόλο στο πεδίο εφαρμογών θερμικής καταπόνησης του γραφενίου, πηγάζει από τα επαρκή εκτός άξονα φονόνια και είναι αποτέλεσμα του δισδιάστατου χαρακτήρα του γραφενίου [11], [30].

1.4.4 Μηχανικές ιδιότητες

Λόγω του ισχυρού δικτύου sp^2 δεσμών που αναπτύσσονται στο πλέγμα του, το καθαρό γραφένιο είναι το πιο ισχυρό υλικό που έχει μελετηθεί. Οι μηχανικές ιδιότητες του μονοστρωματικού γραφενίου, συμπεριλαμβανομένων της ονομαστικής αντοχής και του μέτρου του Young, έχουν μελετηθεί με μεθόδους αριθμητικής προσομοίωσης, όπως η μοριακή δυναμική



Σχήμα 1.14: Απεικόνιση της διάταξης μέτρησης των μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης σε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης.

[11]. Το μέτρο του Young ολιγοστρωματικού γραφενίου έχει μελετηθεί πειραματικά με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης, μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, σε λωρίδα γραφενίου τοποθετημένη σε αυλάκια και βρέθηκε ίσο με 0,5 TPa, ενώ οι ισοδύναμες σταθερές ελατηρίου υπολογίστηκαν στο εύρος 1-5 N/m [31]. Πρόσφατα, αναφέρθηκε, μέσω μετρήσεων με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης, ότι το χωρίς ελαττώματα γραφένιο έχει μέτρο ελαστικότητας Young ίσο με 1 TPa και ονομαστική αντοχή 130 GPa, τιμή πολύ κοντά στο θεωρητικό όριο, ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε ότι μπορεί να επιμηκυνθεί έως και 20% του αρχικού μήκους του [32].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.1 Εισαγωγή-Γενικά

Το οξειδίο του γραφίτη (graphite oxide) έχει παρόμοια στρωματική δομή με το γραφίτη, με τη διαφορά ότι τα άτομα άνθρακα σε αυτό είναι συνδεδεμένα με χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, οι οποίες όχι μόνο οδηγούν στην αύξηση της εσωτερικής απόστασης μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων, αλλά επιπλέον τα καθιστούν υδροφιλικά. Σαν αποτέλεσμα, τα οξειδωμένα γραφιτικά επίπεδα, μπορούν να απολεπισθούν σε υδατικά διαλύματα σε συνθήκες ήπιας επιβολής υπερήχων. Αν τα απολεπισμένα στρώματα περιέχουν ένα ή μερικά επίπεδα που περιέχουν άτομα άνθρακα, όπως το γραφένιο, τότε ονομάζονται «οξειδίο του γραφενίου» (graphene oxide-GO).

Η πιο ελκυστική ιδιότητα του GO είναι ότι μπορεί μερικώς να αναχθεί σε στρώματα γραφενίου μέσω απομάκρυνσης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, αποκαθιστώντας έτσι μια συζυγή δομή. Τα αναγμένα στρώματα του GO (reduced graphene oxide-rGO) θεωρούνται χημικά παραγμένο γραφένιο. Βέβαια, οι αποκλίσεις στη τελική δομή, λόγω παραμενουσών ομάδων και ελαττωμάτων, καθιστούν την παραγωγή γραφενίου με τον ανωτέρω τρόπο ως μια δύσκολη διαδικασία, με αποτέλεσμα μεγάλες αποκλίσεις, σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους παραγωγής, κυρίως επειδή οι ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες δημιουργούν αρκετά ελαττώματα στο sp^2 κρυσταλλικό πλέγμα, οι οποίες είναι αδύνατον να απαλειφθούν με τις συνήθεις χημικές διαδικασίες.

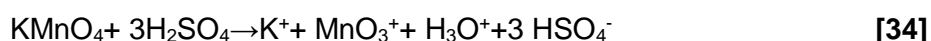
Τα κύρια χαρακτηριστικά του GO είναι ότι παράγεται μέσω απλών και φτηνών χημικών μεθόδων χρησιμοποιώντας μη ακριβό γραφίτη ως πρώτη ύλη, ενώ παράλληλα λόγω της υδροφιλικότητας του σχηματίζει σταθερά κolloειδή διαλύματα [20], που ευνοούν την παραγωγή μακροσκοπικών δομών μέσω φτηνών διαδικασιών διαλυμάτων [33]. Τέλος, αναφέρεται ότι οι ενεργές ομάδες οξυγόνου του GO το καθιστούν υποψήφιο υλικό για πλήθος εφαρμογών μέσω χημικής ενεργοποίησης (chemical functionalization), διαδικασία στην οποία γίνεται αναφορά παρακάτω. Οι ανωτέρω εφαρμογές συνίσταται σε νανοσύνθετα υλικά, υλικά σχετικά με την ενέργεια, αισθητήρες, τρανσίστορ και βιοιατρικά υλικά [34].

2.2 Μέθοδοι παραγωγής Οξειδίου του Γραφενίου

Παρά την καινοτομία του γραφενίου σαν ένα υλικό υψηλού ενδιαφέροντος και δυνατοτήτων, το GO έχει ιστορία που εκτείνεται αρκετές δεκαετίες πριν σε μελέτες

αναφορικά με τη χημεία του γραφίτη. Το πρώτο γνωστό παράδειγμα είναι το 1859 όταν ο Βρετανός χημικός B.C Brodie, ο οποίος μελετώντας τη δομή και τη χημική δραστηριότητα του γραφίτη, εκτέλεσε αντίδραση οξειδωσης αυτού, με προσθήκη χλωρικού καλίου (KClO₃) σε πολτοειδές διάλυμα γραφίτη μέσα σε ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO₃) [17]. Παρατήρησε ότι το παραγόμενο υλικό αποτελούνταν από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής μάζας του γραφίτη, ενώ με συνεχόμενες οξειδωτικές διαδικασίες διαπίστωσε αύξηση του περιεχομένου σε οξυγόνο, φτάνοντας σε ένα όριο μετά την τέταρτη επανάληψη. Διατύπωσε μια μοριακή φόρμουλα, βάσει της σύστασης, του προϊόντος ως C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00}, η οποία κατόπιν θέρμανσης στους 220°C μεταβαλλόταν σε C_{5.59}H_{0.48}O_{1.00}, γεγονός που ερμηνεύθηκε ως απώλεια καρβονικού οξέος και «καρβοξυλικού οξειδίου». Σαράντα χρόνια αργότερα, ο L. Staudenmaier τροποποίησε τη διαδικασία του Brodie χρησιμοποιώντας και θειικό οξύ (H₂SO₄) και προσθέτοντας το χλωρικό κάλιο σε δόσεις, επιτυγχάνοντας έτσι με μια μόνο αντίδραση το τελικό ποσοστό οξειδωσης (C:O~2:1) [18]. Περίπου εξήντα χρόνια μετά οι Hummers και Offeman ανέπτυξαν μια εναλλακτική μέθοδο οξειδωσης του γραφίτη με χρήση υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄) και πυκνού θειικού οξέος, επιτυγχάνοντας παρόμοια επίπεδα οξειδωσης [19]. Αν και έχουν αναπτυχθεί ελαφρώς τροποποιημένες μεθοδολογίες, οι ανωτέρω τρεις αποτελούν τις κύριες συνθετικές οδούς για την παραγωγή του GO. Επιπλέον, είναι πολύ σημαντικό ότι έχει διαπιστωθεί ποικιλία στα προϊόντα των αντιδράσεων, η οποία εξαρτάται κυρίως από τα οξειδωτικά μέσα, τις συνθήκες της αντίδρασης και την πρώτη ύλη του γραφίτη.

Το νιτρικό οξύ είναι ένα κοινό οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει ισχυρά τους αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξύλια, κετόνες και λακτόνες, με παράλληλη απελευθέρωση NO₂ και/ή N₂O₄. Παρόμοια, το χλωρικό κάλιο είναι μια *in situ* πηγή διοξυγόνων, τα οποία λειτουργούν σαν αντιδρώντα στοιχεία. Οι ανωτέρω συνθήκες αποτελούσαν και αποτελούν μέχρι σήμερα ορισμένες από τις ισχυρότερες μεθοδολογίες οξειδωσης του γραφίτη. Η μέθοδος του Hummers χρησιμοποιεί το υπερμαγγανικό, το οποίο είναι κοινό οξειδωτικό, αλλά στην πραγματικότητα το ενεργό είδος είναι το επτοξειδίο του μαγγανίου (II) (Mn₂O₇), ένα σκούρο κόκκινο έλαιο, που παράγεται από την αντίδραση του υπερμαγγανικού με το θειικό οξύ, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Η πιο κοινή πηγή γραφίτη για τις αντιδράσεις οξειδωσης, είναι ο γραφίτης με τη μορφή νιφάδων (flakes), ένα φυσικό ορυκτό που καθαρίζεται για να απομακρυνθεί η

ετεροατομική παρεμβολή. Συνεπώς, περιέχει ικανό αριθμό εντοπισμένων ατελειών στην π -δομή, που εξυπηρετούν σαν σημεία εκκίνησης της οξειδωσης. Εφόσον οι παρατηρήσεις των Tromel και Russ στο συρένιο εφαρμοστούν στο γραφίτη, θεωρούμε ότι η οξειδωση δεν είναι σε αρωματικούς δακτυλίους αλλά σε απομονωμένα αλκένια. Η πολυπλοκότητα του γραφίτη με τη μορφή νιφάδων με εγγενή ελαττώματα κάνει τη διαδικασία αποσαφήνισης των μηχανισμών οξειδωσης απαιτητική και δύσκολη [34],[35].

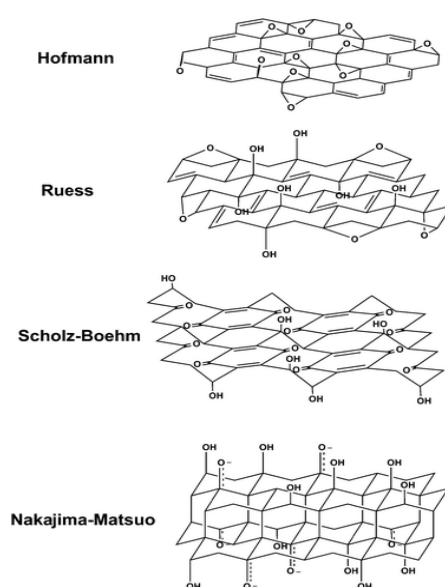
2.3 Δομή και Ιδιότητες

Ακολούθως γίνεται συνοπτική αναφορά των έως σήμερα μοντέλων που έχουν προταθεί για την περιγραφή των χαρακτηριστικών της δομής του GO καθώς και περιγραφή των βασικών ιδιοτήτων, σε σχέση και με το γραφένιο.

2.3.1 Χαρακτηριστικά της Δομής του Οξειδίου του Γραφενίου

Πέρα από τους οξειδωτικούς μηχανισμούς, η ακριβής χημική δομή του GO έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτενούς μελέτης και έχουν διατυπωθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής. Κι αυτό διότι το υλικό είναι αρκετά πολύπλοκο, εμφανίζοντας διαφορές ακόμα και μεταξύ δειγμάτων, λόγω της μερικώς άμορφης δομής του, τύπου berthollide (μη στοιχειομετρική ατομική σύσταση) και της έλλειψης αναλυτικών τεχνικών για το χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών.

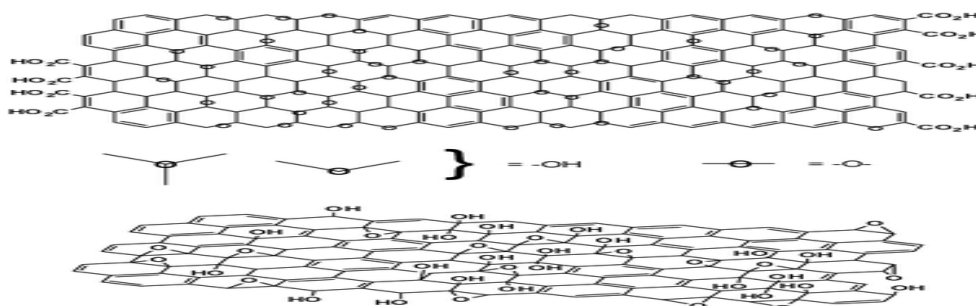
Πολλά από τα πρόσφατα μοντέλα που έχουν προταθεί εμπεριέχουν επαναλαμβανόμενα πλέγματα που αποτελούνται από διακριτές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Αρχικά, η δομή των Hofmann και Holst αποτελείται από εποξυ-ομάδες διεσπαρμένες κατά πλάτος στα βασικά επίπεδα του γραφίτη, με φόρμουλα C_2O . Ο Ruess πρότεινε μια παραλλαγή του μοντέλου, η οποία εμπεριείχε και υδροξυλομάδες στα βασικά επίπεδα, προκειμένου να αιτιολογήσει την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του GO. Επιπλέον, μετέβαλλε τη δομή των επιπέδων σε sp^3 υβριδικό σύστημα, αντί για sp^2 . Το 1969 οι Scholz και Boehm πρότειναν μοντέλο χωρίς καθόλου εποξειδικές και αιθερο-ομάδες. Ένα άλλο σημαντικό μοντέλο προτάθηκε



Σχήμα 2.1: Σύνοψη των παλαιότερων κύριων δομικών μοντέλων του GO [36].

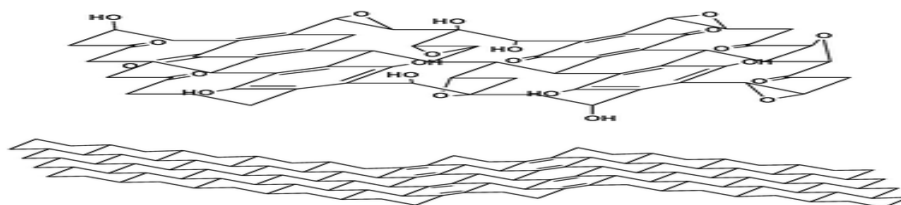
από τους Nakajima και Matsuo και βασίστηκε στη παραδοχή ενός πλαισίου πλέγματος συγγενούς με τα πολυδικαρβονικά μονοφθοριούχα $(C_2F)_n$, που σχηματίζει σύνθετο εμφωλιασμένου γραφίτη.

Τα νεότερα μοντέλα έχουν απορρίψει τη θεωρία του πλέγματος και των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων και επικεντρώνονται σε μια μη στοιχειομετρική, άμορφη εναλλακτική λύση. Το πιο γνωστό από τα ανωτέρω μοντέλα είναι αυτό των Lef και Klipowski. Χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά, δεδομένου ότι τα έως τότε μοντέλα βασίζονταν στη χημική σύσταση, στη δραστηριότητα και στην περίθλαση ακτίνων Χ, φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (Solid State Nuclear Magnetic Resonance-SSNMR), απομόνωσαν συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά. Με τη μέθοδο CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) και βασιζόμενοι στο μοντέλο του Mermoux, βάσει του οποίου όλοι οι άνθρακες στο GO είναι τεταρτοταγείς, απέδειξαν ότι οι άνθρακες των κυρίων επιπέδων είναι συνδεδεμένοι με χαρακτηριστικές ομάδες υδροξυλίων, σχηματίζοντας τριτογενείς αλκοόλες, εποξειδία (1,2-αιθερο) καθώς και πλήθος αλκενίων. Επιπλέον, είναι παρούσες και καρβονυλικές ομάδες, κυρίως ως καρβοξύλια στις άκρες των επιπέδων αλλά και ως οργανικά ελαττώματα εντός αυτών. Διαπιστώθηκε επίσης η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων, κάτι που συμβάλλει στη δομή στοίβαξης του GO. Αναφορικά με την κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων και πιο συγκεκριμένα αναφορικά με τη διασπορά των αλκενίων, δεν κατέστη δυνατή η αποσαφήνιση από τους ανωτέρω μελετητές, παρά τα πειράματα που εκτέλεσαν με μαλεϊκό ανυδρίτη και οξείδιο του δευτερίου και το χαρακτηρισμό των αποτελεσμάτων με NMR. Απέδειξαν όμως την ύπαρξη εμφωλιασμένων μορίων νερού, που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες των πεταλίων του GO, πέρα από τους ανωτέρω δεσμούς μεταξύ των πεταλίων. Επιπλέον απέδειξαν ότι οι κυρίαρχες ομάδες είναι οι τριτοταγείς αλκοόλες και οι αιθέρες. Τα συμπεράσματα του μοντέλου αυτού αποτέλεσαν το εφαλτήριο για την περαιτέρω μελέτη της δομής του GO.



Σχήμα 2.2: Παραλλαγές του μοντέλου των Lef και Klipowski οι οποίες επιδεικνύουν ασάφεια αναφορικά με την παρουσία (επάνω) ή όχι (κάτω) καρβοξυλικών οξέων στην περιφέρεια των βασικών επιπέδων του GO [34].

Με σκοπό την αποσαφήνιση της δομής του GO, ο Lerf προχώρησε σε νέα πειράματα αντιδράσεων με δραστικά είδη, από τα οποία προέκυψε ότι οι διπλοί δεσμοί άνθρακα ήταν είτε αρωματικοί είτε συζευγμένοι, διότι διαφορετικά δεν θα άντεχαν στις ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες παραγωγής με τη μέθοδο Hummers. Έκτοτε, έχουν προταθεί διάφορες τροποποιήσεις στο βασικό μοντέλο των Lerf και Klinowski, με τη βασικότερη να είναι αυτή του Dekany. Ο τελευταίος εκσυγχρόνισε τα μοντέλα του Ruess και Scholz και Boehm υποστηρίζοντας ένα μοντέλο που αποτελείται από δύο περιοχές: *trans*-συνδεδεμένα κυκλοεξυλο-είδη, διεσπαρμένα σε τριτογενείς αλκοόλες και 1,3-αιθέρες και ένα συζευγμένο δίκτυο από κετόνες και κινουειδείς δομές. Δεν υπάρχουν καρβοξύλια στο μοντέλο αυτό, ενώ περαιτέρω οξείδωση καταστρέφει τόσο τα αλκένια των κινονών μέσω μετατροπής τους σε 1,2-αιθέρες όσο και αρωματικές δομές που αντέχουν τις οξειδωτικές συνθήκες παραγωγής [34].



Σχήμα 2.3: Το μοντέλο περιγραφής του GO, όπως διατυπώθηκε από τον Dekany και τους συνεργάτες του [34].

Γενικά, πέρα από τα ανωτέρω μοντέλα, η ραγδαία αύξηση του επιστημονικού ενδιαφέροντος για το γραφένιο και το οξείδιο αυτού είχε ως αποτέλεσμα την εκτεταμένη μελέτη των χαρακτηριστικών της δομής του GO. Έτσι, συνοπτικά αναφέρεται ότι τα φύλλα GO με υψηλό αριθμό οξυγονούχων ομάδων απαρτίζονται από μερικούς τετραεδρικά συνδεδεμένα sp^3 άτομα άνθρακα τα οποία είναι μετατοπισμένα ελαφρώς πάνω ή κάτω από το γραφενικό επίπεδο. Λόγω της παραμόρφωσης της δομής και της παρουσίας ομοιοπολικά συνδεδεμένων χαρακτηριστικών ομάδων, τα φύλλα GO είναι ατομικά «τραχιά». Ο Mkhoyan εξέτασε την κατανομή του οξυγόνου σε ένα μονό στρώμα GO κάνοντας χρήση υψηλής ανάλυσης απεικόνισης δακτυλιοειδούς σκοτεινού πεδίου (high resolution annular dark field imaging-ADF) σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διέλευσης δέσμης (scanning transmission electron microscope-STEM), με τα αποτελέσματα να καταδεικνύουν διακύμανση του βαθμού οξείδωσης στην κλίμακα του νανόμετρου, προτείνοντας την ύπαρξη sp^2 και sp^3 συμπλεγμάτων άνθρακα μεγέθους μερικών νανομέτρων. Η παρατήρηση της επιφάνειας του GO με μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscopy-STM) έχει καταδείξει την ύπαρξη ελαττωματικών περιοχών λόγω της ύπαρξης του οξυγόνου, ενώ άλλες περιοχές είναι σχεδόν άθικτες. Συμπερασματικά, το GO μπορεί να περιγραφεί ως μια τυχαία

κατανομή οξειδωμένων περιοχών, με χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου, σε συνδυασμό με μη οξειδωμένες περιοχές όπου τα περισσότερα άτομα άνθρακα διατηρούν τον sp^2 υβριδισμό [33].

Τέλος, σημειώνεται ότι η ποικιλία στο βαθμό οξείδωσης, που οφείλεται στα διαφορετικά αρχικά υλικά (γραφίτης) ή στο πρωτόκολλο οξείδωσης, προκαλεί μεταβολές στην τελική δομή και στις ιδιότητες του GO, καθιστώντας έτσι τον όρο οξείδιο του γραφενίου ρευστό και υποκείμενο σε παρερμηνείες. Παρά τη θεωρητική πρόβλεψη ότι η μερική οξείδωση ευνοείται θερμοδυναμικά σε σχέση με την ολική, η ακριβής ταυτότητα και κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου εξαρτάται κυρίως από την έκταση της κάλυψης [37].

2.3.2 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) έχει παρεμφερή στρωματική δομή με το γραφένιο με κυριότερη διαφορά την ύπαρξη οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων συνδεδεμένων με τους άνθρακες των γραφιτικών επιπέδων, κάτι που όπως προαναφέρθηκε, έχει ως αποτέλεσμα τη διατάραξη του sp^2 δικτύου και συνεπώς την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του, πάντα σε σχέση με το γραφένιο. Μία μέθοδος επαναφοράς των ιδιοτήτων είναι η αναγωγή του GO σε γραφένιο. Ακολούθως γίνεται συνοπτική αναφορά στις βασικές ιδιότητες του GO, ενώ σε επόμενο υποκεφάλαιο γίνεται εκτεταμένη περιγραφή των διαδικασιών αναγωγής και ενεργοποίησης του, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των χημικών ιδιοτήτων του GO και αποτελούν την κυριότερη αιτία για τις βασικές εφαρμογές του, μέσω παραγωγής νέων υλικών βασιζόμενων στο γραφένιο [38], [39].

2.3.2.1 Γενικά

Το GO διατηρώντας τη στρωματική δομή του γραφενίου έχει καλές επιφανειακές ιδιότητες, υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλό λόγο αναλογίας διαστάσεων [38]. Επιπρόσθετα, λόγω της παρουσίας των χαρακτηριστικών ομάδων είναι πλέον υδροφιλικό και μπορεί να σχηματίσει σταθερά κolloειδή διαλύματα με διάφορους οργανικούς πολικούς διαλύτες, όπως DMF, NMP και THF [20] και ανόργανους πολικούς διαλύτες όπως το νερό. Είναι υγροσκοπικό, με τα μόρια του νερού που έχουν απορροφηθεί να παραμένουν μεταξύ των γραφενικών επιπέδων ακόμα και μετά από παρατεταμένη ξήρανση. Όπως προαναφέρθηκε, τα μόρια νερού εμφωλιάζονται μεταξύ των επιπέδων του GO και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες των πεταλίων του GO, επηρεάζοντας γενικά τις ιδιότητες του, όπως για παράδειγμα ότι τα

φύλλα του GO διογκώνονται, ενώ το μέτρο αντοχής σε εφελκυσμό ελαττώνεται [40], [41].

Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, η υψηλή αγωγιμότητα του γραφενίου σχετίζεται άμεσα με το μεγάλης έκτασης συζευγμένο δίκτυο του γραφιτικού πλέγματος. Στο GO όμως η ενσωμάτωση των χαρακτηριστικών ομάδων σπάει τη συζευγμένη δομή και περιορίζει χωρικά τα π ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα τη μείωση τόσο της συγκέντρωσης όσο και της κινητικότητας των φορέων. Αν και υπάρχουν συζευγμένες περιοχές στο GO, η μεγάλης έκτασης ($>\mu\text{m}$) αγωγιμότητα παρεμποδίζεται από την έλλειψη οδών διαφυγής μεταξύ των sp^2 συμπλεγμάτων άνθρακα, ώστε να μπορεί να υλοποιηθεί η κλασική μεταφορά φορέων. Συνεπώς, τα φύλλα-ταινίες GO συμπεριφέρονται ως μονωτές, παρουσιάζοντας μια αντίσταση ανά φύλλο της τάξης των 10^{12} Ω/sq ή και μεγαλύτερη. Οι συνδεδεμένες ομάδες και τα ελαττώματα του πλέγματος μεταβάλλουν την ηλεκτρονιακή δομή του γραφενίου και λειτουργούν ως ισχυρά κέντρα σκέδασης που επηρεάζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων [33]. Παρά ταύτα, κυρίως σε μελέτες πολύ λεπτών υμενίων επί εύκαμπτων υποστρωμάτων για εφαρμογές ως διαφανή και αγώγιμα φιλμ, έχουν διαπιστωθεί καλά αποτελέσματα, κυρίως μέσω ελέγχου του πάχους των υμενίων. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ηλεκτρική αντίσταση φύλλου GO 100-200 nm ίση με 276-2024 Ω/sq σε ποσοστό διαφάνειας 23-77% [42].

Οι μηχανικές ιδιότητες του GO, αν και υποδεέστερες του γραφενίου παραμένουν καλές. Διαπιστώθηκε υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό ελεύθερων φύλλων GO ίση με 42GPa [40], ενώ σε μελέτη μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων ελεύθερων φύλλων πάχους 50-60 nm, που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ηλεκτροφορετικής απόθεσης (electrophoretic deposition-EPD), υπολογίστηκε μέτρο ελαστικότητας ίσο με 695-697 GPa [43]. Επιπλέον, στην ανωτέρω μελέτη αγωγιμότητας [42] το μέτρο ελαστικότητας των αντίστοιχων φιλμ βρέθηκε ίσο με 324-529 GPa.

2.3.3 Χημική δραστηριότητα – Αναγωγή και ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου

Την τελευταία δεκαετία το χημικά τροποποιημένο γραφένιο (chemically modified graphene-CMG) έχει μελετηθεί αρκετά στο πλαίσιο εφαρμογών σε νανοσύνθετα και νανουβριδικά υλικά, αισθητήρες, τρανζίστορ, βιοιατρικά υλικά και άλλες λόγω των εκπληκτικών ιδιοτήτων του. Οι χαρακτηριστικές ομάδες του GO το καθιστούν ιδανικό υποψήφιο υλικό για τις ανωτέρω εφαρμογές μέσω χημικής τροποποίησης (chemical functionalization) ή αναγωγής (reduction), αξιοποιώντας έτσι την υψηλή χημική δραστηριότητά του. Κρίνεται σκόπιμο στο σημείο αυτό και πριν την περιγραφή των

ανωτέρω χημικών διεργασιών, να τονιστεί η διαφορά μεταξύ οξειδίου του γραφίτη (graphite oxide) και οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide-GO). Το οξείδιο του γραφίτη διατηρεί τη δομή στοιβαξης του γραφίτη, με μεγαλύτερη όμως απόσταση μεταξύ των επιπέδων (6-12Å), λόγω του εμφωλιασμού των μορίων του νερού. Το οξείδιο του γραφενίου είναι απολεπισμένο σε ένα ή λίγα στρώματα μέσω μηχανικών ή θερμικών μεθόδων όπως με επιβολή υπερήχων ή ανάδευσης σε νερό. Το μέσο μέγεθος δεν είναι πλέον της τάξης των μm, αλλά οι διαστάσεις μειώνονται σε μερικές εκατοντάδες nm και το τελικό προϊόν περιέχει σημαντικά μεγαλύτερη κατανομή μεγεθών.

2.3.3.1 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου

Η διεργασία αναγωγής είναι μία από τις σημαντικότερες αντιδράσεις του GO λόγω των πολλών ομοιοτήτων μεταξύ του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide-rGO) και του καθαρού γραφενίου (pristine graphene), αλλά και του γεγονότος ότι αποτελεί υποσχόμενη συνθετική οδό υλικών «τύπου» γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες με μεγάλο πεδίο εφαρμογών. Αντικειμενικός σκοπός κάθε πρωτοκόλλου αναγωγής είναι η παραγωγή υλικών που ομοιάζουν με το καθαρό (pristine) γραφένιο. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, οι κύριοι στόχοι μιας αναγωγικής διαδικασίας είναι η απομάκρυνση των χαρακτηριστικών οξυγονούχων ομάδων και η αποκατάσταση των πλεγματικών ελαττωμάτων. Όσον αφορά τον πρώτο στόχο, πρέπει να εξετάζεται κατά πόσο μετά την απομάκρυνση, αποκαθίσταται το μεγάλο εύρους συζευγμένο δίκτυο, ώστε να δημιουργούνται οι απαραίτητοι «οδοί» για τη μεταφορά των φορέων. Όσο αφορά το δεύτερο στόχο, επιτυγχάνεται είτε με γραφίτοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία είτε με επιταξιακή ανάπτυξη ή CVD με παροχή πηγής άνθρακα.

Οι μέθοδοι αναγωγής επιτυγχάνονται μέσω θερμικών και χημικών οδών. Όλες αυτές οδηγούν σε προϊόντα που ομοιάζουν με το καθαρό γραφένιο σε μεγάλο ποσοστό, ειδικότερα όσον αφορά τις ιδιότητες και την επιφανειακή μορφολογία [34]. Τα κριτήρια που είτε παρατηρούνται απευθείας είτε μετρώνται και καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της αναγωγής είναι τα εξής: α) τα οπτικά χαρακτηριστικά, β) η ηλεκτρική αγωγιμότητα και γ) ο λόγος ατόμων C/O. Όσον αφορά τα οπτικά χαρακτηριστικά, εφόσον η αναγωγή αυξάνει την αγωγιμότητα του GO, βελτιώνεται η αντανάκλαση του προσπίπτοντος φωτός και το rGO έχει μια μεταλλική στιλπνότητα σε σχέση με το πρόδρομο GO το οποίο έχει χρώμα καφέ και είναι ημιδιαφανές. Σχετικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, εφόσον με την αναγωγή αποκαθίσταται η ηλεκτρονιακή δομή, άμεσο αποτέλεσμα είναι η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία μετράται είτε για σκόνη, είτε για ένα φύλλο rGO είτε για λεπτό φιλμ λίγων φύλλων.

Τέλος, σε σχέση με τον λόγο ατόμων C/O, αυτός αυξάνεται σε 12:1, σε σχέση με το GO που κυμαίνεται από 4:1 έως 2:1.

2.3.3.2 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου

Η χημική τροποποίηση ή αλλιώς ενεργοποίηση του οξειδίου του γραφενίου συνίσταται, σε αντίθεση με την αναγωγή, στη προσθήκη άλλων ομάδων μέσω διαφόρων χημικών αντιδράσεων που προβλέπουν ομοιοπολική και μη πρόσδεση στο τελικό προϊόν, το οποίο ονομάζεται χημικά τροποποιημένο γραφένιο. Τέτοιες προσεγγίσεις προσδίδουν επιπλέον λειτουργικότητα στις ήδη υπάρχουσες χαρακτηριστικές ομάδες και παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην αξιοποίηση των τελικών προϊόντων σε πλήθος εφαρμογών, όπως βιοαισθητήρες, υπερπυκνωτές, πλατφόρμες μεταφοράς φαρμάκων, ευέλικτα ηλεκτρόδια, και πολυμερικά νανοσύνθετα, όσο και στη συμπεριφορά του GO κατά την απολέπιση [34]. Αυτό διότι, συχνά απαιτείται η επιφανειακή ενεργοποίηση του GO, πριν την αναγωγή του, ώστε να εξασφαλίζεται σταθερή διασπορά σε οργανικούς διαλύτες. Η χημική ενεργοποίηση του γραφενίου επιτυγχάνεται με δύο προσεγγίσεις, την ομοιοπολική και τη μη ομοιοπολική [44].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΒΡΙΔΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΑΠΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ $ZnIn_2S_4$

3.1 Γενικά για τα σύνθετα υλικά του Οξειδίου του Γραφενίου

Διάφορα σύνθετα υλικά από πολυμερή και νανοσωματίδια έχουν αναπτυχθεί αξιοποιώντας τις εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως οι ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες και η μεγάλη ειδική επιφάνεια ($2620 \text{ m}^2/\text{g}$). Η χημική οξείδωση του γραφίτη προς το οξείδιό του έδωσε μια απλή οδό για την παραγωγή του GO, rGO και γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες, παρέχοντας παράλληλα τη δυνατότητα για μελέτη αυτής της επίπεδης δομής άνθρακα, σαν συστατικό υλικό συνθέτων υλικών μαζί με πολυμερή και νανοσωματίδια.

Το γραφένιο και τα παράγωγά του, όπως το GO, έχουν αποδειχθεί ότι έχουν υψηλές δυνατότητες για διάφορες εφαρμογές, σαν πληρωτικά υλικά σε σύνθετα υλικά με πολυμερικές μήτρες. Οι καλές ιδιότητες του, σε συνδυασμό με τον υψηλό λόγο αναλογίας διαστάσεων και την μεγάλη ειδική επιφάνεια, το καθιστούν κατάλληλο υλικό ενίσχυσης. Η ενίσχυση συνθέτων υλικών με γραφένιο και τα παράγωγά του, προσφέρει εξαιρετικές ιδιότητες για την εφαρμογή σε πεδία όπως η ηλεκτρονική, η αεροδιαστημική και η «πράσινη» ενέργεια. Προκειμένου όμως να επιτευχθεί η κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας-γραφενίου/GO πρέπει να ξεπεραστούν κάποιες προκλήσεις, όπως η ενεργοποίηση των γραφενικών φύλλων, η ομογενής διασπορά των υλικών με ελάχιστη επαναστοίβαξη, η επιτυχής ανάμειξη των υλικών και η κατανόηση των δυνάμεων συνάφειας και της διεπιφανειακής δομής. Επιπλέον, η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας στο νερό ή σε άλλους πολικούς οργανικούς διαλύτες, εκτός αν σταθεροποιηθεί με άλλα πολυμερή ή επιφανειοδραστικές ουσίες. Προκύπτει λοιπόν η απαίτηση για επιφανειακή ενεργοποίηση του rGO, ώστε να αυξηθεί η ικανότητα διασποράς σε οργανικούς διαλύτες και να βελτιωθεί η συμβατότητα με πολυμερικές μήτρες, μέσω αύξησης της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης [46]. Επιπλέον, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό αυτών των νανοςύνθετων υλικών είναι η βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων με πολύ χαμηλό περιεχόμενο σε γραφένιο [44].

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για τη σύνθεση ανόργανων δομών με ελεγχόμενο σχήμα, μέγεθος, κρυσταλλικότητα και λειτουργία. Προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές τους, αξιοποιώντας τα φαινόμενα συνέργειας κάθε συστατικού, γίνεται προσπάθεια κατασκευής υβριδικών υλικών γραφενίου και παραγώγων του με ανόργανες δομές, οι οποίες εμπεριέχουν μέταλλα

όπως Au, Ag, Pd, Pt, Ni, Cu, Ru και Rh, οξείδια όπως TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO , Cu_2O , RuO_2 , και SiO_2 και χαλκογενίδια όπως CdS και CdSe [45]. Ως εκ τούτου, πολλοί τύποι δεύτερης φάσης μπορούν να εναποτεθούν σε φύλλα γραφενίου ή παραγώγων του με τη μορφή νανοσωματιδίων, ώστε να τους προσδώσουν νέα λειτουργικότητα, με στόχο την εφαρμογή στην κατάλυση, στην αποθήκευση ενέργειας, στην φωτοκατάλυση, σε αισθητήρες και στην οπτοηλεκτρονική [46]. Δεν θα γίνει περαιτέρω ανάλυση για τα σύνθετα υλικά γραφενίου/οξειδίου του γραφενίου με πολυμερή αλλά θα γίνει ανάλυση των υβριδικών υλικών G/GO με ανόργανα υλικά και ενώσεις χαλκογενιδίων.

3.2 Υβριδικά υλικά Γραφενίου/Οξειδίου του Γραφενίου και ανόργανων δομών

Η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων σε φύλλα γραφενίου παρέχει ενδεχομένως ένα νέο τρόπο για να αναπτυχθούν καταλυτικά, μαγνητικά και οπτοηλεκτρονικά υλικά. Στη διάρκεια των τελευταίων ετών, η δυνατότητα βέλτιστου συνδυασμού του γραφενίου και των παραγώγων του με μεταλλικά νανοσωματίδια, προκειμένου να παραχθούν νανοϋβριδικά υλικά με πολλά υποσχόμενες εφαρμογές όπως χημικοί αισθητήρες, συστήματα ενέργειας και αποθήκευσης υδρογόνου και καταλύτες, μεταξύ άλλων, έχει μονοπωλήσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Το πλεονέκτημα είναι ότι μπορούμε να προσθέσουμε συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες συνδέονται με τα ανόργανα νανοσωματίδια, όπως μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρικές, καταλυτικές και άλλες. Ακολουθώντας θα γίνει συνοπτική αναφορά στις μεθόδους παρασκευής, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των ανωτέρω υλικών.

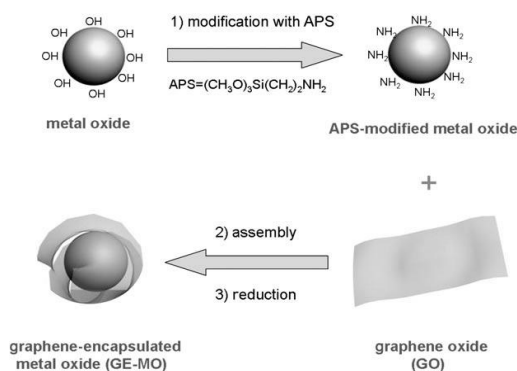
3.2.1 Μέθοδοι σύνθεσης

Αρχικά, πρέπει να τονιστεί ότι μερικά σημαντικά ζητήματα πρέπει να αντιμετωπιστούν στη διαδικασία σύνθεσης υβριδικών υλικών γραφενίου-NPs. Αυτά περιλαμβάνουν: (1) το διαχωρισμό των επιμέρους καθαρών φύλλων γραφενίου (2) τη μη-ομοιόμορφη διασπορά των NPs στα γραφενικά φύλλα (3) το μηχανισμό σύνδεσης των NPs σε δισδιάστατες δομές (4) το ρόλο των χαρακτηριστικών ομάδων των GO/rGO στο σχηματισμό υβριδικών δομών (5) την αλληλεπίδραση μεταξύ των NPs και του γραφενίου και την επίδρασή της στις τελικές ιδιότητες και (6) την επίδραση του μέγεθους των γραφενικών φύλλων και της παρουσίας ελαττωμάτων [46]. Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης για την παρασκευή υβριδικών υλικών γραφενίου-NPs, οι οποίες γενικά ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, την *ex situ* υβριδοποίηση και την *in situ* κρυστάλλωση [45].

3.2.1.1 Ex situ υβριδοποίηση

Η ex situ υβριδοποίηση περιλαμβάνει την ανάμειξη των γραφενικών φύλλων και των προ-συντιθέμενων ή εμπορικά διαθέσιμων νανοκρυστάλλων σε διαλύματα. Ως εκ τούτου, επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο των διαστάσεων και των ιδιοτήτων της επιφάνειας των NPs, αφού δεν υπάρχει καμία επίδραση από το GO/rGO και τις χημικές ουσίες αναγωγής. Ωστόσο, η διαδικασία σύνθεσης περιλαμβάνει μία χημική/θερμική αναγωγή, η οποία μπορεί να μεταβάλλει τις επιφανειακές ιδιότητες των NPs και να βλάψει το γραφενικό πλέγμα. Πριν την ανάμειξη, απαιτείται συνήθως η επιφανειακή τροποποίηση των νανοκρυστάλλων ή/και των φύλλων γραφενίου, έτσι ώστε να μπορούν να συνδέονται είτε μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων είτε μέσω χημικών δεσμών [45].

Τα φύλλα GO/rGO, εκτός από τη χρήση τους ως πλατφόρμες απορρόφησης NPs, μπορούν να τυλιχτούν γύρω από νανοσωματίδια οξειδίων για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion batteries). Τα θετικά φορτισμένα και τροποποιημένα με αμινοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο-(APS) νανοσωματίδια SiO₂ ή Co₃O₄ (Σχήμα 3.1) εγκλείστηκαν σε αρνητικά φορτισμένα φύλλα GO μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Το GO μπορεί εν συνέχεια να αναχθεί in situ σε rGO χωρίς να καταστραφούν οι δομές των εγκλειστων στα φύλλα σωματιδίων [47].



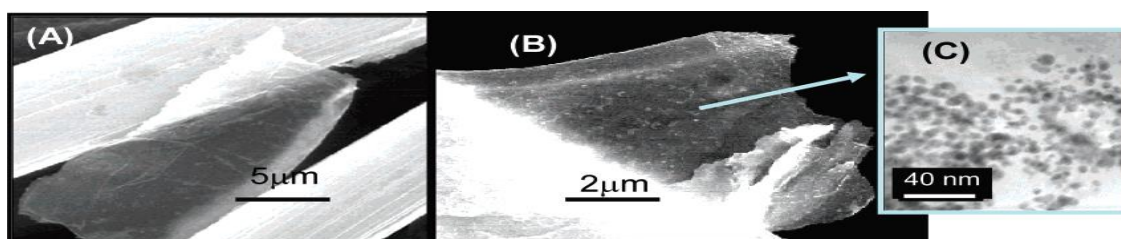
Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου παρασκευής εγκλειστων σε φύλλα GO NPs οξειδίων [47].

3.2.1.2 In situ κρυστάλλωση

Παρότι η ex situ υβριδοποίηση παρέχει τη δυνατότητα επιλογής νανοδομών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, παρουσιάζει τα μειονεκτήματα της χαμηλής πυκνότητας και της μη-ομοιόμορφης κάλυψης των επιφανειών του GO/rGO. Αντίθετα, η in situ κρυστάλλωση μπορεί να οδηγήσει σε ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας από νανοκρυστάλλους, λόγω πυρηνοποίησης των NPs in situ, με παράλληλο έλεγχο των θέσεων πυρηνοποίησης επί του GO/rGO μέσω ενεργοποίησης της επιφάνειας [45]. Οι

χαρακτηριστικές ομάδες του GO, αξιοποιούνται ως θέσεις πυρηνοποίησης στην επιφάνειά του, με σκοπό τον έλεγχο του μεγέθους, τη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των προς ανάπτυξη NPs. Επιπλέον, οι ατέλειες του πλέγματος σε δισδιάστατους κρυστάλλους είναι θερμοδυναμικά ασταθείς περιοχές υψηλής ενέργειας που ευνοούν την πυρηνοποίηση νανοσωματίδιων [46].

Η πιο κοινή και διαδεδομένη μέθοδος *in situ* κρυστάλλωσης είναι η χημική αναγωγή. Πρόδρομες ουσίες ευγενών μετάλλων, όπως HAuCl_4 , AgNO_3 , K_2PtCl_4 και H_2PdCl_6 , μπορούν να αναχθούν *in situ* από διάφορους αναγωγικούς παράγοντες όπως αμίνες, το NaBH_4 και το ασκορβικό οξύ [45]. Για παράδειγμα, υβριδικά υλικά γραφενίου-Au NPs μπορούν να παραχθούν με αναγωγή του HAuCl_4 από NaBH_4 σε διάλυμα rGO-οκταδεκυλαμίνης(ODA) [48].



Σχήμα 3.2: Εικόνες SEM του γραφενικού φύλλου εναποτεθειμένο σε ίνες άνθρακα (A) πριν και (B) μετά την τροποποίηση με νανοσωματίδια χρυσού και (C) υψηλής ανάλυσης απεικόνιση TEM του δείγματος στο (B) [48].

Σε αντίθεση με την τυχαία στοίβαξη των υβριδικών νανοφύλλων που βασίζονται στο γραφένιο, έχει αναπτυχθεί μια μέθοδος παρασκευής υβριδικών υλικών διατεταγμένων μεταλλικών οξειδίων-γραφενίου με την τεχνική της αυτό-συναρμολόγησης (*self assembly*) και την υποβοήθηση κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας. Στη μέθοδο αυτή, αρχικά αναμιγνύονται ανιονικά τασιενεργά με φύλλα rGO, τα οποία προσδένονται στις υδρόφοβες περιοχές των επιφανειοδραστικών μικκυλίων. Κατόπιν τούτου, εισάγονται μεταλλικά κατίοντα, τα οποία συνδέονται με τα συναρμολογημένα στο rGO επιφανειοδραστικά, για να αποδοθεί τελικά μια διατεταγμένη συνολικά δομή. Εν συνεχεία λαμβάνει χώρα η *in situ* κρυστάλλωση, μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής ή υδρόλυσης, με τελικό προϊόν εναλλασσόμενα στρώματα rGO/μεταλλικών οξειδίων, π.χ. NiO , SnO_2 , και MnO_2 [45].

3.2.2 Ιδιότητες-Εφαρμογές

3.2.2.1 Οπτοηλεκτρονικές συσκευές

Προκειμένου να επεκταθούν οι εφαρμογές στην ηλεκτρονική των υλικών που βασίζονται στο γραφένιο στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής είναι αναγκαία η ενσωμάτωση ημιαγωγίμων νανοσωματιδίων με διεγερμένες καταστάσεις, έτσι ώστε οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών να μπορούν να μεταβάλλονται σε μεγάλο εύρος του φάσματος.

Το απαιτούμενο γεγονός για τη δημιουργία φωτορεύματος είναι ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων εξιτονίων σε ημιαγωγίμα νανοσωματιδία. Για την ενίσχυση του φωτορεύματος είναι απαραίτητη η επιβράδυνση του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών. Το γραφένιο, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του, μπορεί να λειτουργήσει σαν αποτελεσματική μήτρα μεταφοράς ηλεκτρονίων που επιβραδύνει τις αντιδράσεις ανασυνδυασμού. Η δημιουργία φωτορεύματος σε σύνθετα υλικά γραφενίου/ημιαγωγίμων NPs διαφαίνεται ότι θα βρει εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Αρκετά ημιαγωγίμα νανοσωματίδια όπως CdS, CdSe, ZnO, TiO₂, TSCuPc και Co₃O₄ έχουν αγκιστρωθεί στο γραφένιο για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά και οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Για παράδειγμα, το υβριδικό υλικό rGO/CdSe NPs παρουσίασε βελτιωμένη φωτοαπόκριση σε γρήγορο χρόνο κάτω από την επίδραση ορατού φωτός. Η φωτοευαισθησία των υβριδικών CdSe έδειξε βελτίωση της τάξης του 1700%, ενώ η φωτοαγωγιμότητα του συνθέτου μπορεί να είναι μέχρι 10 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των εγγενών ταινιών CdSe. Οι έως τώρα οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές έχουν επικεντρωθεί στο φάσμα από το υπεριώδες έως το ορατό φως. Αν το φάσμα αυτό επεκταθεί, τα υλικά αυτά δύνανται να βρουν εφαρμογή σε επίπεδες ενεργά οπτικές πηγές, ρυθμιστές και διακόπτες σε μήκη κύματος τηλεπικοινωνιών.

3.2.2.2 Εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας

Οι μοναδικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο και η χημική σταθερότητα το καθιστούν ιδανικό υλικό για την κατασκευή υβριδικών υλικών με νανοσωματιδία μετάλλων και οξειδίων αυτών για εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας. Σε τέτοια υλικά, το γραφένιο λειτουργεί υποστηρικτικά για τα νανοσωματίδια και αποτρέπει τη διαστολή-συστολή του όγκου τους κατά τη διάρκεια της φόρτισης/αποφόρτισης.

❖ **Μπαταρίες ιόντων λιθίου:** Μια κύρια εφαρμογή είναι σε μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium Ion Batteries-LIBs). Διάφορα υλικά ηλεκτροδίων με βάση οξειδία μετάλλων μετάπτωσης προτείνονται για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου για την επίτευξη υψηλότερων ειδικών χωρητικότητων. Τα οξειδία αυτά έχουν υψηλή θεωρητική χωρητικότητα αλλά εξαιρετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, κάτι που περιορίζει την εφαρμογή τους. Επιπλέον, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χαμηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα και μείωση στην κυκλική απόδοση. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται διάφορα αγώγιμα πρόσθετα άνθρακα. Η χρήση της στρωματικής δομής του γραφενίου προσφέρει τη δυνατότητα αύξησης της παρεμβολής Li κατά τη διαδικασία φόρτισης/εκφόρτισης [46].

Παρά το γεγονός ότι το γραφένιο και τα παράγωγά του, δεν μπορούν να φιλοξενήσουν αποτελεσματικά Li μέσω παρεμβολής όπως ο γραφίτης, είναι σε θέση όμως να αποθηκεύουν Li μέσω επιφανειακής απορρόφησης και δημιουργίας δεσμών με τις χαρακτηριστικές ομάδες [45]. Οι Yoo et al., ανέφεραν ενισχυμένη χωρητικότητα ηλεκτροδίων άνθρακα μέσω της αλληλεπίδρασης των νανοφύλλων γραφενίου με φουλερένια και νανοσωλήνες, η οποία διευκολύνει την παρεμβολή ιόντων λιθίου σε χώρο της τάξης των νανο ($r \sim 0,06$ nm). Υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα (794-1054 mAh/g) και κυκλική σταθερότητα καταδείχθηκε επίσης σε άτακτα γραφενικά φύλλα, λόγω της παρουσίας των ακμών και των κενών ελαττωματικών θέσεων των φύλλων γραφενίου, οι οποίες παρέχουν πρόσθετες θέσεις αναστρέψιμης αποθήκευσης ιόντων Li. Συνοψίζοντας, η προσθήκη γραφενικών υλικών σε οξειδία μετάλλων μετάπτωσης ενισχύει την ειδική χωρητικότητα σε υψηλό ρυθμό εκκένωσης και βελτιώνει την ηλεκτροχημική σταθερότητα για μεγαλύτερους κύκλους. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στην εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη θερμική και χημική σταθερότητα, την ευκαμψία των γραφενικών φύλλων και την παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, λόγω της ομοιόμορφης κατανομής επί των γραφενικών φύλλων. Τα εύκαμπτα φύλλα γραφενίου μπορούν να υποστηρίξουν μεγάλη αύξηση του όγκου του οξειδίου του μετάλλου και εμποδίζουν την κωνιορροποίηση των ηλεκτροδίων, ενώ η μεγάλη επιφάνεια τους διευκολύνει την παρεμβολή των ιόντων Li.

❖ **Υπερπυκνωτές:** Οι υπερπυκνωτές (Supercapacitors) είναι συσκευές αποθήκευσης στατικής ηλεκτρικής ενέργειας για εφαρμογές σύντομων κύκλων φορτίου. Η ενέργεια αποθηκεύεται σε αυτούς είτε μέσω της προσρόφησης ιόντων λόγω ηλεκτροστατικής έλξης στη διεπιφάνεια ηλεκτρόδιου-ηλεκτρολύτη (electrical double layer capacitors, EDLC) είτε λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρόδιου, μέσω γρήγορων φαρανταϊκών (Faradic) οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (pseudocapacitors). Διάφορα υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως ίνες και

νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί σαν υλικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές EDLC.

Το γραφένιο και το rGO είναι υποψήφια υλικά για ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και της ειδικής χωρητικότητάς τους [46]. Οι Ruoff et al., ενσωμάτωσαν για πρώτη φορά χημικά τροποποιημένο γραφένιο σε υπερπυκνωτή, ο οποίος είχε ειδικές χωρητικότητες 135 F/g και 99 F/g σε υδατικό διάλυμα KOH και οργανικούς ηλεκτρολύτες αντίστοιχα. Η χωρητικότητα (191 F/g) αυξήθηκε με χρήση μικροκυμάτων για να διασταλούν τα φύλλα του GO και να αναχθεί σε rGO [50]. Το μειονέκτημα της συσσώρευσης και επαναστοίβαξης των φύλλων γραφενίου/rGO και συναφώς της μείωσης της ειδικής επιφάνειας αντιμετωπίζεται με την προσθήκη NPs. Επιπλέον, η χρήση NPs βελτιώνει, λόγω συνέργειας, την ηλεκτροχημική απόδοση. Μία ακόμα λύση είναι η χρήση CNTs σαν μέσο διαχωρισμού μεταξύ των γραφενικών φύλλων, διατηρώντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα [45].

❖ **Κελιά καυσίμου:** Τα κελιά καυσίμου είναι από τις πλέον υποσχόμενες πηγές ισχύος για κινητές και σταθερές εφαρμογές λόγω της υψηλής ενεργειακής απόδοσης και της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. Τα υβριδικά υλικά γραφενίου/NPs ερευνώνται επίσης και για την εφαρμογή τους στα κελιά καυσίμου, προς αντικατάσταση των υλικών με βάση Pt, τα οποία καθιστούν τα κελιά αναποτελεσματικά λόγω παρεμπόδισης της οξειδωσης των καυσίμων. Ο ρόλος του γραφενίου ως υποστηρικτικού μέσου, μεγιστοποίησε όχι μόνο τη διαθέσιμη επιφάνεια ηλεκτροκαταλύτη για μεταφορά ηλεκτρονίων, αλλά παρείχε και καλύτερη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων σε αυτόν.

3.2.2.3 Λοιπές Εφαρμογές

❖ **Βιολογικές εφαρμογές:** Αναφορικά με τις βιολογικές εφαρμογές των GO/rGO, έχει αναφερθεί η παρασκευή βιοσυσκευής μονού βακτηρίου από rGO, αισθητήρας DNA και χημικό τρανζίστορ DNA/πρωτεΐνης και πολυηλεκτρολύτη. Επιπλέον, έχει δειχθεί ότι τα φύλλα GO είναι βιοσυμβατά, χωρίς εμφανή τοξικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεταφορά φαρμάκων. Επ' αυτού, υβριδικά υλικά γραφενίου/μαγνητικών NPs έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μεταφοράς φαρμάκων μέσω μαγνητικής τομογραφίας (MRI) [46].

❖ **Φασματοσκοπία Raman:** Είναι από τις πιο ισχυρές μικροαναλυτικές τεχνικές με δυνατότητες χημικής εξειδίκευσης και ανάλυσης μορίου. Το φάσμα Raman ενισχύεται αρκετά με χρήση υποστρώματος γραφενίου, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα

λήψης σημάτων από πολύ λίγα μόρια. Αυτή η ενίσχυση αποδόθηκε στη μεταφορά φορτίου μεταξύ γραφενίου και μορίων, τα οποία οδηγούν σε μια χημική απορρόφηση [49]. Επιπλέον, ο συνδυασμός της απόσβεσης φθορισμού του γραφενίου και η ενίσχυση του ηλεκτρομαγνητικού μηχανισμού από ευγενή μέταλλα αναμένεται να οδηγήσει σε περαιτέρω ενίσχυση του σήματος Raman. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι τα σήματα Raman του γραφενίου (GO-rGO) ενισχύονται αρκετά από τη προσδεμένη μεταλλική νανοδομή.

3.3 Υβριδικό Υλικό Οξειδίου του Γραφενίου και $ZnIn_2S_4$

3.3.1 Χαλκογενή και ενώσεις χαλκογονιδίων

Το $ZnIn_2S_4$ ανήκει στην ειδική κατηγορία των ενώσεων των χαλκογονιδίων και ως ένας σημαντικός ημιαγωγός έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων του [51]. Ως “χαλκογενή” (chalcogens) αναφέρονται τα στοιχεία της ομάδας VIA του περιοδικού πίνακα, δηλαδή το Θείο (S), το Σελήνιο (Se) και το Τελλούριο (Te) και συνεπώς οι ενώσεις που περιέχουν ένα ή περισσότερα από αυτά τα στοιχεία μαζί με στοιχεία όπως τα As, Ge, P, Zn, Bi, Si, Sb, Ga, Ag, κλπ. σχηματίζουν τις ενώσεις των χαλκογονιδίων. Αν και το Οξυγόνο (O) ανήκει και αυτό στην στήλη των χαλκογενών στοιχείων, παραδοσιακά οι ενώσεις του, δηλαδή τα οξείδια, θεωρείται ότι δεν εμπίπτουν στην κατηγορία των ενώσεων των χαλκογονιδίων και μελετώνται ξεχωριστά.

Ίσως η σημαντικότερη ιδιότητα των ενώσεων των χαλκογονιδίων σχετίζεται με το γεγονός ότι τα υλικά αυτά είναι άμορφοι ημιαγωγοί. Τα ενεργειακά τους χάσματα κυμαίνονται στην κλίμακα 3-0.5 eV. Οι τιμές των ενεργειακών χασμάτων φθίνουν κατά την σειρά: ενώσεις S → ενώσεις Se → ενώσεις Te. Το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα των ενώσεων αυτών εμπίπτει στην φασματική περιοχή του ορατού φωτός και του εγγύς υπερύθρου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πλήθους φωτο-επαγόμενων (μη-θερμικών) φαινομένων όταν τα υλικά αυτά ακτινοβοληθούν με φως κατάλληλου μήκους κύματος και πυκνότητας ισχύος.

Πιο συγκεκριμένα, μέσω των φωτο-επαγόμενων φαινομένων παρέχεται η δυνατότητα για ελεγχόμενη μεταβολή δομικών (μικροσκοπικών) και άρα μακροσκοπικών ιδιοτήτων του υλικού. Κατ’ αυτόν τον τρόπο, συμβαίνουν αλλαγές σε δομικές, μηχανικές, χημικές, οπτικές, ηλεκτρικές κ.α. ιδιότητες μετά από κατάλληλη ακτινοβολή. Οι φωτο-επαγόμενες αλλαγές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το εάν επανέρχονται μετά από θέρμανση του υλικού σε κατάλληλη θερμοκρασία: (i) στις μη αναστρέψιμες αλλαγές (“irreversible”) όπου τα φαινόμενα είναι μόνιμα (ii) στις

αναστρέψιμες αλλαγές (“reversible”) όπου τα φαινόμενα είναι παροδικά και είναι δυνατόν οι ιδιότητες του υλικού να επανέλθουν στις αρχικές τους τιμές κατόπιν θέρμανσης, και (iii) στις μετασταθείς (“metastable”) αλλαγές οι οποίες υπάρχουν μόνο κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης ενώ παύουν να υφίστανται όταν σταματήσει η διέγερση αυτή. Αρκετά σημαντική είναι και η ιδιότητα των ενώσεων των χαλκογονιδίων ότι μπορούν να “διαλυθούν” στην δομή τους μέταλλα και ενώσεις, για παράδειγμα σπάνιες γαίες καθώς επίσης Ag, Cu, κ.α. με περαιτέρω τροποποίηση της δομής και των ιδιοτήτων τους με σημαντική εφαρμογή στην μικρολιθογραφία. Όλα τα πιο πάνω φαινόμενα παρουσιάζουν έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον, σε εφαρμογές όπως στην οπτική, στην μικροηλεκτρονική και στην ανάπτυξη στοιχείων αποθήκευσης πληροφορίας (οπτικές μνήμες).

Μια ακόμα σημαντική ιδιότητα των ενώσεων των χαλκογονιδίων είναι η διαφάνεια που εμφανίζουν στο υπέρυθρο και αυτό έγκειται στο γεγονός ότι λόγω της σχετικά μεγάλης μάζας των ατόμων των ενώσεων των χαλκογονιδίων το φάσμα δόνησης είναι περιορισμένο σε αρκετά χαμηλότερες συχνότητες. Ως αποτέλεσμα, οι ενώσεις χαλκογονιδίων παρουσιάζουν διαφάνεια στο υπέρυθρο που μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 20 μm , π.χ. για τις ενώσεις του Te [52].

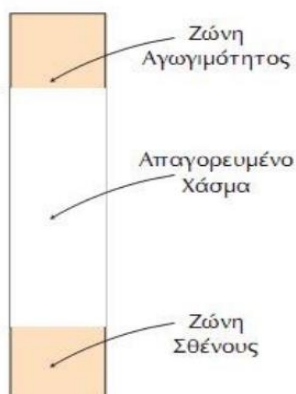
3.3.2 Άμορφοι Ημιαγωγοί

3.3.2.1 Γενικά

Οι ημιαγωγοί ανάλογα με τις συνθήκες συμπεριφέρονται είτε ως αγωγοί, είτε ως μονωτές. Όταν τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας δε μπορούν να απομακρυνθούν από τα άτομα, τότε δε θα υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια μέσα στο υλικό και συνεπώς δεν θα είναι δυνατή η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από αυτό. Τότε λέμε ότι το υλικό συμπεριφέρεται ως μονωτής. Όταν όμως σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τα άτομα και κινούνται ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο του ημιαγωγού μέχρις ότου βρουν ένα άτομο που του λείπει ένα ηλεκτρόνιο, το υλικό τότε συμπεριφέρεται ως αγωγός. Οι ειδικές αντιστάσεις των ημιαγωγών μεταβάλλονται σημαντικά με τη θερμοκρασία, ενώ των αγωγών και των μονωτών όχι.

Οι ενεργειακές ζώνες ορίζουν τις επιτρεπόμενες στάθμες που μπορούν να καταληφθούν από ηλεκτρόνια σε ένα κρυσταλλικό ή άμορφο υλικό. Οι σημαντικότερες ενεργειακές ζώνες είναι η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας. Μεταξύ των ενεργειακών ζώνων υπάρχουν τα ενεργειακά χάσματα ή απαγορευμένες ζώνες (Σχήμα 3.3). Σε ένα ημιαγωγό το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης

αγωγιμότητας είναι μικρό, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι μερικά αγώγιμο (μικρή αντίσταση) [53].



Σχήμα 3.3: Ενεργειακές ζώνες σε ένα ημιαγωγό [53]

Οι άμορφοι ημιαγωγοί τις τελευταίες δύο δεκαετίες απέκτησαν αυξημένο ενδιαφέρον λόγω των πολυάριθμων και σημαντικών εφαρμογών τους στη σύγχρονη τεχνολογία της μικροηλεκτρονικής και της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας. Οι ποικίλες ιδιότητες τους, όπως η μεγάλη φωτοαγωγιμότητα, η δυνατότητα παρασκευής υλικών τα οποία μπορούν να απορροφούν φωτεινή ακτινοβολία σε επιθυμητή περιοχή μήκους κύματος, οι αντιστρεπτές μεταβολές της δομής με φως (Photostructural changes), καθιστούν τους άμορφους ημιαγωγούς μοναδικούς για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Τέλος, η συνεχώς αυξανόμενη απόδοση ηλιακών κυττάρων a-Si:H στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (12-13%), ανεβάζει το ποσοστό χρησιμοποίησής τους για την παραγωγή "καθαρής" ενέργειας [54].

3.3.3 ZnIn₂S₄

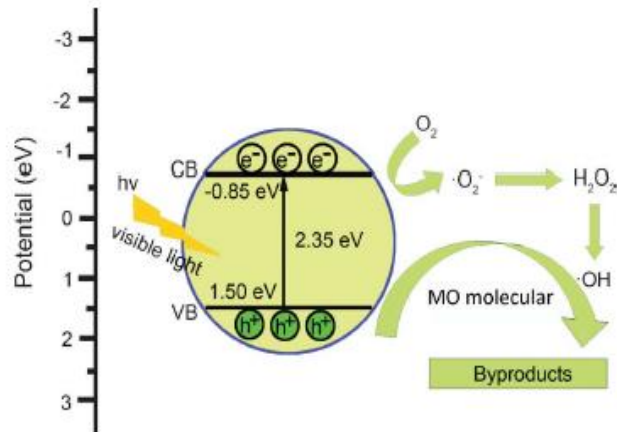
Η ένωση χαλκογονιδίου ZnIn₂S₄ ως το τυπικό μέλος της οικογένειας ABmCn (A = Zn, Cd, Cu, κλπ., B = Al, Ga, In και C = S, Se, Te) ημιαγωγών, έχει μελετηθεί ως μια νέα κατηγορία φωτοκαταλυτικών υλικών, λόγω της μοναδικής οπτοηλεκτρονικής και καταλυτικής του ιδιότητας [55]. Ανταποκρίνεται πολύ καλά στην περιοχή του ορατού φωτός και έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για την φωτοκαταλυτική της δράση στην αποδόμηση οργανικών ρύπων και στη διάσπαση του νερού για παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, ως φωτοκαταλύτης, λόγω του στενού ενεργειακού του χάσματος έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και αυτό είναι η διαβρωσή του. Στην πραγματικότητα είναι ένα γενικό ζήτημα για τους περισσότερους ημιαγωγούς με στενό ενεργειακό χάσμα [56].

Το $ZnIn_2S_4$ εμφανίζει δύο πολύμορφα τα οποία βασίζονται στο κυβικό και εξαγωνικό πλέγμα. Κατά την παραγωγή του με εφαρμογή μίας υδροθερμικής μεθόδου μπορεί να εμφανίσει τα παραπάνω πολύμορφα ανάλογα με τις πρόδρομες ουσίες που θα χρησιμοποιηθούν. Προηγούμενες μελέτες ανακάλυψαν ότι και τα δύο πολύμορφα του δρουν ενεργά στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός και εμφανίζουν σημαντική χημική σταθερότητα [57]. Ακολούθως, το $ZnIn_2S_4$ έχει στρωματική δομή και το άμεσο και έμμεσο ενεργειακό του χάσμα είναι 2,4–2,7 και 1,8–2,1eV, αντίστοιχα, πράγμα που σημαίνει ότι έχει τη δυνατότητα να διασπάσει το νερό σε H_2 υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός, όπως προαναφέρθηκε [58].

Έχει αποδειχθεί ότι το $ZnIn_2S_4$ με πορώδη δομή παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική δράση και χημική σταθερότητα, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει. Επίσης, λόγω της πορώδους δομής του διασφαλίζεται η επαρκής επαφή μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων. Επιπλέον, επωφελεί την προσρόφηση των αντιδρώντων, τη διάχυση των προϊόντων, το διαχωρισμό φορτίου στην επιφάνεια, τη μεταφορά των διεπιφανειακών φορέων φορτίου και την παγίδευση των φορέων φορτίου [55].

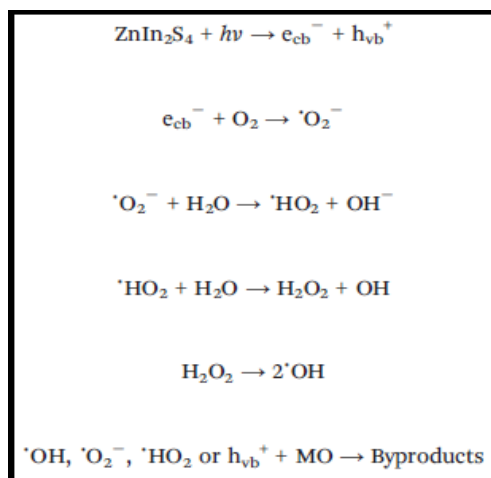
3.3.3.1 Φωτοκαταλυτική δράση του ημιαγωγού $ZnIn_2S_4$ κατά την αποικοδόμηση της ηλιανθίνης (MO)

Το επίπεδο της ενέργειας και το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική του δράση, όπως προαναφέρθηκε. Τα δυναμικά στα άκρα των ζωνών των ημιαγωγών εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας μια εξίσωση που σχετίζεται με την ηλεκτραρνητικότητα Mulliken. Έτσι, η ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου είναι ο αριθμητικός μέσος όρος της ατομικής έλξης και της πρώτης ενέργειας ιονισμού. Το δυναμικό της ζώνης σθένους (V_B) του καθαρού $ZnIn_2S_4$ στο σημείο μηδενικού φορτίου μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την παρακάτω εμπειρική εξίσωση: $E_{VB}=X-E_e+0.5E_g$, όπου E_{VB} είναι το δυναμικό άκρης της ζώνης σθένους, X είναι η ηλεκτραρνητικότητα του ημιαγωγού, η οποία είναι ο γεωμετρικός μέσος της ηλεκτραρνητικότητας των συνιστώντων ατόμων, και η τιμή του X για το $ZnIn_2S_4$ είναι ca. 4,82 eV, E_e είναι η ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κλίμακα υδρογόνου (περίπου 4,5 eV) και E_g είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Επομένως, το E_{VB} του $ZnIn_2S_4$ υπολογίσθηκε ίσο με 1,50 eV. Το δυναμικό άκρης της ζώνης αγωγιμότητας, E_{CB} , μπορεί να προσδιοριστεί από την σχέση $E_{CB}=E_{VB}-E_g$. Το ενεργειακό χάσμα $ZnIn_2S_4$ είναι περίπου 2,35 eV, έτσι το E_{CB} του $ZnIn_2S_4$ εκτιμάται να είναι 20,85 eV, το οποίο φαίνεται στην Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Τα υπολογιζόμενα δυναμικά της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους του $ZnIn_2S_4$ και ο προτεινόμενος μηχανισμός για τη χρωστική MO πάνω στον φωτοκαταλύτη $ZnIn_2S_4$ [59]

Όταν ο φωτοκαταλύτης $ZnIn_2S_4$ ακτινοβολείται με φως στο εύρος του ορατού φωτός, τα ηλεκτρόνια εγχέονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας των φωτοδιεγερμένων νανοσωματιδίων $ZnIn_2S_4$. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e^-) που είναι σε διεγερμένη κατάσταση μπορούν να αντιδράσουν με το διαλυμένο οξυγόνο για να δώσουν ανιοντικές υπεροξειδικές ρίζες, O_2^- , τα οποία κατά την πρωτονίωση παράγουν τις υδροϋπεροξυ, HO_2 , ρίζες. Η ρίζα OH μπορεί να σχηματιστεί από το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο μετά τον σχηματισμό της HO_2 ρίζας. Η μεγάλη ποσότητα των δραστικών μορφών οξυγόνου (OH , HO_2 ή O_2^-) ή τα h_{vb}^+ επιτίθενται στις χρωστικές (δείκτες) και οι χρωστικές υποβαθμίζονται σταδιακά (Σχήμα 3.5). Όλες οι ανωτέρω εκτιμήσεις δείχνουν ότι το $ZnIn_2S_4$ μπορεί να είναι ένας δυνητικά χρήσιμος φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση της χρωστικής MO [59],[60].



Σχήμα 3.5: Σειρά αντιδράσεων κατά την αποικοδόμηση της MO με ακτινοβόληση του $ZnIn_2S_4$ με ορατό φως [59]

3.3.4 ZnIn₂S₄/GO ή ZnIn₂S₄/rGO

3.3.4.1 Γενικά

Ο 21^{ος} αιώνας έχει αντιμετωπίσει την κλιμάκωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων και την ενεργειακή κρίση, που χτυπούν τον κώδωνα κινδύνου για την ανθρώπινη κοινωνία. Η συνεχώς αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια έχει προκαλέσει ένα νέο κύμα ερευνητικών δραστηριοτήτων για αποτελεσματική αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας [57]. Οι φωτοκαταλυτικοί ημιαγωγοί, λόγω της μεγάλης δυνατότητας τους για περιβαλλοντική 'κάθαρση' και μετατροπή των φωτονίων ενέργειας σε χημική ενέργεια, έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών. Ως μία πράσινη τεχνολογία, οι φωτοκαταλυτικοί ημιαγωγοί, διαθέτουν τη μοναδική υποσχόμενη πλεονεκτική δυνατότητα να υπάρχουν ήπιες συνθήκες αντίδρασης, επιτυγχάνοντας βραχύτερες αλληλουχίες αντιδράσεων και ελαχιστοποίηση των ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων. Επιπλέον, τα υλικά των ημιαγωγών είναι μια άφθονη πηγή ορυκτού, γενικά είναι μη τοξικά, βιολογικά και χημικά σταθερά και μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Μέχρι στιγμής, έχουν ερευνηθεί εκτενώς και εφαρμόστηκαν σε πληθώρα ερευνητικών πεδίων, που κυμαίνονται από την υποβάθμιση των οργανικών ρύπων, τη διάσπαση του νερού για την παραγωγή καθαρού H₂, αναγωγή του CO₂, με παραγωγή ηλιακών καυσίμων, σε επιλεκτική μετατροπή οργανικών για εκλεκτά χημικά [61].

Οι ημιαγωγοί που βασίζονται στη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου θεωρείται ότι είναι μία ελκυστική και πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την λύση των σοβαρά αυξανόμενων ενεργειακών και περιβαλλοντικών προβλημάτων, δεδομένου ότι μπορούν να αξιοποιήσουν την ηλιακή ενέργεια και είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Από τότε που έγινε η πρωτοποριακή εργασία για τα φωτοηλεκτροχημικά κύτταρα χρησιμοποιώντας Pt-TiO₂ ηλεκτρόδια για τη διάσπαση του νερού από τους Fujishima και Honda το 1972, έχουν αφιερωθεί μεγάλες προσπάθειες στην ανάπτυξη της υψηλής απόδοσης των φωτοκαταλυτικών ημιαγωγών για παραγωγή υδρογόνου. Μέχρι τώρα, έχει ήδη αναπτυχθεί μια ποικιλία από δραστικούς φωτοκαταλύτες για παραγωγή υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων των μετάλλων, σουλφιδίων, οξυνιτριδίων, καθώς και ημιαγωγών χωρίς μέταλλα. Μεταξύ των πολυάριθμων τύπων συστημάτων ημιαγωγών που μελετήθηκαν, τα θειούχα μέταλλα έχουν δείξει ελπιδοφόρες ενέργειες με σκοπό την έκλυση υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού που περιέχει 'θυσιαστικά' αντιδρώντα (sacrificial reagents) υπό το ορατό φως [57]. Τα υβριδικά νανοϋλικά θειούχων μετάλλων έχουν κερδίσει την προσοχή, γιατί είναι πιο σταθερά, λιγότερο τοξικά και έχουν υψηλότερο συντελεστή απορρόφησης. Επιπλέον,

το ενεργειακό τους χάσμα μπορεί να ρυθμιστεί άριστα, το οποίο θα οδηγεί σε εμφανώς ενισχυμένες οπτικές ιδιότητες κάτω από το ορατό φως [61].

Το $ZnIn_2S_4$, όπως προαναφέρθηκε είναι μία ένωση χαλκογονιδίου με ένα κατάλληλο ενεργειακό χάσμα (2,34 έως 2,48 eV), το οποίο ανταποκρίνεται πολύ καλά στην απορρόφηση ορατού φωτός. Έχει μεγάλη χημική σταθερότητα, καθιστώντας το ως ένα καλό υποψήφιο για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, το οποίο είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι τα δύο πολύμορφα που εμφανίζει (κυβικό και εξαγωνικό πλέγμα) δρουν ενεργά στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού για παραγωγή υδρογόνου κάτω από την ακτινοβολία ορατού φωτός και ότι εμφανίζουν σημαντική χημική σταθερότητα. Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική δράση παραγωγής υδρογόνου με καθαρό $ZnIn_2S_4$ είναι χαμηλή λόγω της κακής απόδοσης διαχωρισμού και της χαμηλής ικανότητας μετανάστευσης των φωτοδιεγερμένων φορέων φορτίου. Έτσι ένα βασικό θέμα για βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του $ZnIn_2S_4$ είναι η αποτελεσματική προώθηση διαχωρισμού και μεταφοράς των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου και παράταση της διάρκειας ζωής τους. Επίσης, για να ενισχυθεί η φωτοκαταλυτική απόδοση του $ZnIn_2S_4$ έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες, για παράδειγμα, ενίσχυση του με μέταλλα (π.χ. Cu), με νανοσωλήνες άνθρακα πολλών τοιχωμάτων (MWCNTs), με οξειδίο του γραφενίου (GO), με RGO (ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου), ή με πολυμερή [57].

Το γραφένιο, μέχρι στιγμής, έχει αναγνωριστεί ως ένα ιδανικό δομικό υλικό νανοκλίμακας για την ανάπτυξη νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου με ημιαγωγούς, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του γραφενίου, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια του, η υψηλή ηλεκτρική του αγωγιμότητα, η σταθερότητα και οι συντονισμένες επιφανειακές του ιδιότητες. Τα νανοϋβριδικά αυτά έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον ως φωτοκαταλύτες για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, λόγω της σημαντικά βελτιωμένης φωτοδραστικότητάς τους. Στην πραγματικότητα, έχουν υπάρξει κάποιες αναφορές σχετικά με τη σύνθεση $ZnIn_2S_4$ -RGO νανοϋβριδικών υλικών για βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του $ZnIn_2S_4$. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες συνθετικές διαδικασίες για σύνθεση των $ZnIn_2S_4$ -RGO νανοϋβριδικών υλικών απαιτούν είτε υψηλή θερμοκρασία ή μεγάλης διάρκειας αντιδράσεις ή ειδικά αντιδραστήρια ως πρόδρομες ουσίες. Ως εκ τούτου, είναι μεγάλης σημασίας και ιδιαίτερα επιθυμητό η ανάπτυξη μιας νέας, απλής μεθόδου για σύνθεση των νανοϋβριδικών $ZnIn_2S_4$ -RGO σε υδατική φάση. Οι προηγούμενες μελέτες επικεντρώθηκαν κυρίως στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού για παραγωγή υδρογόνου ή στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ενώσεων, ενώ δεν υπήρξαν αναφορές σχετικά με τη χρησιμοποίηση των υβριδικών αυτών υλικών για "επιλεκτική" οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Έτσι, μία μέθοδος που εφαρμόζεται συνήθως για τη σύνθεση του υβριδικού υλικού είναι μία μέθοδος ενός βήματος, χαμηλής θερμοκρασίας σε υδατική φάση για σύνθεση του νανοσύνθετου $ZnIn_2S_4$ -RGO, κατά την οποία γίνεται αποτελεσματική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (GO, πρόδρομη ένωση του GR) και ταυτόχρονα γίνεται επίτευξη της στενής διεπιφανειακής επαφής μεταξύ $ZnIn_2S_4$ και RGO. Το νανοϋβριδικό υλικό $ZnIn_2S_4$ -RGO έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στη φωτοκαταλυτική εκλεκτική αναγωγή νιτροαρωματικών. Έχει βρεθεί ότι η σύνθεση υβριδικού υλικού του RGO με το $ZnIn_2S_4$ μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη μορφολογία και τη δομή των νανοϋβριδικών $ZnIn_2S_4$ -RGO εξαιτίας της «καθοδηγητικής δομής» του GO. Η στενή διεπιφανειακή επαφή μεταξύ του $ZnIn_2S_4$ και του RGO μπορεί να προωθήσει το διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου και να παρατείνει τη διάρκεια ζωής τους, που οδηγεί σε πολύ βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δράση [61].

Ωστόσο, μια πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι υπάρχει ένας συσχετισμός μεταξύ του βαθμού αναγωγής του RGO και της φωτοκαταλυτικής δράσης του RGO/νανοσύνθετου ημιαγωγού. Για παράδειγμα, σε προηγούμενη μελέτη διαπιστώθηκε ότι το υδροθερμικά παρασκευασμένο νανοϋβριδικό RGO/ $ZnIn_2S_4$, στο οποίο το RGO έχει χαμηλό βαθμό αναγωγής, εμφανίζει χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δράση για παραγωγή υδρογόνου, ακόμη και σε σύγκριση με το καθαρό $ZnIn_2S_4$. Ωστόσο, όταν το νανοϋβριδικό υλικό επεξεργάστηκε περαιτέρω με φωτοαναγωγή ή με υδραζίνη για να αυξηθεί ο βαθμός αναγωγής του RGO, τότε ενισχύθηκε σημαντικά η απόδοσή του για παραγωγή υδρογόνου [57].

3.3.4.2 Εφαρμογές

- **Αποδόμηση ρύπων**

Προκειμένου να εξεταστεί η φωτοδραστικότητα του νανοϋβριδικού υλικού, ελέγχθηκε η φωτοκαταλυτική εκλεκτική αναγωγή νιτροαρωματικών ενώσεων κάτω από την ακτινοβολία ορατού φωτός, με προσθήκη μυρμηκικού αμμώνιου που δρα ως δεσμευτής οπών και N_2 (αδρανής ατμόσφαιρα) σε θερμοκρασία δωματίου. Συνοπτικά, συντέθηκε μια σειρά από νανοϋβριδικά υλικά $ZnIn_2S_4$ -RGO, με προσθήκη διαφορετικών αναλογιών RGO, σε μία διεργασία χαμηλής θερμοκρασίας σε υδατική φάση. Το νανοϋβριδικό υλικό εμφάνισε αξιολογικά αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση υπό το ορατό φως κατά την εκλεκτική αναγωγή των νιτροαρωματικών σε αμίνες, σε σύγκριση με το καθαρό $ZnIn_2S_4$. Η εισαγωγή του RGO στο $ZnIn_2S_4$ αλλάζει τη μορφολογία και τη δομή των δειγμάτων, ενισχύει την προσροφητικότητα του υποστρώματος, παρατείνει τη διάρκεια ζωής και προωθεί τη μεταφορά των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, και επομένως βελτιώνει την

φωτοκαταλυτική τους δράση. Ακόμη ένα σημαντικό πλεονέκτημα του νανοϋβριδικού υλικού είναι η φωτοσταθερότητά του η οποία είναι σημαντική για την περαιτέρω πρακτική εφαρμογή του.

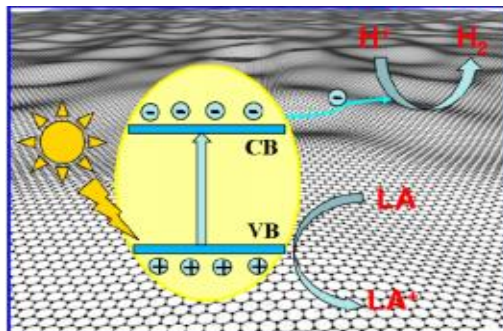
Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μια αδρανής ατμόσφαιρα αποτελεί σημαντική προϋπόθεση για την φωτοκαταλυτική αναγωγή της νιτροαρωματικής ένωσης με το νανοϋβριδικό ZnIn_2S_4 -RGO. Επιπλέον, χωρίς την προσθήκη μυρμηκικού αμμωνίου ως δεσμευτή οπών, η μετατροπή μειώνεται σχεδόν κατά το ήμισυ, δείχνοντας ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση αναγωγής της ένωσης. Με βάση τα ανωτέρω αποτελέσματα, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι για τη φωτοκαταλυτική εκλεκτική αναγωγή των νιτροαρωματικών με ZnIn_2S_4 -RGO απαιτείται κατάλληλος έλεγχος των συνθηκών αντίδρασης, διασφαλίζοντας ότι η φωτοαναγωγική διαδικασία που οδηγείται από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια προχωρά αποτελεσματικά [61].

- **Διάσπαση του νερού σε υδρογόνο**

Φωτοκαταλυτικά πειράματα παραγωγής υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση νανοϋβριδικών υλικών $\text{RGO}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$, τα οποία παρασκευάστηκαν με μία διαλυτο-θερμική μέθοδο, παρουσία γαλακτικού οξέος το οποίο λειτουργεί ως 'θυσιαστικός παράγοντας' (sacrificial agent) κάτω από την ακτινοβολία ορατού φωτός. Διαπιστώθηκε ότι το καθαρό ZnIn_2S_4 είχε μικρή δραστηριότητα ως προς το ποσό παραγωγής υδρογόνου. Ωστόσο, μια σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής του δραστηριότητας παρατηρήθηκε όταν ενσωματώθηκε σ' αυτό μια μικρή ποσότητα RGO. Αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης αυτής ήταν η παραγωγή υδρογόνου περίπου 2,8 φορές περισσότερη. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα παραγωγής υδρογόνου αυξήθηκε με το χρόνο ακτινοβολήσης, σχεδόν 4,3 φορές πάνω από αυτό που λαμβάνεται με καθαρό ZnIn_2S_4 .

Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου αυξάνεται αρχικά με την ποσότητα του ενσωματωμένου RGO, μέχρι μία συγκέντρωση. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση του RGO οδηγεί σε μείωση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού παραγωγής H_2 και αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο φαινόμενο σκίασης (shading effect) του RGO. Όταν καλύπτεται με το RGO, η απορρόφηση φωτός από το ZnIn_2S_4 θα μπλοκαριστεί μερικώς και η αναποτελεσματική διέγερση του ZnIn_2S_4 θα οδηγήσει στη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Ως εκ τούτου, μια κατάλληλη ποσότητα προσθήκης RGO είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη της βελτιστοποιημένης φωτοκαταλυτικής δράσης του φωτοκαταλύτη ZnIn_2S_4 . Ο μηχανισμός για την αυξημένη φωτοκαταλυτική παραγωγή

υδρογόνου με το νανοϋβριδικό RGO/ZnIn₂S₄ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός παρατηρείται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου πάνω στο RGO/ZnIn₂S₄ νανοϋβριδικό υλικό [57]

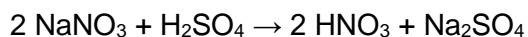
Η ενσωμάτωση του RGO στο ZnIn₂S₄ μπορεί να οδηγήσει στον αποτελεσματικό διαχωρισμό των οπών-ηλεκτρονίων και αυτό οφείλεται στην μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας CB του ZnIn₂S₄ στο RGO (Σχήμα 3.6). Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ RGO και ZnIn₂S₄ στο νανοϋβριδικό μπορεί να εξασφαλίσει την αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων από το ZnIn₂S₄ στο RGO [57]. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται στο RGO μπορούν να κινηθούν περαιτέρω προς τις ελαττωματικές θέσεις του άνθρακα οι οποίες δρουν ως ενεργές θέσεις παραγωγής υδρογόνου με αναγωγή του νερού. Μια τέτοια διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων, που εν μέρει καθορίζεται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα τους, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική απόδοση των φωτοκαταλυτικών RGO νανοϋβριδικών υλικών. Όπως προαναφέρθηκε υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου και του βαθμού αναγωγής του RGO. Συνεπώς, το εξαιρετικά ανηγμένο RGO στα νανοϋβριδικά RGO/ZnIn₂S₄ μπορεί να χρησιμεύσει ως ένας καλός δέκτης ηλεκτρονίων, μεσολαβητής σαν ένας συν-καταλύτης, ο οποίος συμβάλλει στην βελτιωμένη υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοσή τους. Ωστόσο, μεγάλη ποσότητα RGO μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο σκίασης και μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου [57],[62].

3.4 Μηχανισμοί παραγωγής GO και GO/ZnIn₂S₄

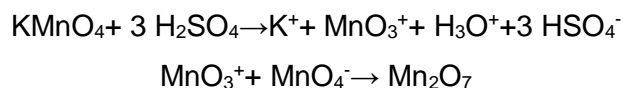
3.4.1 Μηχανισμός οξείδωσης γραφίτη-Παραγωγής GO

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πολυπλοκότητα του γραφίτη με τη μορφή νιφάδων με εγγενή ελαττώματα κάνει τη διαδικασία αποσαφήνισης των μηχανισμών οξείδωσης

απαιτητική και δύσκολη. Επιπλέον, είναι πολύ σημαντικό ότι έχει διαπιστωθεί ποικιλία στα προϊόντα των αντιδράσεων, η οποία εξαρτάται κυρίως από τα οξειδωτικά μέσα, τις συνθήκες τις αντιδράσεων και την πρώτη ύλη του γραφίτη. Παρά ταύτα, διατυπώνονται ορισμένες γενικές αρχές, βάσει των οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται. Οι συνθήκες της μεθόδου Hummers αποτελούσαν και αποτελούν ορισμένες από τις ισχυρότερες οξειδωτικές συνθήκες αντίδρασης. Το νιτρικό οξύ, που προκύπτει από την αντίδραση του άλατος NaNO_3 με το H_2SO_4 , σύμφωνα με την αντίδραση:



είναι ένα κοινό οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει ισχυρά τους αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξύλια και κετόνες. Το KMnO_4 είναι κοινό οξειδωτικό, αλλά στην πραγματικότητα το ενεργό είδος είναι το επτοξειδίο του μαγγανίου (Mn_2O_7), ένα σκούρο κόκκινο έλαιο που παράγεται από την αντίδραση του KMnO_4 με το H_2SO_4 , σύμφωνα με τη ακόλουθη αντίδραση:



Ο γραφίτης περιέχει ικανό αριθμό εντοπισμένων ατελειών στην π -δομή του και έτσι θεωρείται ότι η οξείδωση από το Mn_2O_7 δεν γίνεται σε αρωματικούς δακτυλίους αλλά κυρίως σε απομονωμένα αλκένια (ελαττώματα στα άκρα). Τέλος, και το H_2SO_4 είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο, ιδιαίτερα αν είναι πυκνό [34].

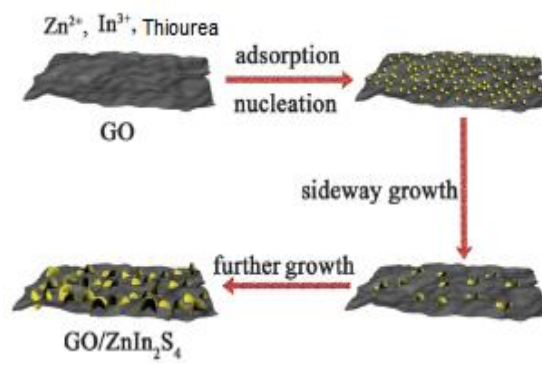
Πρόσφατα δημοσιεύτηκε ένας προτεινόμενος μηχανισμός για την οξείδωση του γραφίτη [63], βασισμένος σε προσομοίωση μοριακής δυναμικής φύλλων γραφενίου με δύο εγγενή ελαττώματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, μετά την αντίδραση με τα οξειδωτικά, ο γραφίτης μετατρέπεται σε ένωση παρεμβολής γραφίτη (GIC) με H_2SO_4 , το οποίο κάνει το γραφίτη πιο δραστικό στην οξείδωση αλλά χωρίς να μεταβάλλεται η δομή του γραφενίου. Η οξείδωση ξεκινάει από τις ενεργές θέσεις του γραφενίου, δηλαδή τις άκρες και τις ατέλειες και έτσι παράγεται ένας μεγάλος αριθμός φαινολικών ομάδων πρώτα στα ενεργά σημεία και μετά επί του βασικού επιπέδου των φύλλων γραφενίου λόγω ισχυρής οξείδωσης. Ταυτόχρονα, οι διπλοί δεσμοί που συνδέονται με αυτά τα χημικά σημεία αντίδρασης μετατρέπονται σε απλούς δεσμούς. Καθώς η οξείδωση προχωρά, αφενός ένα μέρος των φαινολικών ομάδων συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν C-O-C αιθερικούς δεσμούς (αιθέρας), αφετέρου ένα μικρό ποσοστό αυτών που βρίσκονται σε ακμές ή ελαττώματα οξειδώνεται σε δυο γειτονικές κετόνες, δηλαδή οι φαινολικές ομάδες οξειδώνονται προς κινόνες. Στη

συνέχεια, οι κετόνες μετατρέπονται σε -COOH. Αν οι γειτονικές ομάδες των -COOH είναι καρβοξύλια ή καρβονύλια, τότε λόγω της ηλεκτρονιόφιλης επίδρασης και του ανιονικού μηχανισμού, οι ομάδες COOH αποκαρβοξυλιώνονται και διασπάται εύκολα ο δεσμός C-C μεταξύ τους. Εάν υπάρχουν τρεις άνθρακες που συνδέονται με υδρογόνο στα άκρα ενός βενζολικού δακτυλίου κατά την οξειδωση, τότε ένα μεθυλένιο (CH₂) μπορεί να σχηματιστεί. Τέλος, υπάρχουν ακόμα κετόνες και ομάδες κινονών. Ως εκ τούτου, η ποσότητα των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, εκτός των φαινολικών ομάδων, αυξάνεται καθώς η οξειδωση προχωρά.

3.4.2 Μηχανισμός παραγωγής νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnIn₂S₄

Η μορφολογική διαδικασία εξέλιξης του νανοϋβριδικού GO-ZnIn₂S₄ διερευνήθηκε μέσω πειραμάτων συναρτήσεως του χρόνου. Με τη τεχνική χαρακτηρισμού SEM έδειξε ότι τα φύλλα από ZnIn₂S₄ αναπτύσσονται στο φύλλο του GO σε τρία στάδια: (α) νανοσωματίδια, (β) μικρά νανόφυλλα και (γ) μεγαλύτερα και πιο πυκνά διεσπαρμένα νανόφυλλα. Ωστόσο, με απουσία του GO, το ληφθέν δείγμα ZnIn₂S₄ έχει μια σταθερή μορφολογία με μια φυλλοειδή επιφάνεια, το οποίο υποδεικνύει ότι η ανάπτυξη και η αυτο-συναρμολόγηση του ZnIn₂S₄ έγινε παρουσία του GO.

Η προσέγγιση για τη σύνθεση του νανοϋβριδικού GO-ZnIn₂S₄ περιγράφεται στο Σχήμα 3.7. Όπως είναι γνωστό, το παρασκευασμένο GO έχει υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες (π.χ. -OH και -COOH) στα εξωτερικά στρώματα του γραφίτη. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες καθιστούν το GO ικανό να δεσμευεί τα Zn²⁺ και In³⁺ μεταλλικά κατιόντα. Όταν λαμβάνει χώρα η διαλυτοθερμική (solvothermal) αντίδραση, τα Zn²⁺ και In³⁺ προσροφούνται στην επιφάνεια των φύλλων του GO και στη συνέχεια αντιδρούν με την EG για να σχηματίσουν σύμπλοκα, τα οποία αντιδρούν περαιτέρω με τα S²⁻ ιόντα που λαμβάνονται από την αποσύνθεση της θειουρίας. Καθώς συνεχίζεται η αντίδραση, η δευτερεύουσα πυρήνωση είναι περισσότερο προτιμώμενη στην επιφάνεια των πυρήνων ZnIn₂S₄ από ό,τι στο διάλυμα. Ακολούθως, αυτοί οι νανοκρύσταλλοι συνεχίζουν να αναπτύσσονται πλαγίως και οδηγούν στο σχηματισμό υπέρλεπτων ελικοειδών νανόφυλλων στην επιφάνεια του GO. Ο σχηματισμός των νανόφυλλων πιστεύεται ότι έχει συμβεί φυσικά ως αποτέλεσμα της εγγενούς φοιλιωτής δομής της εξαγωνικής φάσης του ZnIn₂S₄. Τα νανόφυλλα ZnIn₂S₄ συνεχίζουν να μεγαλώνουν και να γίνονται πυκνότερα, μαζί με την μερική αναγωγή του GO σε RGO ταυτόχρονα. Τέλος, αυτά τα νανοφύλλα αφού μεγαλώσουν διασυνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν το φύλλο σε φύλλο νανοϋβριδικό GO/ZnIn₂S₄ [57], [64].



Σχήμα 3.7: Προτεινόμενος μηχανισμός για τον *in situ* σχηματισμό του νανοϋβριδικού GO/ZnIn₂S₄ με μορφολογία φύλλο σε φύλλο (*sheet-on-sheet*) [64]

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ $ZnIn_2S_4$

Η διαδικασία σύνθεσης του νανοϋβριδικού υλικού περιλαμβάνει δύο στάδια, τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO) και εν συνεχεία την σύνθεση του υβριδικού υλικού το οποίο αποτελείται από το οξείδιο του γραφενίου και την ένωση χαλκογονιδίου $ZnIn_2S_4$.

4.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Το GO παρασκευάστηκε από σκόνη καθαρού γραφίτη Alfa Aesar~200 mesh σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο του Hummers [65]. Συγκεκριμένα, 0,5 g σκόνης γραφίτη προστέθηκαν σε κρύο διαλύμα 40 mL πυκνού θειικού οξέως (H_2SO_4 , 98%) και 0,375 g νιτρικού νάτριου ($NaNO_3$) υπό έντονη ανάδευση για 1 ώρα, σε ένα λουτρό πάγου. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης προστέθηκαν σε δόσεις 2,25 g υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$), με το λουτρό πάγου να παραμένει για ακόμα 2 ώρες, ώστε να ψύχει το μείγμα κάτω από τους $10^\circ C$. Στο διάστημα αυτό εκτελέστηκε συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας μέσω θερμομέτρου. Ο πάγος είναι ένα μέτρο ασφαλείας, προκειμένου να αποφευχθεί η πιθανότητα έκρηξης λόγω της αντίδρασης των πολύ ισχυρών οξειδωτικών H_2SO_4 και $KMnO_4$. Το μίγμα πήρε μια πράσινη-καφέ απόχρωση και παρέμεινε σε ανάδευση για 5 ημέρες, προκειμένου να διασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση του γραφίτη. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης προστέθηκαν στο μείγμα, που είχε πάρει ένα κεραμιδί χρώμα, 70 mL αραιού υδατικού διαλύματος 5% H_2SO_4 προκειμένου να διασπάσει το σχηματισμένο ίζημα αλάτων λόγω της οξείδωσης. Το μίγμα θερμάνθηκε στους $98^\circ C$ με τη βοήθεια θερμαινόμενης πλάκας για 1 ώρα με ανάδευση και πήρε ένα γκρι-μαύρο χρώμα. Επειδή η προσθήκη H_2SO_4 είναι εξώθερμη αντίδραση, η θερμοκρασία ανεβαίνει στους $60^\circ C$. Για το λόγο αυτό η θέρμανση στους $98^\circ C$ έγινε μετά την ολοκλήρωση της εξώθερμης αντίδρασης.

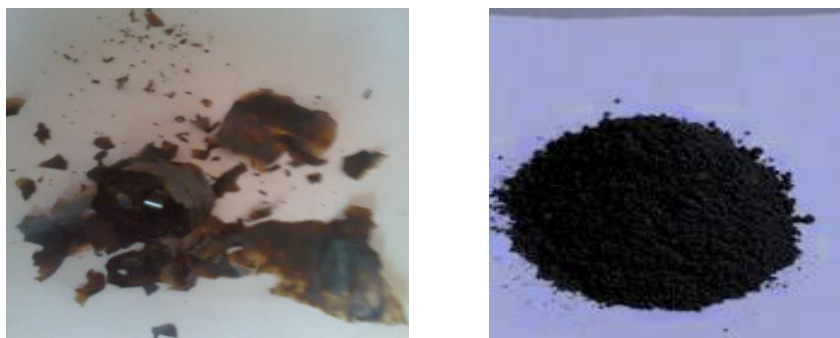


Εικόνα 4.1: Φωτογραφία του σταδίου ανάδευσης και θέρμανσης του μίγματος, κατόπιν προσθήκης υδατικού διαλύματος 5% H_2SO_4

Μετά την απομάκρυνση της θέρμανσης και την πτώση της θερμοκρασίας στους $60^{\circ}C$ προστέθηκαν στο μείγμα 2 mL υπεροξειδίου H_2O_2 30% και η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμα 2 ώρες, οπότε το μίγμα πήρε ένα φωτεινό κίτρινο χρώμα, ενδεικτικό του υψηλού βαθμού οξειδωσης του γραφίτη. Εν συνεχεία, με σκοπό να απομακρυνθούν τόσο τα υπολείμματα $KMnO_4$ όσο και τα υπολείμματα παραγώγων του, όπως το Mn_2O_7 , ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία.

Το μίγμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 4000rpm, προκειμένου να φύγει ο αρχικός διαλύτης, πλύθηκε με 600 mL υδατικού διαλύματος αποτελούμενου από 3% H_2SO_4 και 0,5% H_2O_2 και κατόπιν τέθηκε σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά ώστε να απολειπιστεί το οξειδίο του γραφίτη σε νανοφύλλα GO. Η διαδικασία επαναλήφθηκε έως ότου το διήθημα να είναι διαυγές και το ίζημα να μην έχει λευκό άλας, το οποίο αντιστοιχεί κατά μέσο όρο, για το σύνολο των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, σε 7 φορές. Το H_2SO_4 και το H_2O_2 προκαλούν αναγωγή του $KMnO_4$ και του Mn_2O_7 σε $MnSO_4$, το οποίο είναι διαλυτό και άχρωμο, ενώ παράλληλα διασπούν τα άλατα-παραγώγα της αρχικής οξειδωσης. Στη συνέχεια, το μίγμα πλένεται και καθαρίζεται με 150 mL υδατικού διαλύματος 3% HCl για 2-3 φορές με ανάμειξη και φυγοκέντρηση, ώστε να εξουδετερωθούν τυχόν μεταλλικά ιόντα. Στη συνέχεια, πλένεται με αποσταγμένο νερό έως ότου αυξηθεί το όξινο, λόγω του HCl , pH έως την τιμή 7 (κατά μέσο όρο 4 φορές) και συνεπώς να απομακρυνθούν τυχόν εναπομείναντα όξινα μέρη.

Τέλος, πλένεται με ακετόνη και ξηραίνεται στους $60^{\circ}C$ σε φούρνο υπό κενό για 12 h. Μετά την ξήρανση, το GO λαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού και ακολουθεί λειοτρίβηση, ζύγιση και συλλογή του προϊόντος.



Εικόνα 4.2: Φωτογραφία του προϊόντος ξήρανσης σε φούρνο κενού (αριστερά) και του τελικού προϊόντος GO κατόπιν λειοτρίβισης (δεξιά)

4.2 Σύνθεση GO/ZnIn₂S₄

Αρχικά έγινε η σύνθεση του ZnIn₂S₄ ώστε να ελεγχθεί εάν με τη συγκεκριμένη μέθοδο [55] μπορεί να συντεθεί το υλικό αυτό και να δώσει το κατάλληλο φάσμα κατά την περίθλαση των ακτίνων Χ.

4.2.1 Σύνθεση ZnIn₂S₄

Το πορώδες ZnIn₂S₄ παρασκευάστηκε με μια επιφανειοδραστική υποβοηθούμενη υδροθερμική μέθοδο [55]. Σε μία τυπική διαδικασία, οι στοιχειομετρικές ποσότητες από τα εξής: χλωριούχος ψευδάργυρος, ZnCl₂ (0,5mmol-68.15mg), θειουρία, CH₄N₂S (2mmol-228.36mg), ένυδρο οξικό ίνδιο, In(C₂H₃O₂)₃, (1mmol-291.96mg) και βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο, (C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br (CTAB-52.5mg) διαλύονται σε 50 mL απεσταγμένου νερού. Ακολούθως, με τη βοήθεια ενός πεχάμετρου ώστε να ελέγχεται το pH, ρυθμίζεται η οξύτητα του μίγματος με 0,1mol/L HCl σε pH ίσο με 2. Το μίγμα στη συνέχεια μεταφέρεται σε ένα αυτόκλειστο το οποίο σφραγίζεται και διατηρείται στους 140°C για 24 ώρες και μετά αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το κίτρινο προϊόν συλλέγεται με φυγοκέντρηση και στη συνέχεια εκπλύνεται με αιθανόλη και απιονισμένο νερό για αρκετές φορές. Το τελικό προϊόν συλλέγεται και μετά ξηραίνεται σε φούρνο κενού στους 80°C για 4 ώρες. Αφού έγινε ανάλυση του υλικού με περίθλαση ακτίνων Χ, διαπιστώθηκε ότι το φάσμα του είχε αποκλίσεις σε σύγκριση με τα φάσματα άλλων μελετών, έτσι χρησιμοποιήθηκαν άλλες μέθοδοι για τη σύνθεση του υλικού GO/ZnIn₂S₄, οι οποίες αναλύονται πιο κάτω.

4.2.2 Σύνθεση GO/ZnIn₂S₄

Για τη σύνθεση του υλικού GO/ZnIn₂S₄ εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι και αφού έγινε ανάλυση των υλικών με περίθλαση ακτίνων X (XRD), επιλέχθηκε η δεύτερη μέθοδος για τη σύνθεση των υλικών, η οποία είχε τα επιθυμητά φάσματα. Οι δύο μέθοδοι αναλύονται πιο κάτω.

4.2.2.1 Πρώτη μέθοδος

Αρχικά ζυγίζονται οι εξής ποσότητες: 50 mg GO, 68.15 mg ZnCl₂, 228.36 mg CH₄N₂S και 29.196 mg In(C₂H₃O₂)₃ προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως που εμπεριέχει 20 mL απιονισμένου νερού. Αφού το μίγμα αναδεύεται για 30 λεπτά, σφραγίζεται σε ένα Teflon αυτόκλειστου από ανοξείδωτο χάλυβα για 12 ώρες στους 150°C (Εικόνα 4.3). Μετά την υδροθερμική αντίδραση, το αυτόκλειστο αφήνεται να ψύχθει σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθως, το προϊόν συλλέγεται, ξεπλένεται αρκετές φορές με αιθανόλη και απιονισμένο νερό και τέλος ξηραίνεται στους 60°C για 12 ώρες για να ληφθεί το τελικό προϊόν [66].



Εικόνα 4.3: Φωτογραφία του αυτόκλειστου με διάταξη θερμοστοιχείου για έλεγχο της θερμοκρασίας

4.2.2.2 Δεύτερη μέθοδος

Το νανοϋβριδικό υλικό κατασκευάστηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης (self assembly) του ZnIn₂S₄ πάνω στα νανοφύλλα του GO [67]. Αρχικά, 50 mg GO, που παρασκευάστηκαν με τη προηγούμενη μέθοδο, διασπείρονται ομοιογενώς σε 40 mL υδατικού διαλύματος βρωμιούχου κετυλοτριμεθυλαμμωνίου (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 1% κ.β. με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά. Το CTAB είναι ένας κατιονικός πολυηλεκτρολύτης που λειτουργεί κυρίως σαν επιφανειοδραστική ουσία. Στη συνέχεια, ακολουθεί φυγοκέντρηση 4 λεπτών στις 6000 rpm για την απομάκρυνση του διαλύτη και πλύσιμο με αποσταγμένο νερό και ομοίως φυγοκέντρηση. Μετά, το τροποποιημένο GO διασπείρεται σε 40 mL υδατικού διαλύματος του ανιονικού πολυηλεκτρολύτη πολυ(νάτριο 4-στυρολοσουλφονικού)

[poly(sodium 4-styrenesulfonate), PSS] 1% κ.β., με ανάδευση και ταυτόχρονη επιβολή υπερήχων για 30 λεπτά και το διάλυμα αποθηκεύεται για 12 ώρες. Στη συνέχεια, η περίσσεια PSS απομακρύνεται με διαδοχικές φυγοκεντρήσεις 6 λεπτών στις 6000 rpm (κατά μ.ο 4) και στη συνέχεια το παραγόμενο τροποποιημένο εκ νέου GO διασπείρεται σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης (EG) με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά. Επισημαίνεται στο σημείο αυτό ότι η επιβολή υπερήχων συμβάλλει σημαντικά στην αποφλοίωση του GO.



Εικόνα 4.4: Φωτογραφία της φυγόκεντρου (αριστερά) και της διάταξης επιβολής υπερήχων με ταυτόχρονη ανάδευση (δεξιά)

Η παρασκευή του νανοϋβριδικού υλικού έγινε με τη διαλυτοθερμική μέθοδο (solvothermal) με μέσο πολυόλης [67]. Προστίθενται 68,15mg $ZnCl_2$, 228,36mg CH_4N_2S και 87,588mg $In(C_2H_3O_2)_3$ στο παραπάνω διάλυμα με χρήση υπέρηχων, και ακολουθεί ανάνευση μέχρι πλήρη διαλυτοποίηση (περίπου 15 λεπτά). Στη συνέχεια, 3,6 g οξικού νατρίου (CH_3COONa) και 1 g πολυαιθυλένο γλυκόλης (PEG) προστίθενται με συνεχή ανάδευση για 30 λεπτά στο προκύπτον διάλυμα. Κατόπιν, το εναιώρημα σφραγίζεται σε ένα Teflon αυτόκλειστου από ανοξείδωτο χάλυβα (χωρητικότητα 200 mL) και θερμένεται μέσα σε πυριαντήριο στους $200^\circ C$ για 24 ώρες και επακολουθεί φυσική ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, λαμβάνεται με φυγοκέντηση ένα γκρι-μαύρο ίζημα, το οποίο εκπλύνεται με ακετόνη και απιονισμένο νερό αρκετές φορές (κατά μ.ο. 7 φορές) και ξηραίνεται σε πυριαντήριο στους $60^\circ C$ για 12 ώρες, με το τελικό προϊόν να είναι υπό τη μορφή σκόνης.



Εικόνα 4.5: Φωτογραφία του αυτόκλειστου (αριστερά) και του τελικού προϊόντος $GO/ZnIn_2S_4$ (δεξιά)

4.3 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση ηλιανθίνης (methylorange-MO)

Η φωτοκαταλυτική δράση του υβριδικού υλικού διεξήχθη για τη φωτοαποικοδόμηση της ηλιανθίνης (methyl orange) υπό την ακτινοβολία ορατού φωτός σε θερμοκρασία δωματίου. Η ηλιανθίνη ή πορτοκαλί του μεθυλίου (methyl orange) είναι η εμπειρική ονομασία της οργανικής χημικής ένωσης που, σύμφωνα με την κατά IUPAC ονοματολογία, ονομάζεται 4-διμεθυλ-αμινο-αζω-βενζενο-4'-σουλφανιλικό νάτριο. Έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ και ανήκει στις αζωενώσεις και στα αζωχρώματα. Χρησιμοποιείται κυρίως ως δείκτης σε ογκομετρήσεις ασθενών βάσεων από ισχυρά οξέα, στην εκτίμηση της αλκαλικότητας των υδάτων, στις αναλύσεις βρωμιούχων ιόντων, οξαλικού και μηλονικού οξέος καθώς και σε βαφές και εκτυπώσεις υφασμάτων [68].

Κατά την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής δράσης χρησιμοποιήθηκε λάμπα αλογόνου τύπου ELC 250 W ως πηγή φωτός και κατά την διάρκεια της πρώτης ώρας χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο μπλε χρώματος για να απορροφάει οποιοδήποτε φως με μήκος κύματος κάτω από $\lambda=420\text{nm}$, το οποίο για την επόμενη μία ώρα αφαιρέθηκε. Κατά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα εφαρμόστηκε η ακόλουθη μέθοδος [69]. Παρασκευάστηκε διάλυμα 100mL με 20ppm ηλιανθίνη (20mg/L) και 100 mg φωτοκαταλύτη (GO/ZnIn₂S₄) και αφέθηκε στο σκοτάδι, με συνεχή ανάδευση, για περίπου 60 λεπτά για να εξασφαλισθεί η ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης. Σε τακτά χρονικά διαστήματα (20 ή 30 λεπτών) λαμβάνονταν 4mL από το ελαιώρημα για την μετέπειτα ανάλυση, αφού φυγοκεντρήθηκαν για να απομακρυνθεί ο φωτοκαταλύτης. Η συγκέντρωση της ηλιανθίνης που έμενε μετά τη φυγοκέντρηση των υδατικών διαλυμάτων (4mL) προσδιοριζόταν με χρήση ενός UV-vis φασματοφωτομέτρου στην περιοχή μήκους κύματος από 200 έως 800 nm.



Εικόνα 4.6: Φωτογραφία της διάταξης κατά τη φωτοκαλυτική αποδόμηση της methylorange (πριν την ακτινοβολία με ορατό φως)



Εικόνα 4.7: Φωτογραφία των δειγμάτων MO σε χρόνο 0 λεπτών, χωρίς φωτοκαταλύτη (αριστερά) και σε χρόνο 60 λεπτών, χωρίς φίλτρο με φωτοκαταλύτη (δεξιά)

4.4 Ονοματολογία δειγμάτων και απόδοση πειραμάτων

Τα δείγματα που συντέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας κωδικοποιήθηκαν ως εξής: α) τα δείγματα οξειδίου του γραφενίου ως «GOM». Κάποια πειράματα εκτελέστηκαν με διπλάσιες ποσότητες, σε σχέση με τις καθορισθείσες στη παράγραφο 4.1, προκειμένου να παραχθεί αρκετή ποσότητα υλικού τόσο για τα επόμενα στάδια όσο και για τις τεχνικές χαρακτηρισμού, β) στα νανοϋβριδικά που συντέθηκαν με την πρώτη μέθοδο προστίθεται στο τέλος το «Zn» και σ'αυτά που συντέθηκαν με τη δεύτερη μέθοδο το «PSS». Στους πίνακες που ακολουθούν καταγράφονται οι αποδόσεις κάθε πειράματος.

Πίνακας 4.1: Πίνακας αποδόσεων πειραμάτων σύνθεσης GO

Δείγματα	Ποσότητα Γραφίτη (g)	Ποσότητα GO (g) - Απόδοση (%)
GOM1	0,5	0,2109 – 42%
GOM2	1,0	0,2565 – 26%
GOM3	1,0	0,5140 – 51%
GOM4	1,0	0,5532 – 55%
GOM5	1,0	0,4076 – 41%
GOM6	1,0	0,5337 – 54%
GOM7	1,0	0,6186 – 62%
GOM8	1,0	0,6842 – 68%

Πίνακας 4.2: Πίνακας αποδόσεων κατά τη σύνθεση GO/ZnIn₂S₄

Δείγματα	Ποσότητα GO (mg)	Ποσότητα ZnCl ₂ (mg)	Ποσότητα In(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ (mg)	Ποσότητα SC(NH ₂) ₂ (mg)	Απόδοση GO/ZnIn ₂ S ₄ (mg)
GOM8-Zn1	50	68,15	29,196	228,36	-
GOM8-Zn2	50	68,15	29,196	228,36	-
GOM8-PSS1	30	40,89	17,5176	137,016	-
GOM8-PSS2	50	68	291,96	152,24	-
GOM8-PSS3	50	68,15	87,588	228,36	102,5
GOM8-PSS4	100	136,3	175,176	456,72	204,7
GOM8-PSS5	50	68,15	87,588	228,36	100,6
GOM8-PSS6	50	68,15	87,588	228,36	101,8

4.5 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων GO/ZnIn₂S₄, όσο και του ενδιάμεσου GO χρησιμοποιήθηκαν πλήθος ενόργανων πειραματικών τεχνικών χαρακτηρισμού, κυρίως φασματοσκοπικές και μικροσκοπίας, μεταξύ των οποίων είναι και η φασματοσκοπία Raman, η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM), η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Ακολούθως γίνεται συνοπτική περιγραφή των αρχών λειτουργίας και του γενικού θεωρητικού υπόβαθρου των ανωτέρω τεχνικών.

4.5.1 Περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction- XRD)

Η αλληλουχία των φαινομένων διάχυσης και εποικοδομητικής συμβολής των ακτίνων X οδηγεί στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X. Το φαινόμενο διάχυσης των ακτίνων X συμβαίνει όταν αυτές αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων ενός υλικού, τα οποία εν συνεχεία συμπεριφέρονται ως σημειακές πηγές δευτερογενούς ακτινοβολίας X, οι οποίες ακτινοβολούν προς όλες τις κατευθύνσεις και χωρίς αλλαγή του μήκους κύματος. Η διαχεόμενη ακτινοβολία X από τα ηλεκτρόνια που εκπέμπουν τη δευτερογενή ακτινοβολία συνεχίζοντας τη πορεία της μέσα στο κρύσταλλο αλληλεπιδρά με τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα και παρουσιάζονται

φαινόμενα συμβολής, η οποία αν είναι εποικοδομητική ή μη ενισχυτική προκύπτει αντίστοιχα ενίσχυση ή απόσβεση των ακτίνων X. Γίνεται αντιληπτό ότι μια κρυσταλλική ουσία, λόγω της περιοδικότητας των ατόμων της εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες X σύμφωνα με τη συνθήκη του Bragg. Αντιθέτως, μια άμορφη ουσία διαχέει ή σκεδάζει τις ακτίνες X ομοιόμορφα στο χώρο. Η συνθήκη του Bragg εκφράζεται από τη σχέση:

$$2d\mu\theta = n\lambda$$

όπου θ η γωνία πρόσπτωσης, d η απόσταση μεταξύ των δύο πλεγματικών επιπέδων και $n=1,2,\dots$ η τάξη περίθλασης. Επομένως περίθλαση συμβαίνει μόνο αν σε ένα κρύσταλλο η διαφορά πορείας μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται από τα διαδοχικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας.

Στην ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X, μιας μη καταστροφικής μεθόδου, το δοκίμιο τοποθετείται σε κατάλληλο δειγματοφορέα στο κέντρο του γωνιομέτρου, το οποίο περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα στο επίπεδο ανάκλασης των ακτίνων X. Δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία, μέσω μονοχρωμάτωρα, η οποία περιθλάται μόνο όποτε προσπίπτει σε συγκεκριμένη οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων, σύμφωνα με τη συνθήκη του Bragg. Περιστρέφεται και ο ανιχνευτής, κατά γωνία 2θ και αυτός, ώστε να ανιχνεύει ανά πάσα στιγμή τις ανακλώμενες ακτίνες. Από την καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ , προκύπτει το διάγραμμα περίθλαση ακτίνων-X (XRD Diagram). Σε κάθε κορυφή του ικανοποιείται η συνθήκη για την αντίστοιχη γωνία 2θ για συγκεκριμένη οικογένεια επιπέδων. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ενός υλικού το χαρακτηρίζει μονοσήμαντα, διότι καθορίζεται από ικανό αριθμό παραμέτρων.

Από τη συνθήκη του Bragg για κάθε κορυφή του διαγράμματος μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση d των πλεγματικών επιπέδων, ενώ υπολογίζεται το μέγεθος μικρών κρυστάλλων από το πάχος B της καμπύλης ανάκλασης στη μέση της αντίστοιχης έντασης με βάση τη σχέση του Scherrer: $t = 0.89\lambda/B\cos\theta_B$.

Τονίζεται ότι ο υπολογισμός του μεγέθους με βάση τη σχέση αυτή περιέχει σφάλμα, διότι η τιμή που λαμβάνεται ανταποκρίνεται στο μέσο, και όχι στο μέγιστο μέγεθος κόκκων και γι' αυτό εμφανίζεται απόκλιση τιμών [70].

Πιο συγκεκριμένα, για τα δείγματα γραφίτη και GO χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X D5000 της Siemens στο οποίο η ακτινοβολία προέρχονταν από λυχνία χαλκού με $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, σε περιοχή σάρωσης $2\theta=10-45^\circ$ ή $10 - 70^\circ$, με βήμα $0,02^\circ/3s$, ενώ για τα δείγματα GO/ZnIn₂S₄ περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker Advance D8 με $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ και σάρωση δειγμάτων σε περιοχή $2\theta=9-70^\circ$, με βήμα $0,04^\circ/0,8s$.

4.5.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy)

Ένα υπέρυθρο φάσμα αντιπροσωπεύει ένα δακτυλικό αποτύπωμα ενός δείγματος με κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό. Επειδή κάθε διαφορετικό υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός των ατόμων, δεν υπάρχουν δύο ενώσεις που παράγουν ακριβώς το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Ως εκ τούτου, η υπέρυθρη φασματοσκοπία μπορεί να οδηγήσει σε μια θετική ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) του κάθε είδους του υλικού. Επιπλέον, το μέγεθος των κορυφών στο φάσμα είναι μια άμεση ένδειξη της ποσότητας του υλικού που είναι παρόν. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) αναπτύχθηκε προκειμένου να ξεπεραστούν περιορισμοί όπως η αργή διαδικασία της σάρωσης, προκειμένου να μετρώνται όλες οι υπέρυθρες συχνότητες ταυτόχρονα. Αυτό επετεύχθη με μια απλή οπτική συσκευή, το συμβολόμετρο, το οποίο παράγει ένα μοναδικό τύπο του σήματος το οποίο έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες. Το σήμα μπορεί να μετρηθεί πολύ γρήγορα, και έτσι ο χρόνος ανά δείγμα μειώνεται σε λίγα δευτερόλεπτα. Επειδή ο αναλυτής απαιτεί ένα φάσμα συχνοτήτων προκειμένου να προβεί σε αναγνώριση, το μετρούμενο σήμα παρεμβολής δεν μπορεί να ερμηνευθεί άμεσα. Ένα μέσο "αποκωδικοποίησης" των μεμονωμένων συχνοτήτων είναι η γνωστή μαθηματική τεχνική που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier [71].

Τα επιμέρους τμήματα ενός αναλυτή είναι η πηγή της ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο, το δείγμα, ο ανιχνευτής και ο Η/Υ που επεξεργάζεται τα δεδομένα μέσω μετασχηματισμού Fourier και αποδίδει το φάσμα απορρόφησης. Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπέρυθρου. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking) ή στρεβλώνεται (twisting) κ.λπ. Για την ερμηνεία των φασμάτων IR λαμβάνονται υπόψη ότι οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή $4000-1500\text{ cm}^{-1}$, οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm^{-1} (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων). Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο, ή και δυσδιάκριτες ασθενείς απορροφήσεις [72].

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δισκία KBr σε φασματόμετρο FTIR JASCO 4200, ενώ η σάρωση των δειγμάτων έγινε σε περιοχή $350-4000\text{ cm}^{-1}$.

4.5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM)

Το FESEM είναι μικροσκόπιο που λειτουργεί με ηλεκτρόνια αντί φωτός. Αυτά τα ηλεκτρόνια ελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου. Το αντικείμενο σαρώνεται από τα ηλεκτρόνια σύμφωνα με ένα σχέδιο zig-zag. Χρησιμοποιείται για να απεικονίσει πολύ μικρές τοπογραφικές λεπτομέρειες της επιφάνειας αντικειμένων. Με την τεχνική αυτή μπορούν να παρατηρηθούν δομές μεγέθους έως και 1 nm. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και επιταχύνονται σε υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Εντός της στήλης υψηλού κενού τα λεγόμενα πρωτογενή ηλεκτρόνια εστιάζονται και εκτρέπονται από ηλεκτρονικούς φακούς για να παράγουν μια στενή δέσμη σάρωσης που βομβαρδίζει το δείγμα. Ως αποτέλεσμα, εκπέμπονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια από κάθε σημείο σάρωσης του αντικείμενου. Η γωνία και η ταχύτητα αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων σχετίζεται με την επιφανειακή δομή του αντικείμενου. Ένας ανιχνευτής δεσμεύει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και παράγει ένα ηλεκτρονικό σήμα. Αυτό το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε εικόνα σάρωσης που αναπαράγεται σε μια οθόνη ή σε μια ψηφιακή εικόνα που μπορεί να αποθηκευτεί για περαιτέρω επεξεργασία. Για να παρατηρηθεί ένα αντικείμενο πρέπει πρώτα να καταστεί ηλεκτρικά αγώγιμο. Αυτό γίνεται με επικάλυψη των δειγμάτων με ένα εξαιρετικά λεπτό στρώμα (1,5 - 3,0 nm) από χρυσό. Επιπλέον, τα αντικείμενα δεν θα πρέπει να μεταβάλλουν το κενό, για παράδειγμα με την απώλεια μορίων νερού ή αερίων.

Σε τυποποιημένα ηλεκτρονικά μικροσκόπια τα ηλεκτρόνια παράγονται κυρίως με θέρμανση νήματος βολφραμίου σε θερμοκρασία 2800°C. Σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) γίνεται χωρίς θέρμανση αλλά χρησιμοποιείται η λεγόμενη «εν ψυχρώ» πηγή. Μια εξαιρετικά λεπτή και αιχμηρή βελόνα βολφραμίου διαμέτρου 10^{-7} - 10^{-8} m λειτουργεί ως κάθοδος μπροστά από την πρωτεύουσα και δευτερεύουσα άνοδο. Η τάση μεταξύ καθόδου και ανόδου είναι της τάξης των 0,5 έως 30 kV. Επειδή η δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από την πηγή είναι περίπου 1000 φορές μικρότερη από ό, τι σε ένα πρότυπο μικροσκόπιο, η ποιότητα της εικόνας είναι σημαντικά καλύτερη. Για τη λειτουργία απαιτείται υψηλό κενό (10^{-8} Torr) στη στήλη του μικροσκοπίου. Τα επιμέρους τμήματα είναι οι συμπυκνωτές φακοί, το ρεύμα στους οποίους προσδιορίζει τη διάμετρο της δέσμης, τα πηνία σάρωσης, που εκτρέπουν την ακτίνα ηλεκτρονίων πάνω στο αντικείμενο σε μοτίβο zig zag, ο αντικειμενικός φακός που εστιάζει τη δέσμη ηλεκτρονίων στο αντικείμενο και τα πηνία stigmator που χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση των ανωμαλιών στην x και y εκτροπή της δέσμης [73].

Για την παρατήρηση των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τα οποία επιχρυσώθηκαν αναλόγως, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έντασης πεδίου NOVA NanoSEM της FEI, τάσης λειτουργίας 10 kV.

4.5.4 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η διάχυση αυτή ονομάζεται Raman. Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ακτίνες λέιζερ με πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων. Η ακτίνα αυτή υπόκειται σε δύο είδη διάχυσης όταν περάσει μέσα από το δείγμα. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η εξήγηση του φαινομένου Raman, κατά την κβαντομηχανική, είναι ότι όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας ν και ενέργειας h προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης τότε αυτά υπόκεινται σε ελαστικές διαθλάσεις και ένας ανιχνευτής, σε ορθή γωνία ως προς την κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί διαθλωμένα φωτόνια ενέργειας $h\nu$ και συχνότητας ν . Εάν όμως υπάρξει ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια των "ανελαστικών" συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων, πράγμα που συμβαίνει στην πραγματικότητα, τότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ποσότητα ενέργειας. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο.

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής

περιοχής του φωτός, με βασική διαφορά την πηγή της ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο IR. Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν και να ερμηνευθούν με σύγκριση. Με το φάσμα Raman λαμβάνονται πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων [74].

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το συνεστιακό μικροσκόπιο Raman που είναι το μοντέλο inVia της Renishaw και έχει 2 πηγές λέιζερ, μια πηγή στα 532 (πράσινη) και μία στα 785 (κόκκινη) nm με μέγιστη ισχύ 1W και εύρος συχνοτήτων 150 - 3200 cm^{-1} . Η διακριτική ικανότητα του φάσματος είναι κάτω από 1 cm^{-1} .

4.5.5 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis-TGA)

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης στην οποία μετρώνται οι μεταβολές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών ως συνάρτηση της αύξησης της θερμοκρασίας (με σταθερό ρυθμό θέρμανσης), ή ως μία συνάρτηση του χρόνου (με σταθερή θερμοκρασία και / ή σταθερή απώλεια μάζας). Παρέχει πληροφορίες σχετικά με φυσικά φαινόμενα, όπως μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης (εξάτμιση, εξάχνωση, απορρόφηση κλπ) και για χημικά φαινόμενα όπως χημιαπορρόφηση, αποδιαλυτοποίηση, αποσύνθεση και αντιδράσεις στερεού-αερίου. Κοινές εφαρμογές του TGA είναι ο χαρακτηρισμός υλικών μέσω της ανάλυσης των χαρακτηριστικών προτύπων αποσύνθεσης, οι μελέτες των μηχανισμών υποβάθμισης και της κινητικής της αντίδρασης και ο προσδιορισμός του οργανικού περιεχομένου σε ένα δείγμα.

Στηρίζεται στον υψηλό βαθμό ακρίβειας σε τρεις μετρήσεις: της μεταβολής της μάζας, της θερμοκρασίας και της αλλαγής της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, οι βασικές απαιτήσεις είναι μια ζυγαριά ακριβείας με δειγματοφορέα και ένας προγραμματιζόμενος κλίβανος. Ο κλίβανος μπορεί να προγραμματιστεί είτε για σταθερό ρυθμό θέρμανσης είτε για θέρμανση ώστε να αποκτηθεί μια σταθερή απώλεια μάζας με το χρόνο. Ανεξάρτητα από αυτό, το δείγμα τοποθετείται σε ένα μικρό, ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο εφοδιασμένο με ένα θερμοστοιχείο που παίρνει ακριβείς μετρήσεις της θερμοκρασίας. Ένα δείγμα αναφοράς μπορεί να τοποθετηθεί σε άλλη ισορροπία σε ένα ξεχωριστό θάλαμο. Η ατμόσφαιρα στο θάλαμο του δείγματος μπορεί να καθαρίζεται με ένα αδρανές αέριο για την αποφυγή οξειδωσης. Για τη μέτρηση

μικρότερων δειγμάτων της τάξης του ενός μικρογραμμαρίου, χρησιμοποιείται μικροζυγός από κρύσταλλο χαλαζία. Το όργανο TGA ζυγίζει συνεχώς ένα δείγμα καθώς αυτό θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μέχρι 2000°C. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, τα διάφορα συστατικά του δείγματος αποσυντίθενται και το ποσοστό βάρους κάθε μεταβολής της μάζας μπορεί να μετρηθεί. Τα αποτελέσματα παρίστανται γραφικά με τη θερμοκρασία επί του Χ-άξονα και την απώλεια μάζας επί του Υ-άξονα. Γνωρίζοντας τη μάζα του υλικού έναρξης και της συνολικής μάζας των εγκλεισμάτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η στοιχειομετρική αναλογία για τον υπολογισμό της επί τοις εκατό μάζας της ουσίας σε ένα δείγμα. Τέλος, χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί η θερμική σταθερότητα ενός υλικού [75].

Οι μετρήσεις TGA των δειγμάτων έγιναν στο θερμοζυγό TGA/SDTA851e. Σε δείγματα που ήταν ή περιείχαν GO, προκειμένου να αποφευχθεί η ταχεία διεύρυνση των φύλλων, παρόμοια με το μηχανισμό της θερμικής αναγωγής, οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος 0-800°C, με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης 1°C και ροή αέρα 50 mL/min.

4.5.6 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους και ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατού τμήματος είναι μεταξύ 10-380 nm και 380-700 nm αντίστοιχα. Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στις περιοχές αυτές είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Συγκεκριμένα, τα φάσματα απορρόφησης που προκαλούνται σε αυτό το είδος της φασματοσκοπίας οφείλονται στην ανύψωση ή την πτώση ηλεκτρονίων από την μια τροχιά σε μια άλλη. Η απορροφούμενη ενέργεια αντιστοιχεί στην ποσότητα που απαιτείται για τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό σε κάποιο άλλο.

Σε ότι αφορά την αναλυτική χημεία το φασματοφωτόμετρο είναι εξέλιξη του χρωματοφωτομέτρου. Το πρώτο τμήμα του φασματοφωτομέτρου, αποτελείται από την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Το δεύτερο τμήμα είναι αυτό που διαχωρίζει το επιθυμητό μήκος κύματος (συχνότητα) από τα υπόλοιπα που παράγει η πηγή, παρέχοντας έτσι στο τρίτο μέρος μονοχρωματική ακτινοβολία. Το τρίτο είναι αυτό που τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα και το τελευταίο είναι ο μετρητής της ακτινοβολίας που τελικά "περνά" (δεν απορροφάται) από το δείγμα.

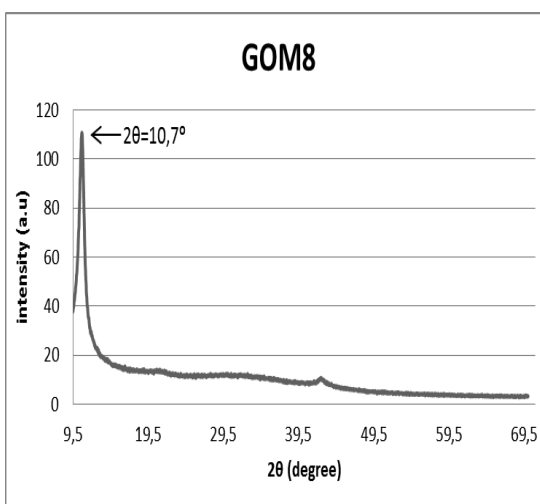
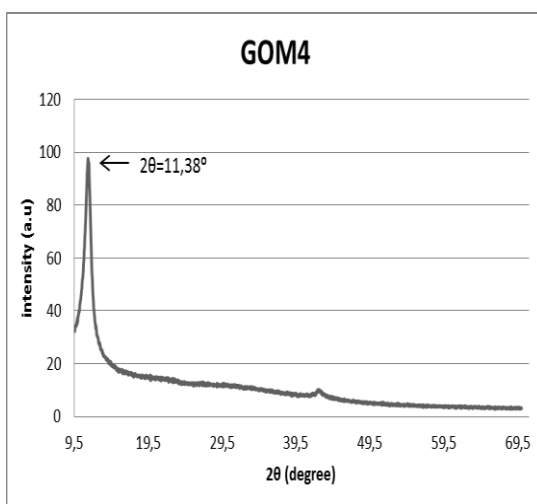
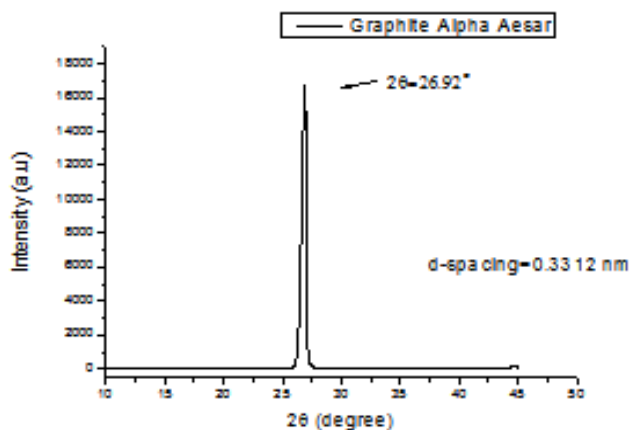
Κάποια μόρια όταν ακτινοβοληθούν, απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας (στο εξής φως, αν και δεν είναι πάντα έτσι) και μάλιστα κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Όσο περισσότερα μόρια υπάρχουν στην δέσμη του φωτός, τόσο περισσότερο φως απορροφάται. Άρα μετρώντας την διαφορά της ποσότητας του φωτός, με και χωρίς τα προς μέτρηση μόρια μπορούμε να εκτιμήσουμε την ποσότητα τους. Χρησιμοποιώντας

μια σειρά από πρότυπα διαλύματα μπορούμε να συγκρίνουμε ένα άγνωστο διάλυμα με αυτά και να δούμε περίπου που κυμαίνεται, όμως δεν μπορούμε να το εκτιμήσουμε ακριβώς. Αυτό γίνεται με το φασματοφωτόμετρο, το οποίο για κάθε πρότυπο δίνει ως αποτέλεσμα έναν αριθμό (το ποσοστό του φωτός που πέρασε (διαπερατότητα % (T%) ή το λογάριθμο της ποσότητας του φωτός που απορροφήθηκε (ABS) οπότε με απλούς μαθηματικούς υπολογισμούς μπορεί να εξαχθεί το ακριβές αποτέλεσμα. Οι μετρήσεις γίνονται στο μήκος κύματος που παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση η εξεταζόμενη ουσία, ώστε να περιοριστούν οι επιδράσεις από άλλες ουσίες που υπάρχουν στο ίδιο διάλυμα (και απορροφούν σε άλλα μήκη κύματος) [76]. Οι μετρήσεις UV-Vis έγιναν σε ένα φασματόμετρο της Varian μοντέλο Cary 1E. Οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος μήκους κύματος 200 – 800 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΑΝΑΛΥΣΗ

5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

5.1.1 Διαγράμματα Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

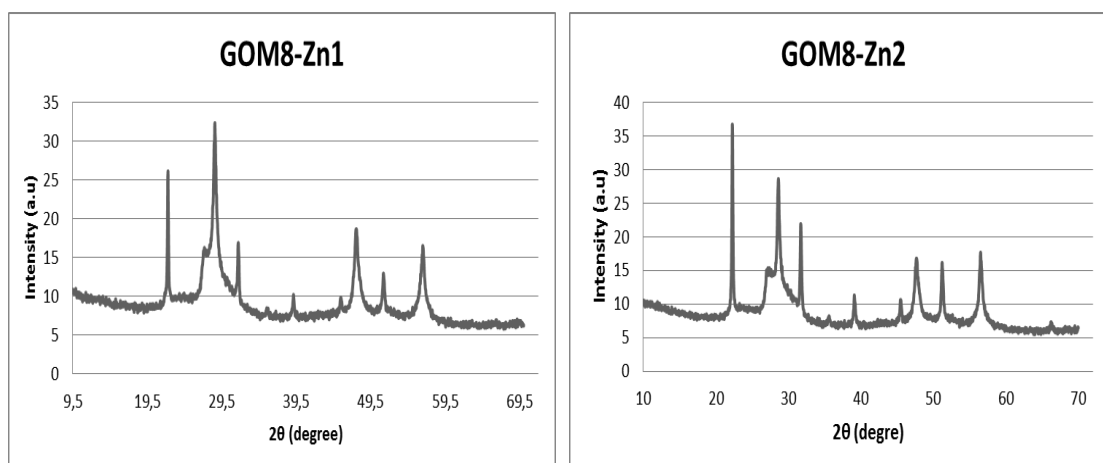


Αρχικά παρατηρούμε ότι η κορυφή περίθλασης του γραφίτη υπό μορφή σκόνης που χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη παρασκευής του GO, μέσω οξείδωσης, είναι στις $2\theta=26,92^\circ$, που αντιστοιχεί στην ανάκλαση από τα επίπεδα (0 0 2). Μέσω της συνθήκης του Bragg υπολογίζεται η απόσταση των επιπέδων (d-spacing) που αντιστοιχεί και στην ενδοστρωματική απόσταση των επιπέδων του γραφίτη και είναι ίση με 0,3312 nm. Αναφορικά με το GO, παρατηρούνται έντονες κορυφές περίθλασης πλησίον των $2\theta=11^\circ$ που αντιστοιχούν στην ανάκλαση από τα επίπεδα (0 0 1), καθώς και πάρα πολύ ασθενείς κορυφές στις $2\theta=42^\circ$ που αντιστοιχούν στην ανάκλαση από τα επίπεδα (1 0 0), σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία [77], [78], [24], [79], [80] (ενδεικτικά). Οι κορυφές αυτές περίθλασης υποδεικνύουν ότι το στοίβαγμα τύπου AB

του γραφίτη υφίσταται και στα γραφενικά φύλλα του GO, επομένως μιλάμε για ολιγοστρωματικό GO [39]. Επιπλέον, οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε αρκετά μεγαλύτερες ενδοστρωματικές αποστάσεις, σε σχέση με το καθαρό γραφίτη. Ενδεικτικά αναφέρονται για το GOM4 κορυφή περίθλασης $2\theta=11,38^\circ$ που αντιστοιχεί σε $d\text{-spacing}=0,778$ nm και για το GOM8 κορυφή περίθλασης $2\theta=10,7^\circ$ που αντιστοιχεί σε $d\text{-spacing}=0,827$ nm. Αυτό οφείλεται στην χαλαρή και πιο αραιή στοίβαξη του GO, εξαιτίας της παρουσίας πολλών εμφωλιασμένων χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου και εξαιτίας των ελαττωμάτων που προκαλούνται από την οξειδωση [80]. Επιπλέον, η σύνδεση των ομάδων και στις δύο πλευρές των γραφενικών φύλλων προσδίδει μια επιφανειακή τραχύτητα σε ατομική κλίμακα [24].

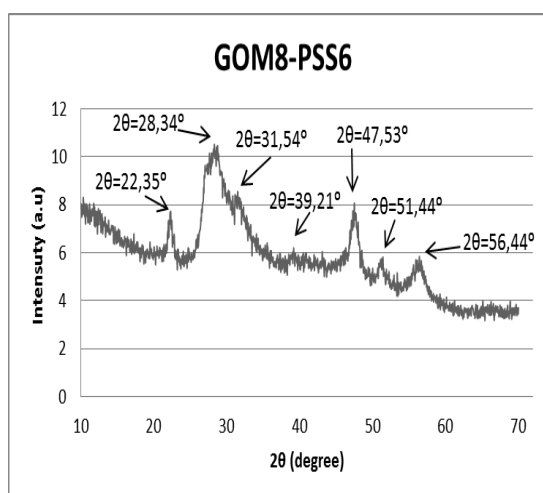
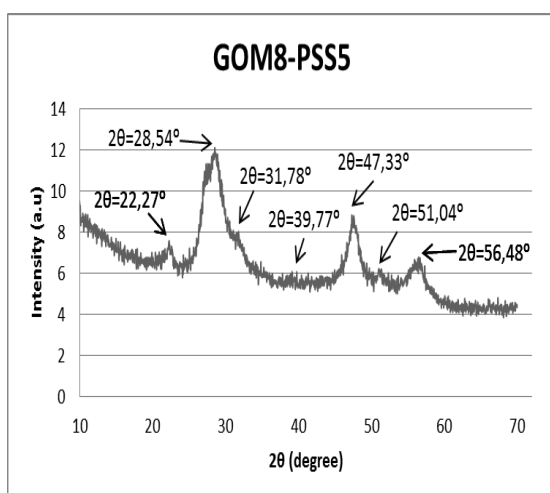
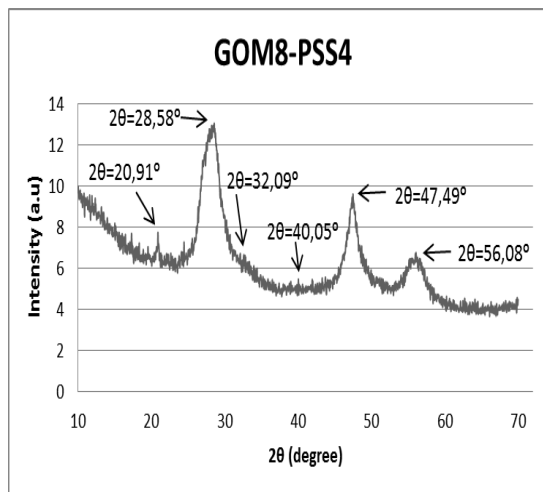
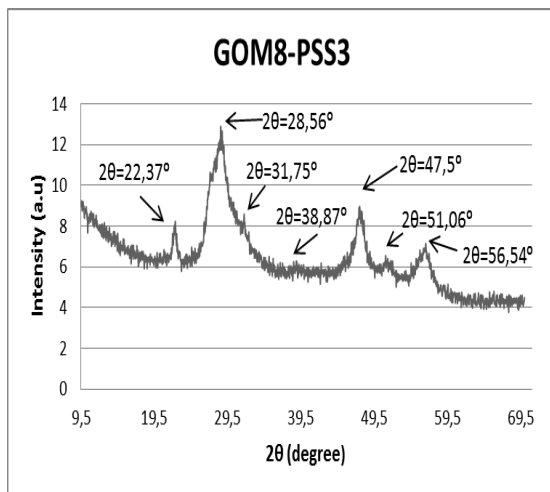
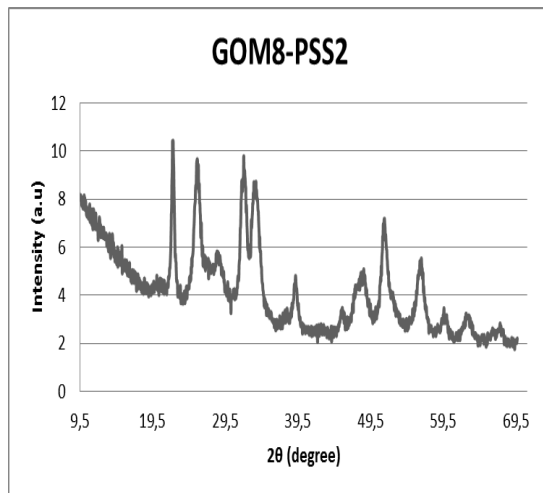
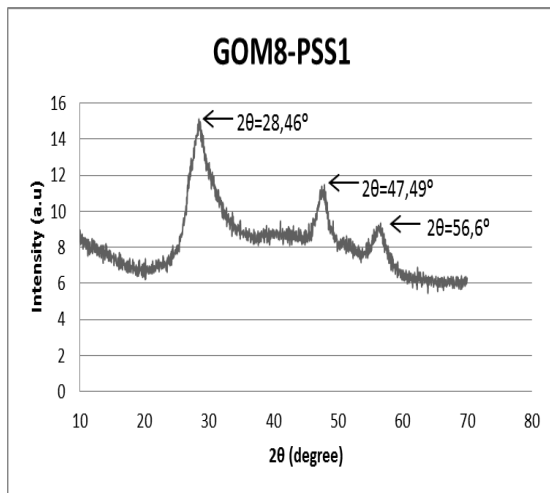
5.1.2 Διαγράμματα νανοσύνθετου υλικού GO/ZnIn₂S₄

- Πρώτη μέθοδος



Συγκρίνοντας τα παραπάνω φάσματα των δύο υλικών που παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο (παράγραφος 3.4.2), με τα φάσματα από τη βιβλιογραφία [55], [56] συμπεραίνουμε ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για τη σύνθεση του υλικού GO/ZnIn₂S₄, λόγω του μεγάλου αριθμού κορυφών και των μεγάλων αποκλίσεων τους.

- Δεύτερη μέθοδος



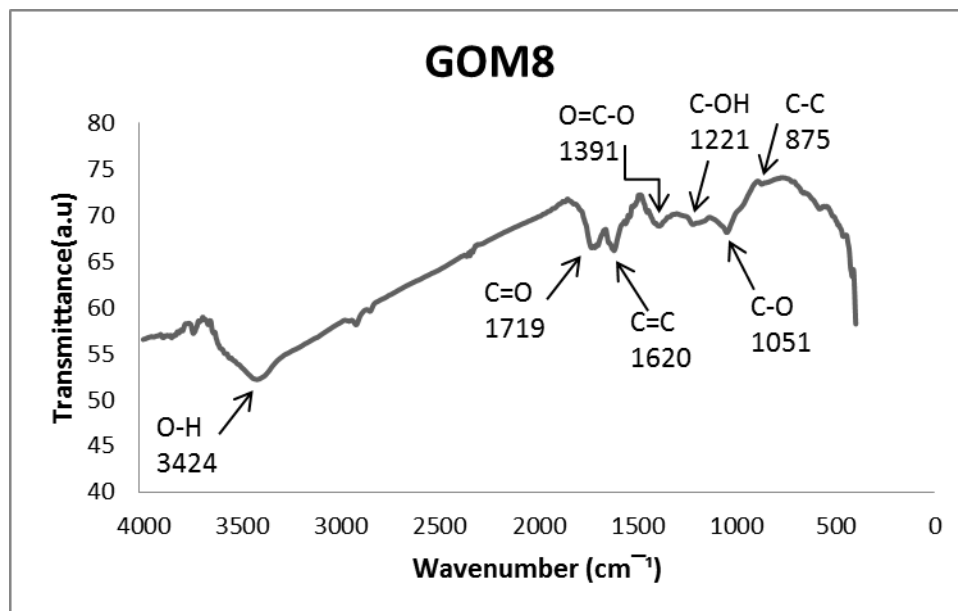
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [51],[55],[56],[82] τα φάσματα του $ZnIn_2S_4$ (JCPDS NO. 65-2023) και του $GO/ZnIn_2S_4$ εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές στις γωνίες 2θ με τιμές $21,59^\circ$, $27,8^\circ$, $30,45^\circ$, $39,77^\circ$, $47,78^\circ$, $52,6^\circ$ και $56,1^\circ$, που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (0 0 6), (1 0 2), (1 0 4), (1 0 8), (1 1 2), (1 1 6) και (2 0 2) αντίστοιχα, τα οποία αποδίδονται στην ύπαρξη της κρυσταλλικής φάσης του εξαγωνικού $ZnIn_2S_4$.

Αναφορικά με τα διαγράμματα των υλικών $GO/ZnIn_2S_4$, αρχικά παρατηρούμε ότι τα φάσματα GO-PSS3, GO-PSS4, GO-PSS5 και GO-PSS6 εμφανίζουν κορυφές κοντά σε αυτές της βιβλιογραφίας, με το φάσμα του GO-PSS4 να έχει μερικές αποκλίσεις από τα άλλα τρία, όπως η έλλειψη της κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (1 1 6) και αυτό ίσως οφείλεται στην προσθήκη διπλάσιας ποσότητας GO σε σχέση με τα άλλα τρία. Στη συνέχεια, παρατηρούμε σε σχέση και με τα αντίστοιχα διαγράμματα της φάσης του GO, για το υλικό GO-PSS3 την εμφάνιση των κορυφών στις γωνίες 2θ με τιμές $22,37^\circ$, $28,56^\circ$, $31,75^\circ$, $38,87^\circ$, $47,5^\circ$, $51,06^\circ$ και $56,54^\circ$, για το υλικό GO-PSS5 την εμφάνιση των κορυφών στις γωνίες 2θ με τιμές $22,27^\circ$, $28,54^\circ$, $31,78^\circ$, $39,77^\circ$, $47,33^\circ$, $51,04^\circ$ και $56,48^\circ$, για το υλικό GO-PSS6 την εμφάνιση των κορυφών στις γωνίες 2θ με τιμές $22,35^\circ$, $28,34^\circ$, $31,54^\circ$, $39,21^\circ$, $47,53^\circ$, $51,44^\circ$ και $56,44^\circ$ και για το υλικό GO-PSS4 την εμφάνιση των κορυφών στις γωνίες 2θ με τιμές $20,91^\circ$, $28,58^\circ$, $32,09^\circ$, $40,05^\circ$, $47,49^\circ$ και $56,08^\circ$. Οι κορυφές οι οποίες αναφέρονται πιο πάνω, βάση της βιβλιογραφίας, εμφανίζονται στην πλειοψηφία τους σε μερικά δείγματα και σε πολύ κοντινό εύρος τιμής. Συνεπώς τα νανοσωματίδια $ZnIn_2S_4$ σχηματίστηκαν επιτυχώς στην επιφάνεια των γραφενικών φύλλων. Αυτό πιστοποιείται και από την ύπαρξη ευρέων κορυφών στα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα, κάτι που δηλώνει την ύπαρξη νανοσωματιδίων του σουλφιδίου ινδίου ψευδαργύρου.

Είναι αξιοσημείωτο ότι δεν παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης στα ακτινοδιαγράμματα που να αντιστοιχούν στο GO, υποδεικνύοντας ότι η αποφλοίωση του GO συνεχίζει περαιτέρω κατά τη διάρκεια της διαλυτοθερμικής κατεργασίας, για την παρασκευή του νανουβριδικού υλικού, κάτι το οποίο πιστοποιείται με την εξαφάνιση της κορυφής σε γωνία 2θ γύρω στις 11° και κατά συνέπεια η σύνθεση του $ZnIn_2S_4$ με το GO μπορεί να αποτρέψει αποτελεσματικά την επαναστοίβαξη των στρωμάτων γραφενίου. Επιπλέον, καμία άλλη πρόσμιξη, όπως δυαδικά σουλφίδια, οξειδία ή άλλες ενώσεις που σχετίζονται με τα αντιδρώντα, μπορεί να ανιχνευθεί με την ανάλυση XRD, που υποδηλώνει περαιτέρω ότι τα $ZnIn_2S_4$ -GO νανουβριδικά υλικά έχουν συντεθεί με επιτυχία [61].

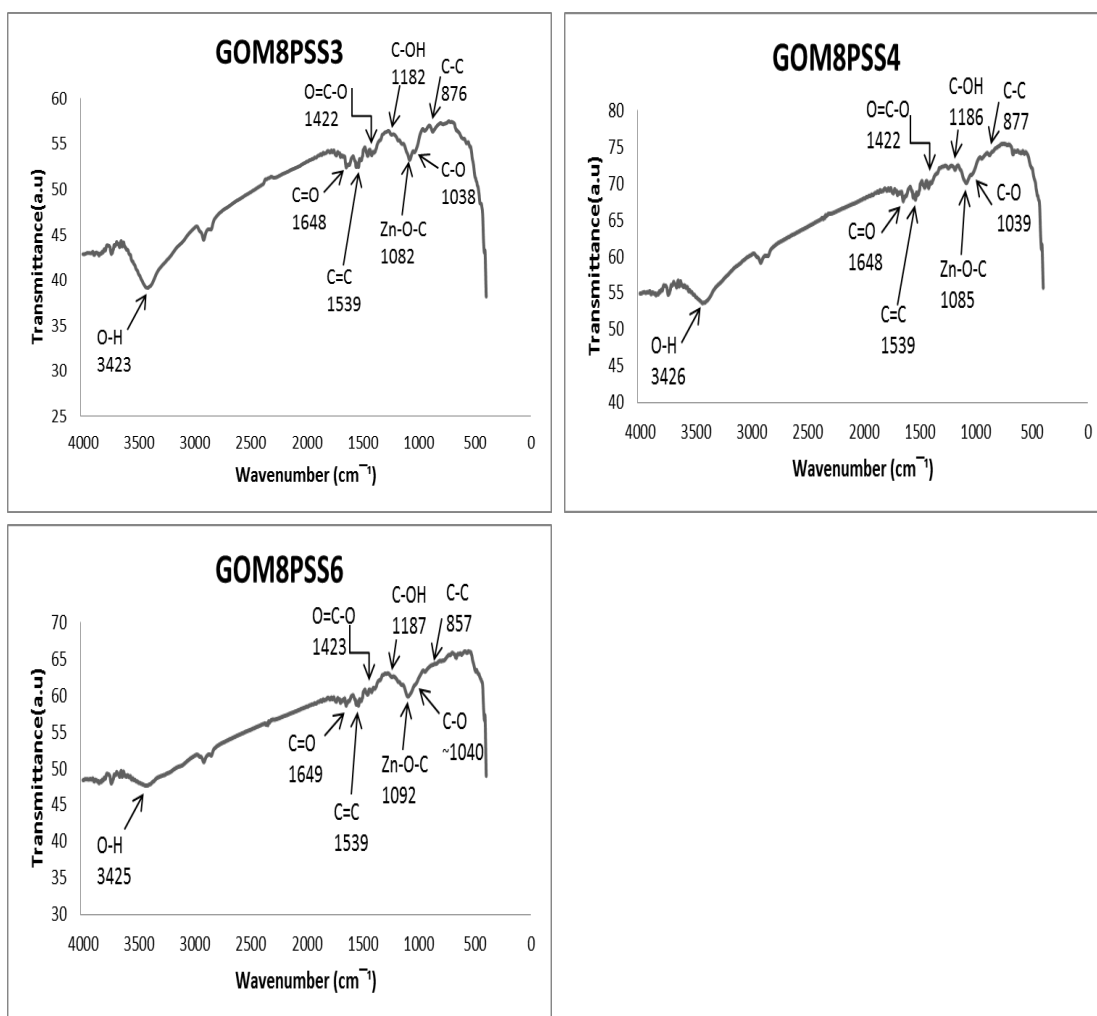
5.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

5.2.1 FTIR φάσμα Οξειδίου του Γραφενίου (GO)



Ανωτέρω παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του δείγματος GOM8. Στο φάσμα υπερύθρου του GO, είναι εμφανείς οι κορυφές απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων που προστέθηκαν κατά την οξείδωση. Η έντονη κορυφή που εμφανίζεται στους 1719cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης (stretching) του δεσμού C=O των καρβοξυλικών οξέων ή καρβονυλίων. Οι χαρακτηριστικές έντονες κορυφές στους 3424cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις του δεσμού O-H των προσροφημένων μορίων του νερού και των δομικών ομάδων OH του GO. Οι έντονες κορυφές στους 1620cm⁻¹ είναι αποτέλεσμα των σκελετικών δονήσεων δομής των αρωματικών δεσμών C=C του sp² μη οξειδωμένου γραφιτικού δικτύου. Επιπλέον, η ασθενής κορυφή στους 1221cm⁻¹ και η κορυφή στους 1051cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-OH των καρβοξυλίων και στις δονήσεις τάσεις των C-O των εποξυ ή αλκοξυ ομάδων, αντίστοιχα. Η κορυφή στους 1391cm⁻¹ αντιστοιχεί στη συμμετρική απορρόφηση κάμψης του συμπλόκου O=C-O των καρβοξυλίων. Τέλος, οι ασθενείς κορυφές πλησίον των 800cm⁻¹ οφείλονται στις σκελετικές δονήσεις δομής των δεσμών C-C. Από τα ανωτέρω, συμπεραίνουμε ότι το GO αποτελείται από οξειδωμένους και μη τομείς, με τους πρώτους να έχουν χαρακτηριστικές ομάδες καρβοξυλίων, υδροξυλίων και εποξυ/αιθερομάδων, σε ταύτιση με τα διατυπωμένα δομικά μοντέλα (Lerf-Klinowski) [25],[77],[78],[79],[80],[88].

5.2.2 FTIR φάσματα νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnIn₂S₄

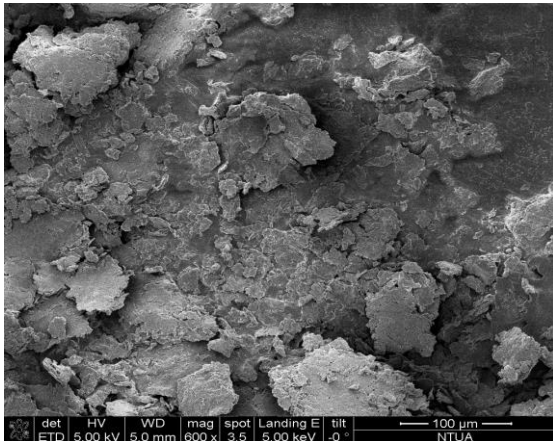


Συγκρίνοντας τα φάσματα υπερύθρου των παραγόμενων νανοϋβριδικών υλικών με το αντίστοιχο φάσμα του GO μπορούμε αρχικά να πούμε ότι κατά τη διάρκεια της διαλυτοθερμικής κατεργασίας για την παραγωγή των συγκεκριμένων υλικών, υπάρχει μερική χημική αναγωγή του GO σε RGO, κάτι που πιστοποιείται με τη μείωση των εντάσεων των αντίστοιχων κορυφών που αντιστοιχούν στις διάφορες ομάδες οξυγόνου (καρβοξύλια, καρβονύλια, υδροξυλο ομάδες, επόξυ ομάδες κ.λ.π.) πάνω στο γραφενικό πλέγμα. Επίσης, παρατηρείται αντίστοιχη μικρή αύξηση στην ένταση της κορυφής των σκελετικών δονήσεων των αρωματικών sp^2 δεσμών C=C. Είναι αξιοσημείωτο ότι εμφανίζεται μία νέα κορυφή στα φάσματα κοντά στους 1080-1090 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση δεσμών του Zn-O-C με ταυτόχρονη μείωση της έντασης της αντίστοιχης κορυφής των δονήσεων του δεσμού C-OH (κοντά στους 1050 cm^{-1}) κάτι που υποδεικνύει ότι στην διαλυτοθερμική κατεργασία για την σύνθεση των υλικών, αρχικά δημιουργείται σύμπλοκο μεταξύ των ιόντων Zn^{2+} και των οξυγονούχων ομάδων του γραφενικού πλέγματος. Επιπλέον, παρατηρείται και μία μετατόπιση σε

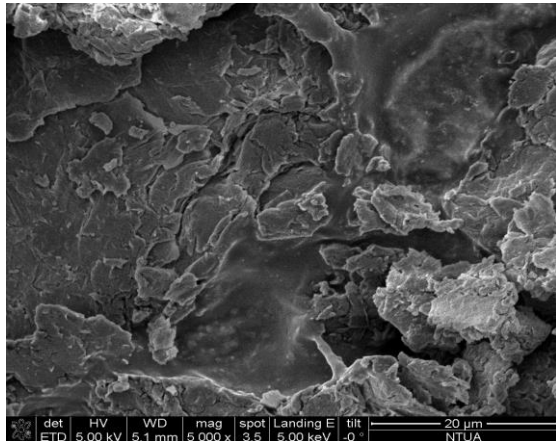
αρκετές από τις κορυφές του GO λόγω αυτής της συμπλοκοποίησης των μεταλλοκατιόντων με τις ομάδες οξυγόνου, κατά τη μέθοδο αυτοσυναρμολόγησης [56], [61].

5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM)

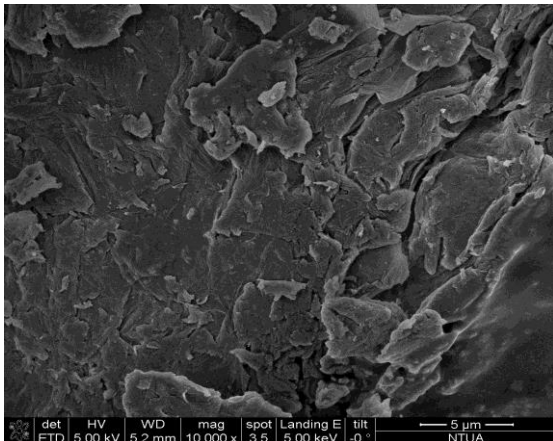
5.3.1 Απεικονίσεις Οξειδίου του Γραφενίου (GO)



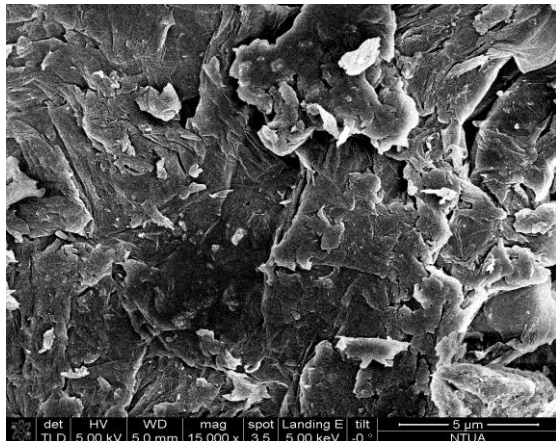
Εικόνα 1: GOM8



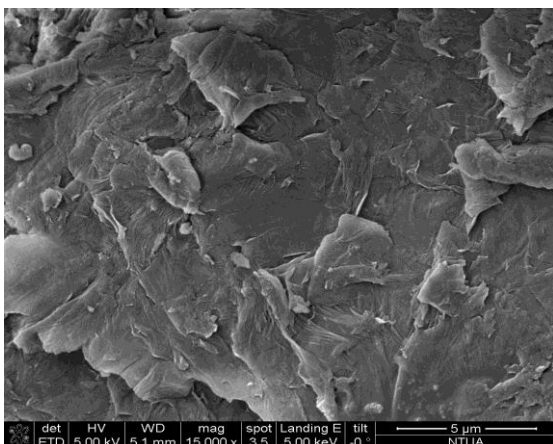
Εικόνα 2: GOM8



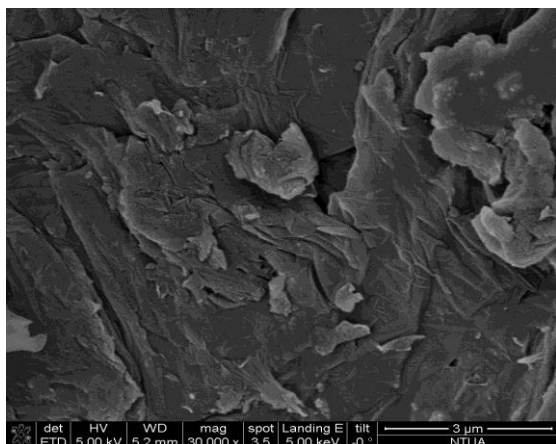
Εικόνα 3: GOM8



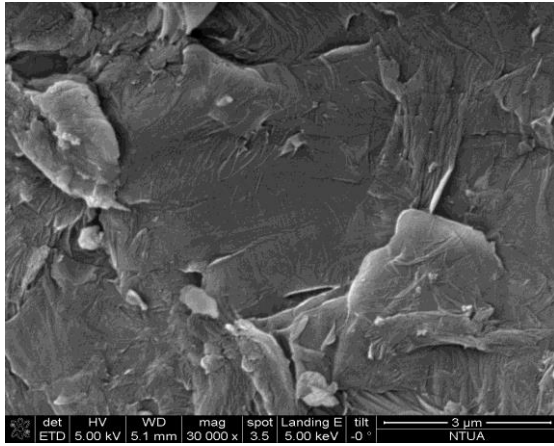
Εικόνα 4: GOM8



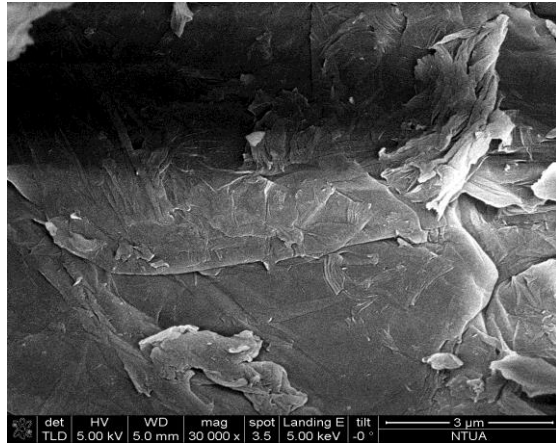
Εικόνα 5: GOM8



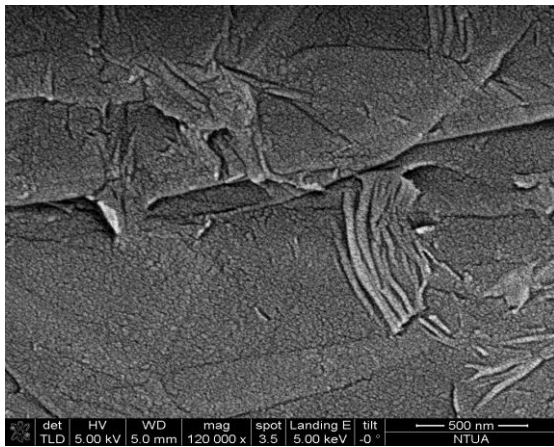
Εικόνα 6: GOM8



Εικόνα 7: GOM8



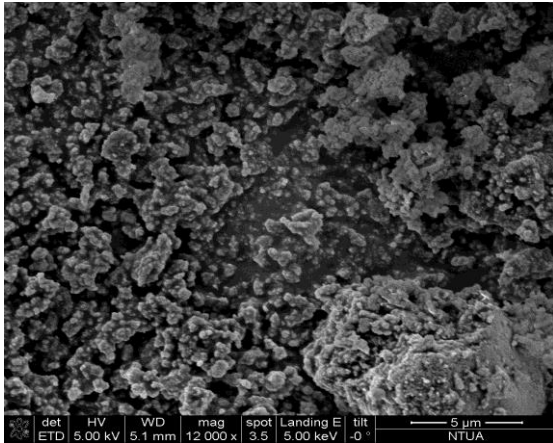
Εικόνα 8: GOM8



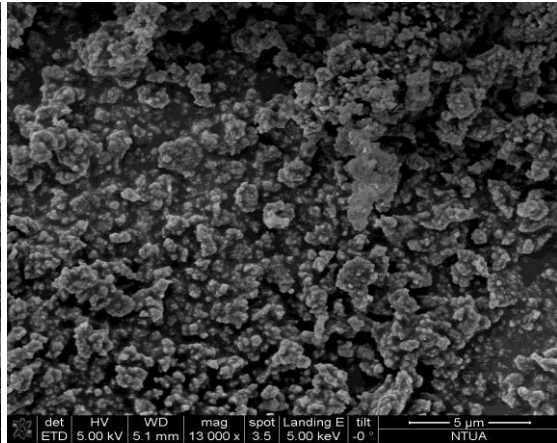
Εικόνα 9: GOM8

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων που συντέθηκαν. Οι εικόνες 1-9 είναι χαρακτηριστικές του GO που λαμβάνεται από την τροποποιημένη μέθοδο του Hummers. Το δείγμα GOM8, όπως αναφέρθηκε και στην ανάλυση της περίθλασης ακτίνων X του δείγματος, παρουσιάζει τη δομή στοίβαξης του γραφίτη, λόγω δεσμών van der Waals και δεσμών υδρογόνου, συνεπώς δεν έχουμε αμιγώς μονοστρωματικό αλλά ολιγοστρωματικό GO. Πράγματι, παρατηρούμε ότι το GO παρουσιάζει δομή φύλλου σε μορφή νιφάδων με σχετικά μεγάλο πάχος, λεία επιφάνεια και είναι εν' μέρη αποφλοιωμένο [24].

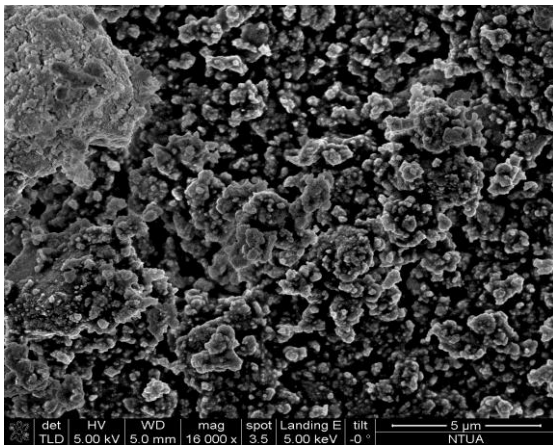
5.3.2 Απεικονίσεις νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnIn₂S₄



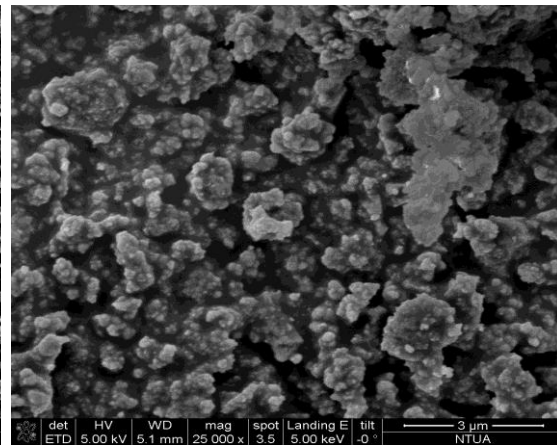
Εικόνα 10: GOM8-PSS3



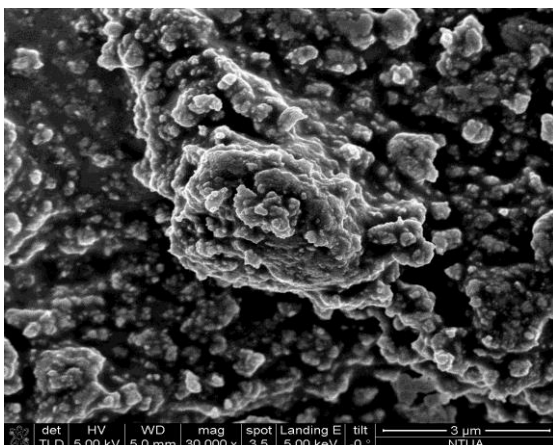
Εικόνα 11: GOM8-PSS3



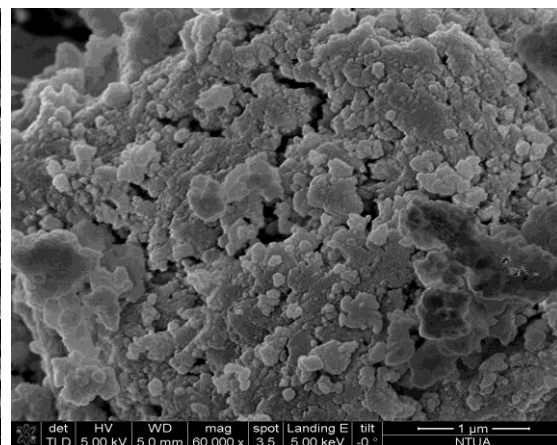
Εικόνα 12: GOM8-PSS3



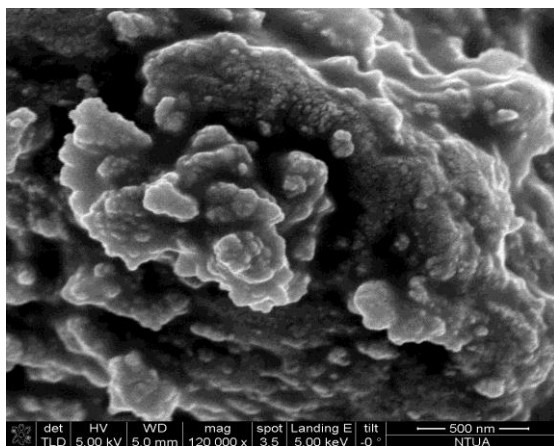
Εικόνα 13: GOM8-PSS3



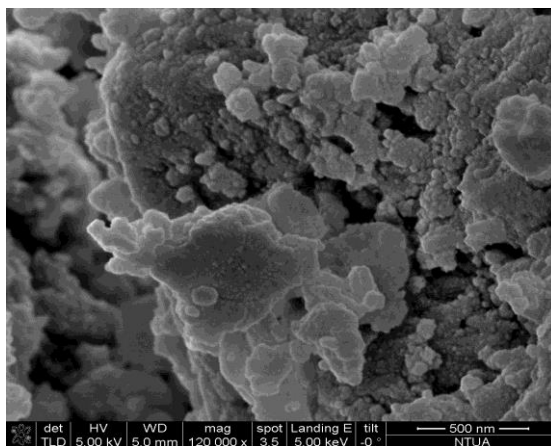
Εικόνα 14: GOM8-PSS3



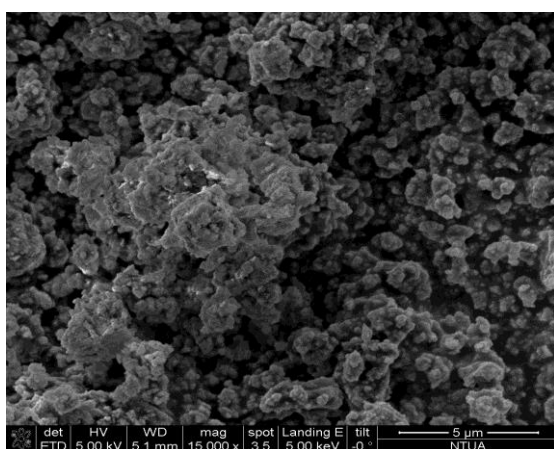
Εικόνα 15: GOM8-PSS3



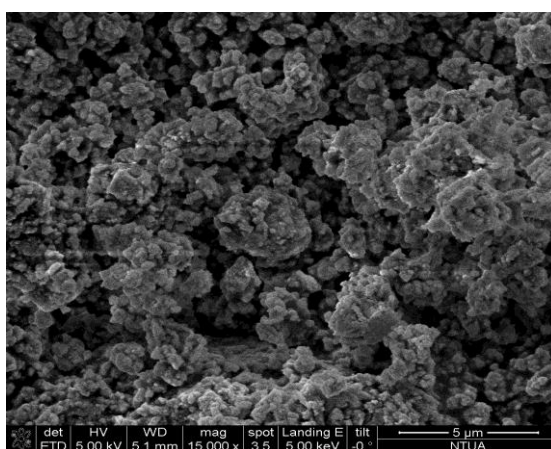
Εικόνα 16: GOM8-PSS3



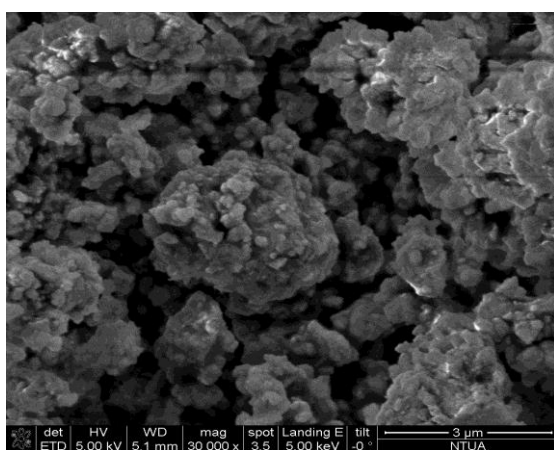
Εικόνα 17: GOM8-PSS3



Εικόνα 18: GOM8-PSS6



Εικόνα 19: GOM8-PSS8



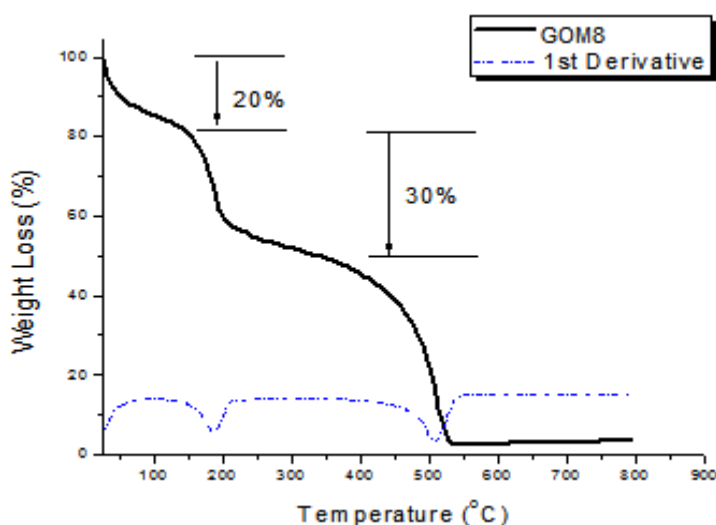
Εικόνα 20: GOM8-PSS6

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FE-SEM) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της μορφολογίας του υβριδικού υλικού. Από τις ληφθέντες εικόνες, όπως μπορεί να παρατηρηθεί, τα παραγόμενα υλικά αποτελούνται από συσσωματώματα ακανόνιστων νανο και μικροσωματιδίων του μικτού σουλφιδίου

των μετάλλων ινδίου, ψευδαργύρου, χωρίς να μπορεί να παρατηρηθεί με ευκολία η παρουσία των γραφενικών φύλλων. Αυτό ίσως να οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον, στην μεγάλη αναλογία του μικτού σουλφιδίου σε σχέση με την ποσότητα του οξειδίου του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε, κάτι που ίσως να οδηγεί σε μεγάλο βαθμό επικάλυψης του GO από το $ZnIn_2S_4$. Δεύτερον, στην ύπαρξη μεγάλου αριθμού οξυγονούχων ομάδων πάνω στα φύλλα του GO, κάτι που επιτείνει τη δημιουργία συσσωματωμάτων λόγω της συμπλοκοποίησης μεγαλύτερου αριθμού μεταλλοκατιόντων στην επιφάνεια του GO. Επιπλέον, η μη εμφάνιση των γραφενικών φύλλων στις εικόνες FE-SEM, πιθανόν να οφείλεται στη μη χρήση ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου κατά την συνθετική διεργασία κάτι που θα αύξανε την αποκόλληση των φύλλων λόγω απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων [56],[58],[61].

5.4 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA)

5.4.1 Διάγραμμα Οξειδίου του Γραφενίου (GO)



Προκειμένου να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα των φάσεων GO εκτελέστηκε ανάλυση με τη μέθοδο TGA. Όσον αφορά το δείγμα GOM8 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. Στο ανωτέρω διάγραμμα απεικονίζεται η θερμική ανάλυση για το δείγμα, ενώ στο κάτω μέρος αυτού παρατίθεται η πρώτη παράγωγος προκειμένου να εντοπιστούν με ευκρίνεια οι αλλαγές κλίσης της καμπύλης και οι συντελούμενες απώλειες μάζας.

Όσον αφορά το δείγμα GOM8, παρατηρείται απώλεια μάζας 20% έως τους 150°C οφειλόμενη στην απομάκρυνση τυχόν παραμένοντος 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, C=O και εποξειδικές ομάδες. Τέλος, μέχρι τους 540°C έχουμε σχεδόν ολική απώλεια μάζας, λόγω της θερμικής αποδόμησης της γραφενικής δομής λόγω οξείδωσης.

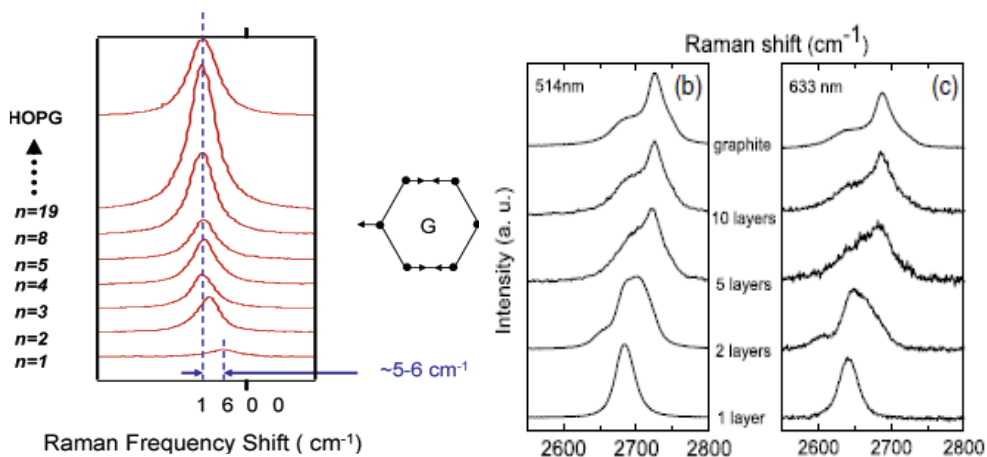
Πιστοποιείται λοιπόν η επιτυχής οξείδωση του γραφίτη και η δημιουργία των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου πάνω στα νανοφύλλα του GO με δεδομένη την απώλεια πολύ μικρότερης μάζας λόγω ομάδων οξυγόνου και λόγω νερού ή διαλύτη, όπως άλλωστε είχε διαπιστωθεί και από τα διαγράμματα FTIR.

5.5 Φασματοσκοπία Raman

Αρχικά αναφέρεται ότι, βιβλιογραφικά, στο γραφένιο η μετατόπιση ενέργειας των φωνονίων Stokes, που προκαλείται από την διέγερση λέιζερ, δημιουργεί τρεις διακριτές κορυφές στο φάσμα Raman: την κορυφή D (~1350 cm^{-1}), την κορυφή G (~ 1580 cm^{-1}) και την κορυφή 2D (~2680 cm^{-1}). Οι θέσεις των κορυφών D και 2D είναι διασποράς (εξαρτώνται από την ενέργεια διέγερσης της δέσμης laser). Οι θέσεις που αναφέρθηκαν είναι από διέγερση με laser με μήκος κύματος 532 nm. Η κορυφή G είναι μια πρωτεύουσα ενδοεπίπεδη δονητική λειτουργία (E_{2g}) και είναι ενδεικτική της sp^2 δομής των ατόμων άνθρακα, αφού οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών αυτών των ατόμων. Η κορυφή D οφείλεται στη λειτουργία «breathing mode» των αρωματικών δακτυλίων, αντιστοιχεί στη δονητική λειτουργία (A_{1g}) των φωνονίων των sp^3 ατόμων άνθρακα λόγω ελαττωμάτων και λόγω ορίων του πλέγματος και είναι ενδεικτική της ύπαρξης ελαττωμάτων στο εξαγωνικό γραφενικό δίκτυο. Η κορυφή 2D αντιστοιχεί σε υψηλής ενέργειας διαδικασία δεύτερης τάξης και παρατηρείται πάντα, ακόμη και αν είναι απύσχα η κορυφή D. Προκειμένου να εμφανιστεί η κορυφή D, πρέπει ένας φορέας φορτίου να διεγερθεί και να σκεδαστεί ανελαστικά από ένα φωνόνιο, ενώ μετά πρέπει να συμβεί μια δεύτερη ελαστική σκέδαση από ένα ελάττωμα ή κρυσταλλικό όριο για να οδηγήσει σε ανασυνδυασμό. Η δεύτερης τάξης κορυφή 2D, είναι πάντα επιτρεπτή, διότι η δεύτερη σκέδαση (είτε για το αρχικά σκεδασμένο ηλεκτρόνιο/οπτή ή το συμπληρωματικό ηλεκτρόνιο/οπτή) κατά τη διαδικασία είναι επίσης μια ανελαστική σκέδαση από ένα δεύτερο φωνόνιο.

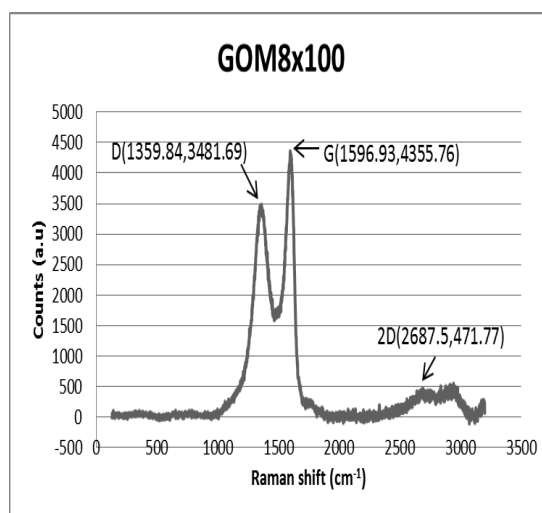
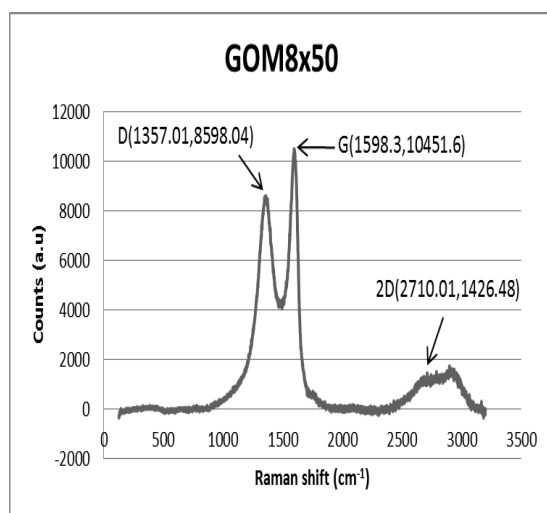
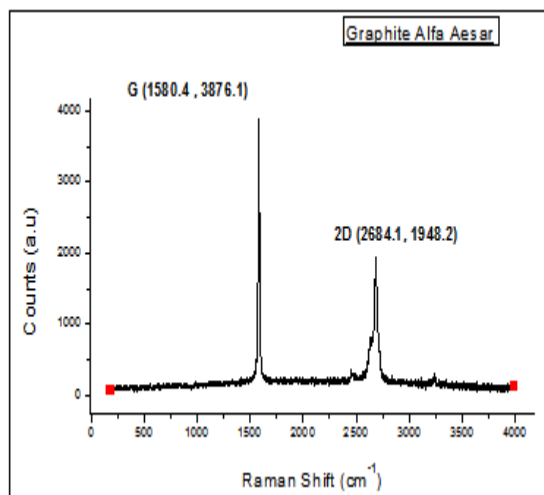
Συνεπώς η φασματοσκοπία Raman είναι μια ισχυρή τεχνική ανάλυσης προκειμένου να μελετηθούν οι μεταβολές της δομής τόσο κατά την οξείδωση του

γραφίτη όσο και κατά την ενσωμάτωση των NPs στο GO. Λόγω των προστιθέμενων δυνάμεων από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου με δομή στοίβαξης AB (γραφική), καθώς ο αριθμός των στρωμάτων μεταβάλλει το φάσμα σκέδασης Raman. Η κορυφή G υπόκειται σε μια μετατόπιση προς μικρότερες συχνότητες (blue shift) και σε αύξηση της έντασης με αύξηση του αριθμού των στρωμάτων (Σχήμα 5.5.1). Έτσι, για δομές στοίβαξης γραφενίου, ο αριθμός των στρωμάτων μπορεί να γίνει αντιληπτός από τον λόγο των εντάσεων των κορυφών, I_{2D}/I_G , καθώς και τη θέση και το σχήμα των κορυφών αυτών. Επίσης, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G (I_D/I_G) είναι ενδεικτικός του βαθμού αταξίας και της ύπαρξης ελαττωματικών sp^3 περιοχών στο γραφένιο. Τέλος, οι εντάσεις των κορυφών καθώς και η μεταβολή της θέσης τους στο φάσμα (blue/red shift) είναι ενδεικτικά στοιχεία της αλληλεπίδρασης με άλλο σύμπλοκο/φάση, όπως για παράδειγμα τα NPs και ως εκ τούτου, σε συνδυασμό με την εμφάνιση νέων κορυφών, μπορεί να πιστοποιηθεί για άλλη μια φορά η ενσωμάτωση των σωματιδίων στα νανοφύλλα GO [87], [88], [89].



Σχήμα 5.5.1: Απεικόνιση (αριστερά) της αύξησης της έντασης και της μετατόπισης σε χαμηλότερες συχνότητες της κορυφής G με την αύξηση των φύλλων n έως το γραφίτη (HOPG) [88] και της μεταβολής της κορυφής 2D με αύξηση των φύλλων έως το γραφίτη για δύο διαφορετικά μήκη κύματος ακτινοβολίας laser [87].

5.5.1 Διαγράμματα γραφίτη, Οξειδίου του Γραφενίου (GO)



Στα ανωτέρω διαγράμματα απεικονίζονται τα φάσματα Raman για τον πρόδρομο καθαρό γραφίτη και για το δείγμα GOM8, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υβριδικού υλικού. 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 sp³ περιοχών, κάνει την εμφάνισή της στο δείγμα GO, λόγω ατελειών που προκλήθηκαν κατά την οξειδωση του γραφίτη, τόσο εντός του εξαγωνικού δικτύου όσο και στα άκρα.

Η κορυφή G, ενδεικτική του sp² συζευγμένου δικτύου του GO, εμφανίζεται σε υψηλότερες συχνότητες και με υψηλότερη ένταση από το γραφίτη, ενδεικτικό της ύπαρξης λίγων στρωμάτων στο δείγμα (Σχήμα 5.5.1).

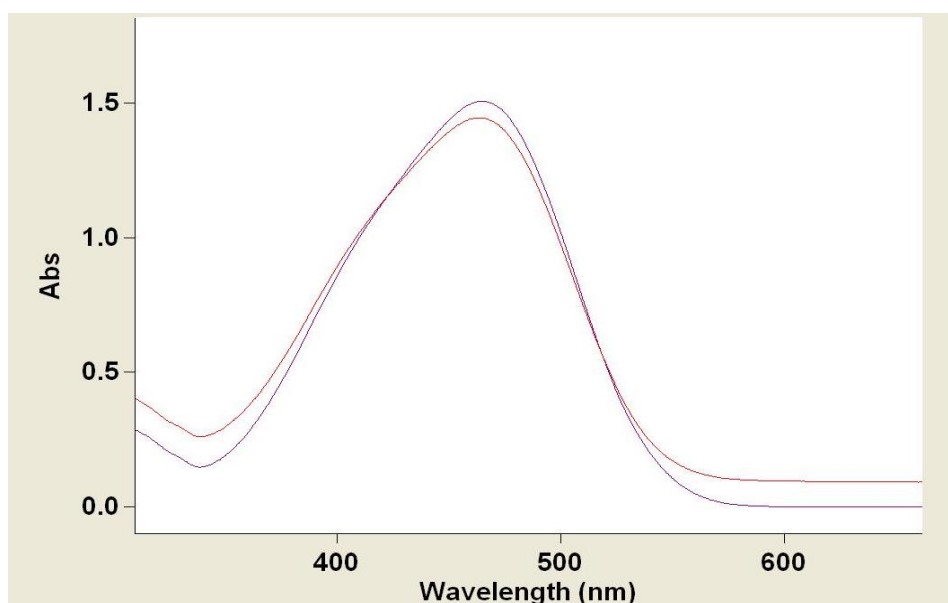
Η κορυφή 2D, παρατηρούμε ότι εμφανίζεται σε υψηλότερες συχνότητες από το γραφίτη και είναι πολύ ευρεία εκτεινόμενη σε μεγάλο αριθμό συχνοτήτων,

υποδηλώνοντας για άλλη μια φορά ότι το δείγμα είναι ολιγοστρωματικό. Όταν η κορυφή είναι αρκετά μεγαλύτερης έντασης και μικρότερου εύρους πλησιάζοντας αρκετά στην αντίστοιχη του καθαρού γραφενίου, το δείγμα πιθανότατα αποτελεί διστρωματικό ή τριστρωματικό GO (Σχήμα 5.5.1).

Τέλος, ο λόγος I_D/I_G για το δείγμα GOM8 έχει την τιμή 0,8. Ο λόγος αυτός είναι ενδεικτικός της ύπαρξης διαταραχών στο sp^2 δίκτυο και ελαττωματικών sp^3 περιοχών [11].

5.6 Φασματοφωτομετρία UV-Vis

5.6.1 Φάσματα UV-Vis



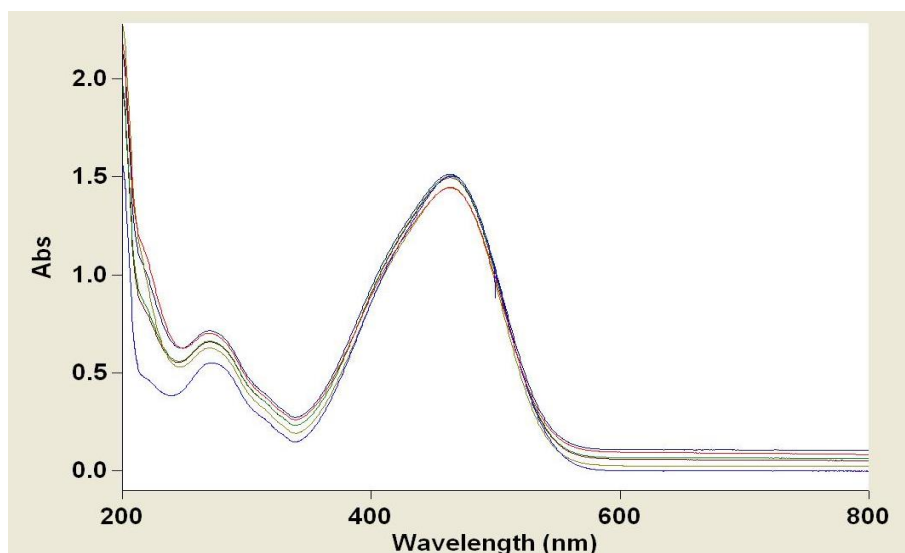
Εικόνα 5.6.1: Φάσματα UV-vis MO σε χρόνο 0 (μωβ γραμμή) και σε χρόνο 1 ώρα χωρίς οπτικό φίλτρο (κόκκινη γραμμή)

Παρατηρείται στην Εικόνα 5.6.1 ότι αρχικά η απορρόφηση για $\lambda=462,8\text{nm}$ σε χρόνο 0 λεπτών ήταν 1,514 (MO χωρίς φωτοκαταλύτη) και στη συνέχεια μετά από 1 ώρα χωρίς οπτικό φίλτρο, με φωτοκαταλύτη, μειώθηκε σε 1,445 και 0,703, αντίστοιχα. Η μείωση της απορρόφησης συνεπάγεται με μείωση της συγκέντρωσης της ηλιανθίνης που υπήρχε στο διάλυμα, άρα η φωτοκαταλυτική δράση του GO/ZnIn₂S₄ ήταν αρκετά μικρή.

Δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μείωση της απορρόφησης και αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η σχετικά μεγάλη αναλογία μάζας του GO στο ZnIn₂S₄-GO αυξάνει την αδιαφάνεια και την 'ασπίδα φωτός', μειώνοντας την αποτελεσματικότητα

της διέλευσης του φωτός μέσα από το βάθος του διαλύματος της αντίδρασης, οδηγώντας έτσι σε μειωμένη φωτοδραστικότητα του ημιαγωγού φωτοκαταλύτη. Αυτό, επίσης, ονομάζεται ως «φαινόμενο ασπίδας» (shielding effect) και έχει παρατηρηθεί ευρέως στα φωτοκαταλυτικά υβριδικά GO-ημιαγωγών.

Σύμφωνα με άλλες μελέτες εάν η ποσότητα του GO στο νανοϋβριδικό υλικό ήταν μικρότερη θα παρατηρούσαμε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην συνεργιστική δράση των εξής πλεονεκτημάτων: στενό ενεργειακό χάσμα, θετικό δυναμικό ζώνης σθένους και εξαιρετική ιδιότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων που αποδίδεται στο σχηματισμό των δεσμών Zn-O-C, καθώς και στο μεγάλο εμβαδόν επιφανείας. Η σχετικά μεγάλη έκταση επιφανείας του νανοϋλικού μπορεί να παρέχει τόσο υψηλή ικανότητα προσρόφησης όσο και υψηλό αριθμό ενεργών θέσεων. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταφερθούν γρήγορα από τη ζώνη αγωγιμότητας του $ZnIn_2S_4$ στο RGO μέσω των δεσμών Zn-O-C, κάτι το οποίο θα μπορούσε στη συνέχεια να καταστείλει τον ανασυνδυασμό φορτίου και να οδηγήσει στην αύξηση του αριθμού των οπών που συμμετέχουν στην φωτοκαταλυτική αντίδραση. Επίσης, η αποτελεσματική μεταφορά των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων είναι ευεργετική για την πρόληψη της αναγωγής των In^{3+} και Zn^{2+} από τα ηλεκτρόνια και αυτό αυξάνει την σταθερότητα του $ZnIn_2S_4$ στο υβριδικό φωτοκαταλύτη. Επιπλέον, η εξαιρετική κινητικότητα των ηλεκτρονίων του γραφενικού φύλλου αυξάνει το ρυθμό μεταφοράς φορτίου και στη συνέχεια επιτυγχάνει βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου [56].



Εικόνα 5.6.2: Συνολικά φάσματα UV-vis MO

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάσει τα όσα έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες, οι οποίες περιγράφουν την πειραματική διαδικασία παραγωγής νανοϋβριδικών υλικών από οξειδίο του γραφενίου και $ZnIn_2S_4$ και την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, προκύπτουν τα κάτωθι συμπεράσματα:

➤ Το οξειδίο του γραφενίου που παράγεται με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers είναι ολιγοστρωματικό και όχι μονού στρώματος, όπως αποδεικνύουν τα φάσματα Raman και η απεικόνιση από το FESEM. Οι κορυφές περίθλασης αποδεικνύουν χαλαρή στοίβαξη με μεγαλύτερες ενδοεπίπεδες αποστάσεις σε σχέση με το γραφίτη, λόγω των ομάδων οξυγόνου και των ελαττωμάτων που προκαλούνται από την οξειδωση. Η χημική του δομή είναι σε συμφωνία με τα προτεινόμενα μοντέλα, αφού από τα φάσματα απορρόφησης IR ανιχνεύθηκαν χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου, όπως καρβοξύλια, υδροξύλια και αιθεροομάδες.

➤ Η δομή του GO χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη του sp^2 δικτύου ατόμων άνθρακα και ελαττωματικών sp^3 περιοχών, αποτέλεσμα της έντονης οξειδωτικής διαδικασίας, όπως διαπιστώθηκε από την εμφάνιση της D κορυφής στα διαγράμματα Raman αλλά και της φασματοσκοπίας FTIR.

➤ Κατά την ανάλυση με τη μέθοδο TGA πιστοποιείται η επιτυχής οξειδωση του γραφίτη και η δημιουργία των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου πάνω στα νανοφύλλα του GO, όπως άλλωστε είχε διαπιστωθεί και από τα διαγράμματα FTIR.

➤ Η μέθοδος της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης, που περιλαμβάνει την ενεργοποίηση του GO με επιφανειοδραστικές ουσίες και τον *in situ* σχηματισμό των νανοσωματιδίων $ZnIn_2S_4$ στην επιφάνεια αυτού μέσω διαλυτοθερμικής (solvothermal) μεθόδου, είχε επιτυχή αποτελέσματα. Η ενσωμάτωση των NPs πιστοποιήθηκε από όλες τις μεθόδους ανάλυσης για όλα τα δείγματα.

➤ Η μέθοδος παρασκευής του τελικού νανοϋβριδικού υλικού έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μερική χημική αναγωγή της φάσης GO σε RGO, υπό την επίδραση των αναγωγικών μέσων EG και NaAc. Αυτό καθίσταται σαφές από τη μείωση της έντασης των κορυφών στα φάσματα FTIR των ομάδων οξυγόνου και αύξηση της έντασης των απορροφήσεων του sp^2 δικτύου. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι εμφανίζεται μία νέα κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση δεσμών του Zn-O-C με ταυτόχρονη μείωση της έντασης της αντίστοιχης κορυφής των δονήσεων του δεσμού C-OH. Επιπλέον, παρατηρείται και μία μετατόπιση σε αρκετές από τις κορυφές του

GO λόγω της συμπλοκοποίησης των μεταλλοκατιόντων με τις ομάδες οξυγόνου, κατά τη μέθοδο της αυτο-συναρμολόγησης.

➤ Είναι αξιοσημείωτο ότι δεν παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης στα ακτινοδιαγράμματα του νανοϋβριδικού υλικού που να αντιστοιχούν στο GO, υποδεικνύοντας ότι η αποφλοίωση του GO συνεχίζει περαιτέρω κατά τη διάρκεια της διαλυτοθερμικής κατεργασίας, κάτι το οποίο πιστοποιείται με την εξαφάνιση της κορυφής σε γωνία 2θ γύρω στις 11° και κατά συνέπεια η σύνθεση του $ZnIn_2S_4$ με το GO μπορεί να αποτρέψει αποτελεσματικά την επαναστοίβαξη των στρωμάτων γραφενίου.

➤ Από τις εικόνες που ελήφθησαν μέσω FESEM παρατηρείται για το δείγμα του GO ότι παρουσιάζει δομή φύλλου σε μορφή νιφάδων με σχετικά μεγάλο πάχος, λεία επιφάνεια και είναι εν' μέρη αποφλοιωμένο. Για τα παραγόμενα υβριδικά υλικά παρατηρείται ότι αποτελούνται από συσσωματώματα ακανόνιστων νανο και μικροσωματιδίων του μικτού σουλφιδίου των μετάλλων ινδίου-ψευδαργύρου, χωρίς να μπορεί να παρατηρηθεί με ευκολία η παρουσία των γραφενικών φύλλων.

➤ Με βάση τα φάσματα UV-Vis παρατηρείται ότι τα τελικά νανοϋβριδικά υλικά $GO/ZnIn_2S_4$ παρουσίασαν μικρή φωτοκαταλυτική δράση κατά την αποδόμηση της ηλιανθίνης. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η σχετικά μεγάλη αναλογία μάζας του GO στο $ZnIn_2S_4$ -GO αυξάνει την αδιαφάνεια και την 'ασπίδα φωτός', μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της διέλευσης του φωτός μέσα από το βάθος του διαλύματος της αντίδρασης, οδηγώντας έτσι σε μειωμένη φωτοδραστικότητα του ημιαγωγού φωτοκαταλύτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phaedon Avouris, 'Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications', Springer, **2001**
- 2) Brian McEnaney, 'Carbon Materials for Advanced Technologies', **1999**, 1-33
- 3) D.D.L Chung , 'Review Graphite', Journal of Materials Science, **2002**, 37, 1475–1489
- 4) K. Κορδάτος, 'Άλλοτροπικές μορφές άνθρακα', **2006**, ΕΜΠ
- 5) Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., Nature, **1985**, 318, 162
- 6) M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, 'Carbon Materials for Advanced Technologies', **1999**, 35-94
- 7) Ray H. B., Anvar A. Z., Walt A. de Heer, 'Carbon Nanotubes-the Route toward Applications', Science, **2002**, 297, 787-792
- 8) Iijima S., 'Helical microtubules of graphitic carbon', Nature, **1991**, 354, 56-58
- 9) A. K. Geim, K. S. Novoselov, 'The rise of graphene', Nature Materials, **2007**, 6, 183-191
- 10) H.-S. Philip Wong, Deji Akinwande, 'Carbon Nanotube and Graphene Device Physics', **2011**
- 11) Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, Rodney S. Ruoff, Advanced Materials, **2010**, 22, 3906–3924
- 12) Novoselov, K. S. et al., 'Two-dimensional atomic crystals', Proc. Nat. Acad. Sci., **2005**, 102, 10451–10453
- 13) A. K. Geim, P. Kim, Scientific American, **2008**, 298, 90
- 14) Ph.Avouris, Ch. Dimitrakopoulos, 'Graphene: synthesis and applications', Materials Today, **2012**, 15, 86–97
- 15) U. Kosidlo, M.A. Ruiz de Larramendi, F. Tonner, H.J. Park, C. Glanz, V. Skakalova, S. Roth, I. Kolaric, 'Production methods of graphene and resulting material properties', Fraunhofer Institut, **2009**
- 16) Sungjin Park and Rodney S. Ruoff, 'Chemical methods for the production of graphenes', Nature Nanotechnology, **2009**, 4, 217-224
- 17) Brodie, B.C., 'Sur le poids atomique du graphite', Ann. Chim. Phys., **1860**, 59, 466
- 18) Staudenmaier L., 'Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure', Ber. Deut. Chem. Ges., **1898**, 31, 148

- 19) Hummers, W. S. & Offeman, R. E., 'Preparation of graphitic oxide', *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339
- 20) S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. Jin An, X. Li, A. Velamakanni and R. S. Ruoff, 'Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents', *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 1593-1597
- 21) Liu, N. et al., *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 1518–1525
- 22) Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., *Nature*, **2009**, *458*, 872–877
- 23) D. B. Shinde, J. Debgupta, A. Kushwaha, M. Aslam and V. K. Pillai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4168–4171
- 24) Lunhong Ai, Chunying Zhang, Zhonglan Chen, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, *192*, 1515–1524
- 25) Juan Guo, Ruiyu Wang, Weng Weei Tjiu, Jisheng Pan, Tianxi Liu, *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, *225–226*, 63–73
- 26) P.R. Wallace, 'The Band Theory of Graphite', *Phys. Rev.*, **1947**, *71*, 622
- 27) K. S. Novoselov, Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, **2011**
- 28) A. K. Geim, 'Graphene: Status and Prospects', *Science*, **2009**, *324*, 1530-1534
- 29) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science*, **2008**, *320*, 1308
- 30) Michael S. Fuhrer, Chun Ning Lau and Allan H. MacDonald, 'Graphene: Materially Better Carbon', *MRS Bulletin*, **2010**, *35*, 289-295
- 31) I.W. Frank, D.M Tanenbaum, A.M Van der Zande, P.L McEuen, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2007**, *25*, 2558
- 32) C. Wei, X. Kysar, J. W and Hone, J., *Science*, **2008**, *321*, 385-388
- 33) Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, 'The reduction of graphene oxide', *Carbon*, **2012**, *50*, 3210–3228
- 34) Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 228-240
- 35) M. Trömel, M. Russ, *Angewandte Chemie*, **1987**, *26*, 1007–1009
- 36) T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dekany, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2740-2749
- 37) Daniel R. Dreyer, Hong-Peng Ji, Alexander D. Todd, Jianxin Geng and Christopher W. Bielawski, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 7292-7295
- 38) Y.Li et al, *Applied Surface Science*, **2011**, *257*, 6059-6062
- 39) Y.Zhang et al, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, *421*, 85-92
- 40) D.A Dikin, S. Stankovich, E.J Zimney, R.D Piner, G.H.B Dommett, G.Evmenenko, S.T Nguyen, R.S Ruoff, *Nature*, **2007**, *448*, 457-460

- 41) A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 22328–22338
- 42) S.H Kang, T.H Fang, Z.H Hong, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2013**, *74*, 1783–1793
- 43) S.H Kang, T.H Fang, Z.H Hong, C.H. Chuang, 'Mechanical properties of free-standing graphene oxide', *Diamond & Related Materials*, **2013**, *38*, 73–78
- 44) T. Kuila et al., 'Chemical functionalization of graphene and its applications', *Progress in Materials Science*, **2012**, *57*, 1061–1105
- 45) X. Huang, X. Qi, F. Boey and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 666-686
- 46) V. Singh et al., 'Graphene based materials: Past, present and future', **2011**, *56*, 1178–1271
- 47) S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici and K. Mullen, *Angew. Chem., Int.Ed.*, **2010**, *49*, 8408–8411
- 48) R. Muszynski, B. Seger and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 5263–5266
- 49) A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong and Y. Liu, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 103–106
- 50) Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S., *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 3498
- 51) Masoud S.N, Mehdi R., Mohammad S., 'Synthesis and Characterization of ZnIn₂S₄ Nanoparticles by a Facile Microwave Approach', *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, *23*, 452-457
- 52) Μαρία Ε. Καλυβά, 'Πειραματική μελέτη των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων φωτοευαίσθητων χαλκογονούχων ενώσεων', Διδακτορική διατριβή, **2008**, Πανεπιστήμιο Πατρών
- 53) Αμπατζόγλου Γιάννης, Αναλογικά ηλεκτρονικά, Κεφάλαιο 2^ο: Ημιαγωγοί, http://users.sch.gr/jabatzo/files/yliko/pdf%20b%20lykeiou/analogika_ilektronika_kef2.pdf
- 54) Κουνάβης Παναγιώτης, 'Φαινόμενα Μεταφοράς Άμορφων Ημιαγωγών', Διδακτορική διατριβή, **1991**, Πανεπιστήμιο Πατρών
- 55) Xuefeng Bai & Jinshu Li, 'Photocatalytic hydrogen generation over porous ZnIn₂S₄ microspheres synthesized via a CPBr-assisted hydrothermal method', *Materials Research Bulletin*, **2011**, *46*, 1028–1034
- 56) Jiangyao C., Haimin Z., Porun L., YiBing L., Xiaolu L., Guiying Li, Po Keung W., Taicheng A., Huijun Z., 'Cross-linked ZnIn₂S₄/rGO composite photocatalyst for sunlight-driven photocatalytic degradation of 4-nitrophenol', *Applied Catalysis B Env.*, **2015**, *168–169*, 266–273
- 57) Lin Y., Jinlong F., Zhen X., Rusheng Y., and Zhaohui L., 'Facile One-Pot Solvothermal Method to Synthesize Sheet-on-Sheet Reduced Graphene Oxide

- (RGO)/ZnIn₂S₄ Nanocomposites with Superior Photocatalytic Performance', ACS Appl. Mater. Interfaces, **2014**, 6, 3483-3490
- 58)** Kong-Wei C., Chao-Ming H., Ya-Chien Y., Chun-Ting L., Chao-Kai S., Wang-Lin L., 'Photoelectrochemical performance of Cu-doped ZnIn₂S₄ electrodes created using chemical bath deposition', Solar Energy Materials & Solar Cells, **2011**, 95, 1940–1948
- 59)** Shengjie P., Linlin L., Yongzhi W., Lin J., LingLing T., Madhavi S., Seeram R., Qingyu Y. and Subodh G. M., 'Size- and shape-controlled synthesis of ZnIn₂S₄ nanocrystals with high photocatalytic performance', CrystEngComm, **2013**, 15, 1922–1930
- 60)** Eun-Young C., Tae Hee H., Jihyun H., Ji Eun K., Sun Hwa L., Hyun Wook K. and Sang Ouk K., 'Noncovalent functionalization of graphene with end functional polymers', Journal Material Chemistry, **2010**, 20, 1907-1912
- 61)** Lan Y., Min-Quan Y. and Yi-Jun X., 'A low-temperature and one-step method for fabricating ZnIn₂S₄–GR nanocomposites with enhanced visible light photoactivity', J. Mater. Chem. A, **2014**, 2, 14401-14412
- 62)** Yongjuan C., Hao G., Liang W., Zhaohui L., Rusheng Y., Ping L., Xianzhi F., 'Reduction Degree of Reduced Graphene Oxide (RGO) Dependence of Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance over RGO/ZnIn₂S₄ Nanocomposites', Catal. Sci. Technol., **2013**, 3, 1712-1717
- 63)** Guilin Shao, Yonggen Lu, Fangfang Wu, Changling Yang, Fanlong Zeng, Qilin Wu, J. Mater. Sci., **2012**, 47, 4400–4409
- 64)** Juan Z., Guohui T., Yajie C., Xiangying M., Yunhan S., Xinrui C., Kai Pana and Honggang F., 'In situ controlled growth of ZnIn₂S₄ nanosheets on reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic hydrogen production performance', Chem. Commun, **2013**, 49, 2237-2239
- 65)** Minas M. Stylianakis, George D. Spyropoulos, Emmanuel Stratakis, Emmanuel Kymakis, Carbon, **2012**, 50, 5554–5561
- 66)** Chengbin L., Deshui M., Yue L., Longlu W., Yutang L., Shenglian L., 'Hierarchical architectures of ZnS–In₂S₃ solid solution onto TiO₂ nanofibers with high visible-light photocatalytic activity', Journal of Alloys and Compounds, **2015**, 624, 44–52
- 67)** Yong L., Wei J., Song L., Fengsheng L., 'Electrostatic self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles on carbon nanotubes', Applied Surface Science, **2009**, 255, 7999–8002
- 68)** <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B9%CE%B1%CE%BD%CE%B8%CE%AF%CE%BD%CE%B7>

- 69) Chonghai D., Xiaobo T., 'Facile microwave-assisted aqueous synthesis of CdS nanocrystals with their photocatalytic activities under visible lighting', *Materials Research Bulletin*, **2013**, *48*, 4344-4350
- 70) Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών – ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, **2009**
- 71) <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro>
- 72) www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4
- 73) <http://www.vcbio.science.ru.nl>
- 74) www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_13_14
- 75) http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis
- 76) Μαρία Αντωνίου, 'UV/Vis και FTIR μελέτη της αιμοσφαιρίνης και της υπεροξειδάσης της λιγνίνης', Πτυχιακή εργασία, **2013**, Λεμεσός
- 77) Yunjin Yao, Shiding Miao, Shizhen Liu, Li Ping Ma, Hongqi Sun, Shaobin Wang, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, *184*, 326–332
- 78) Yixuan Zhang, Yuxiao Cheng, Ningning Chen, Yuyan Zhou, Bingyu Li, Wei Gu, Xinhao Shi, Yuezhong Xian, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, *421*, 85–92
- 79) Shan Yan, Ting-Ting Qi, De-Wen Chen, Zhao Li, Xiu-Juan Li, Si-Yi Pan, *Journal of Chromatography A*, **2014**, *1347*, 30–38
- 80) Shenmin Zhu, Jingjing Guo, Junping Dong, Zhaowen Cui, Tao Lu, Chenglin Zhu, Di Zhang, Jun Ma, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, *20*, 872–880
- 81) Hongmei Sun, Linyuan Cao, Lehui Lu, 'Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants', *Nano Res.*, **2011**, *4*, 550-562
- 82) Shaohua S., Liang Z., Liejin G., 'Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB)-assisted hydrothermal synthesis of ZnIn₂S₄ as an efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 4501–4510
- 83) Julia G., Jack B., Yu-Chien L. and Yan Cao, 'Scalable Production of Reduced Graphene Oxide (rGO) from Graphite Oxide (GO)', **2014**, 39-42
- 84) Shuge P., Xinjie F., Shuang L., Jun Z., 'Green synthesis and characterization of graphite oxide by orthogonal experiment', *J. Chil. Chem. Soc*, **2013**, *58*, 2213-2217
- 85) Linhui Y., Hong R., Yi Z. and Danzhen L., 'A facile solvothermal method to produce ZnS quantum dots-decorated graphene nanosheets with superior photoactivity', *Nanotechnology*, **2013**, *24*, 375601 (11pp)

- 86)** Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology, Prof. Theophanides Theophile, Chapter 21, Perla E. Garcia Casillas, Claudia A. Rodriguez Gonzalez and Carlos A. Martinez Perez, **2012**
- 87)** Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K., Phys. Rev. Lett., **2006**, 97, 187401
- 88)** Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P. C., Nano. Lett., **2006**, 6, 2667-2673
- 89)** [Raman spectroscopy of graphene and related materials](#), Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao and Yong P. Chen, physics.purdue.edu