

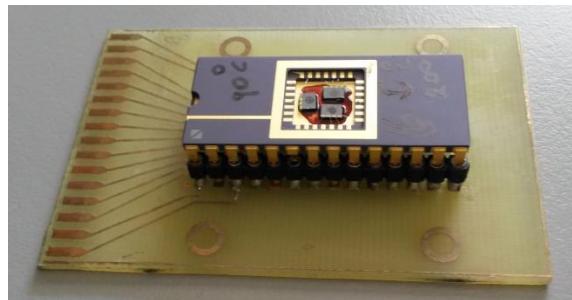


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Ηλεκτρονικοί Αισθητήρες Γραφενίου



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΨΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ

Επιβλέπων: Δρ. Σταύρος Χατζανδρούλης

ΑΘΗΝΑ, 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Ηλεκτρονικοί Αισθητήρες Γραφενίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΨΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ

Επιβλέπων: Δρ. Σταύρος Χατζανδρούλης

Τριμελής εξεταστική επιτροπή,

- 1) Τσουκαλάς Δημήτριος, Καθηγητής
- 2) Ζεργιώτη Ιωάννα, Αναπληρωτής Καθηγήτρια
- 3) Χατζανδρούλης Σταύρος, Ερευνητής

ΑΘΗΝΑ, 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην επιτυχή εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο πλαίσιο του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών 'Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις'. Το ερευνητικό κομμάτι διεξήχθη στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) 'Δημόκριτος'.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον κ. Σταύρο Χατζανδρούλη, για την επίβλεψη αυτής της διπλωματικής εργασίας, για το ενδιαφέρον, την καθοδήγηση και τις στοχευμένες παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια εκπόνησής της. Θα ήθελα εξίσου να ευχαριστήσω την κ. Ευαγγελία Τέγου, για την εξαιρετική συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλο αυτό το διάστημα.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ τα άτομα που ήταν κοντά μου όλη αυτή την περίοδο, για τη στήριξη και τη βοήθεια που μου παρείχαν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την κατανόηση και την ενθάρρυνση που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή τη μελέτη, εξετάζεται σταδιακά, η θερμική επεξεργασία υμενίων με επίστρωση οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide - GO) στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ειδικότερα, ερευνήθηκε σε βάθος ο ρόλος της θερμοκρασίας και της διάρκειας θέρμανσης σε σχέση με την συνεχή εξέλιξη των αρχικών χαρακτηριστικών ομάδων που συνδέονται στο πλέγμα του GO. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υπεριώδους-ορατής (UV-Vis) και υπέρυθρης (FT-IR) με μετασχηματισμό Fourier φασματοσκοπίας απορρόφησης. Τα φάσματα απεικονίζουν τις ταυτόχρονες αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης που προκαλούνται με τη θέρμανση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η εξάλειψη των χαρακτηριστικών ομάδων του υδροξυλίου και του έποξυ, προκαλεί την ταυτόχρονη αποκατάσταση του sp^2 δικτύου του γραφενίου, ενώ η παρουσία του οξυγόνου προκαλεί το σχηματισμό των πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης που περιέχουν καρβονύλια και ομάδες αιθέρα.

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις, μετά από κάθε βήμα θέρμανσης, αποκαλύπτουν ότι αν και οι χαρακτηριστικές οξυγονούχες ομάδες παραμένουν στο πλέγμα του γραφενίου, ενισχύεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα (έως ~ 180 S/m). Ταυτόχρονα, το ποσοστό των sp^2 υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα αυξάνεται (πάνω από 80%), όπως υπολογίζεται από τις κορυφές απορρόφησης της FT-IR φασματοσκοπίας.

Για να εξηγηθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητα της θερμικής επεξεργασίας σε σχέση με την αφαίρεση των ομάδων υδροξυλίου και την ανάκτηση του δικτύου sp^2 , μετρήθηκε η γωνία επαφής των υμενίων RGO. Τα υμένια που ήταν επιστρωμένα με GO σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκαν να είναι υδρόφιλα, κυρίως λόγω της παρουσίας των χαρακτηριστικών ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια των φύλλων του GO. Επιπλέον, όλα τα υμένια με GO στα οποία έγινε θερμική επεξεργασία ήταν υδρόφιλα, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια θέρμανσης.

Τα υμένια GO εξετάστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης F.E.S.E.M. (Field Emission Scanning Electron Microscopy) για τη συλλογή περισσότερων πληροφοριών σχετικά με την επιφάνεια του, η οποία γινόταν ομαλότερη με την αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης.

Τέλος, GO σταγόνες τοποθετήθηκαν σε ηλεκτρόδια χρυσού (Au). Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε διάταξη αισθητήρα, προκειμένου να μετρηθεί η απόκρισή του σε υδρατμούς με διάφορες συγκεντρώσεις (ppm). Η ιδανική θερμοκρασία θέρμανσης, που προέκυψε από τα αποτελέσματά μας, είναι η θερμοκρασία των 150 °C.

ABSTRACT

In this study, step by step thermal treatment of graphene oxide (GO) films in ambient air is examined. In particular, the role of mild to moderate heating temperatures and the heating duration, to the consecutive evolution of the original functional groups anchored to the skeleton of GO, is closely investigated by ultra violet–visible (UV-Vis) and Fourier transform infra red (FT-IR) absorption spectroscopy. The spectra depict that heating under ambient atmosphere triggers concomitant reduction and oxidation reactions. The elimination of hydroxyl and epoxy functional groups causes the simultaneous restoration of the graphene sp^2 network, while the presence of oxygen gives rise to the formation of primary and secondary oxidation products containing carbonyl and ether groups.

Electrical measurements after each heating step reveal that although oxygen containing functionalities remain in the graphene lattice, the electrical conductivity enhances (up to ~ 180 S/m). At the same time, the percentage of sp^2 hybridized carbon atoms, estimated by FT-IR absorbance peaks, increases up to 80%.

To further illustrate the efficacy of the thermal treatment in terms of the hydroxyl group removal and the sp^2 network restoration, we measured the contact angle of the rGO films. The pristine GO film was found to be hydrophilic, mostly due to the presence of the hydroxyl functional groups on the surface of GO sheets. In addition, all rGO films were hydrophilic, independently of the temperature and the duration of the heating.

The GO films were examined with FESEM to collect more information about its surface, which became smoother as the heating temperature was increasing.

Finally, GO drops were placed on Au electrodes. The pad was heated in various temperatures and was consequently placed on a sensor device in order to measure its response for target gas (H_2O vapor) in different contents (ppm). The ideal heating temperature for the specific gas sensing, that emerged from our results, appeared to be 150 °C.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Γενικά για το γραφένιο και τα παράγωγά του

- 1.1 Βασικά Χαρακτηριστικά και Δομή του Άνθρακα
- 1.2 Η Δομή του Γραφίτη
- 1.3 Μια εισαγωγή στο γραφένιο
- 1.4 Ιδιότητες γραφενίου
 - 1.4.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου
 - 1.4.2 Θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου
 - 1.4.3 Μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου
 - 1.4.4 Οπτικές ιδιότητες του γραφενίου
- 1.5 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου
 - 1.5.1 Χημική αποφλοίωση γραφίτη
 - 1.5.2 Χημική εναπόθεση ατμού υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα
 - 1.5.3 Μικρομηχανική αποφλοίωση
 - 1.5.4 Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες
 - 1.5.5 Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών
 - 1.5.6 Παρεμβολή μορίων με μηχανική αποφλοίωση ανάμεσα στα γραφιτικά φύλλα
- 1.6 Νανοδομή του οξειδίου του γραφενίου
 - 1.6.1 Δομικά μοντέλα του GO
- 1.7 Εφαρμογές του GO

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Πειραματικές Τεχνικές και όργανα μετρήσεων

- 2.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (InfraRed spectroscopy, IR)
 - 2.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – InfraRed spectroscopy, FT-IR)
 - 2.1.2 Η αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου FTIR
 - 2.1.3 Δυνατότητες και Πλεονεκτήματα Φασματοφωτόμετρου FT-IR
- 2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV/Vis)
 - 2.2.1 Μεταβάσεις σε ενεργειακά επίπεδα
 - 2.2.2 Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις
 - 2.2.3 Νόμος των Beer – Lambert
 - 2.2.4 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου Ορατού - Υπεριώδους
- 2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM (Scanning Electron Microscopy)
 - 2.3.1 Αρχή Λειτουργίας
- 2.4 Προφιλόμετρο επιφάνειας
- 2.5 Γωνία επαφής
 - 2.5.1 Μέτρηση γωνιών επαφής

Κεφάλαιο 3 Θερμική κατεργασία του GO και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

- 3.2 Μέθοδοι αναγωγής του GO
- 3.2 Δομικά μοντέλα του GO και RGO
- 3.3 Πειραματική Διαδικασία
- 3.4 Χαρακτηρισμός του GO μέσω UV-Vis φασματοσκοπίας
- 3.5 Χαρακτηρισμός του GO και του rGO μέσω FT-IR φασματοσκοπίας
 - 3.5.1 Λειτουργικές ομάδες του GO
 - 3.5.2 Οι λειτουργικές ομάδες του GO μετά από κάθε βήμα θέρμανσης
 - 3.5.3 Η εξέλιξη της ομάδας του υδροξυλίου
 - 3.5.4 Αιθέρες και εξέλιξη του έποξυ δακτυλίου

- 3.5.5 Η εξέλιξη του καρβονυλίου
- 3.5.6 Αποκατάσταση του γραφτικού δικτύου και βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας
- 3.6 Αγωγιμότητα σ
 - 3.6.1 Ενίσχυση ηλεκτρικής αγωγιμότητας στον ατμοσφαιρικό αέρα
- 3.7 Πάχος Δειγμάτων
- 3.8 Φωτογραφίες SEM και Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου
 - 3.8.1 Φωτογραφίες SEM
 - 3.8.2 Φωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου
- 3.9 Contact Angle

Κεφάλαιο 4 Κατασκευή και χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων

- 4.1 Ανίχνευση αερίων με γραφένιο και GO
- 4.2 Κατασκευή Αισθητήρα και μετρήσεις

Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Γενικά για το γραφένιο και τα παράγωγά του

1.1 Βασικά Χαρακτηριστικά και Δομή του Άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο της 14ης ομάδας του περιοδικού πίνακα, το σύμβολό του είναι C (Carbon) και έχει ατομικό αριθμό 6 ($Z=6$). Η εξίσωση του Schrödinger περιγράφει μαθηματικά την κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο, και η λύση της είναι τα ατομικά τροχιακά, τα οποία διαφέρουν ανάλογα με την απόσταση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Κάθε τροχιακό χαρακτηρίζεται από τις τιμές των τριών κβαντικών αριθμών n , l , m , οι οποίοι αντιστοιχούν στην ενέργεια του ηλεκτρονίου, τη γωνιακή του στροφορμή και τη διεύθυνση του διανύσματος της στροφορμής, αντίστοιχα.

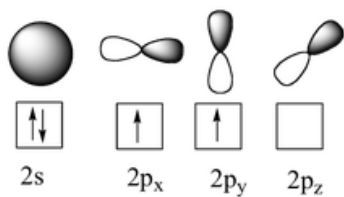
Ο κύριος κβαντικός αριθμός n αναπαριστά τη σχετική συνολική ενέργεια κάθε τροχιάς, η οποία αυξάνεται ανάλογα με την απόσταση από τον πυρήνα. Τα σύνολα των τροχιακών με την ίδια τιμή του n αναφέρονται συνήθως ως ενεργειακοί φλοιοί. Το n παίρνει τιμές στο σύνολο $[1, +\infty)$ και προκύπτουν ενδεικτικά οι φλοιοί K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), κ.λπ.

Ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής l παίρνει τιμές στο διάστημα $[0, n-1]$ και περιγράφει το σχήμα των ατομικών τροχιακών. Έτσι έχουμε τους υποφλοιούς s (*sharp*), p (*principal*), d (*diffuse*), f (*fundamental*) κ.λπ., για $l=0, 1, 2, 3$, αντίστοιχα.

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m δείχνει τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα εντός ενός υποφλοιού. Για δεδομένη τιμή του l είναι ακέραιος και παίρνει τιμές από $-l$ μέχρι $+l$.

Τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στα ατομικά τροχιακά σύμφωνα με καθορισμένους κανόνες. Το s τροχιακό είναι σφαιρικό, δεν έχει κατευθυντικά χαρακτηριστικά και μπορεί να δεχθεί μέχρι δύο ηλεκτρόνια. Τα p , d , f «γεμίζουν» με 6, 10 και 14 ηλεκτρόνια αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπόψη και το σπιν. Τα p τροχιακά σε ότι αφορά στον κατευθυντικό τους χαρακτήρα βρίσκονται σε τρεις κάθετους μεταξύ τους άξονες p_x , p_y και p_z .

Στο άτομο του άνθρακα τα έξι ηλεκτρόνια κατανέμονται στα $1s^2 2s^2 2p^2$ ατομικά τροχιακά. Τα δύο ηλεκτρόνια της $1s^2$ ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρόνια και είναι ισχυρά συνδεδεμένα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα τέσσερα, τα οποία κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ τροχιακά. Τα τελευταία ευθύνονται για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Οι κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα τον υβριδισμό. Αυτό συμβαίνει διότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του υψηλότερου $2p$ και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στο άτομο του άνθρακα είναι μικρή συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών. Έτσι, μεταβάλλεται η κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών και αυξάνεται η ενέργεια σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Ο συνδυασμός ενός $2s$ ηλεκτρονίου με $n=1,2,3$ ηλεκτρόνια της $2p$ καλείται sp^n υβριδισμός. Οι υβριδισμοί που μπορεί να συναντηθούν στον άνθρακα είναι οι sp , sp^2 και sp^3 .^[12]

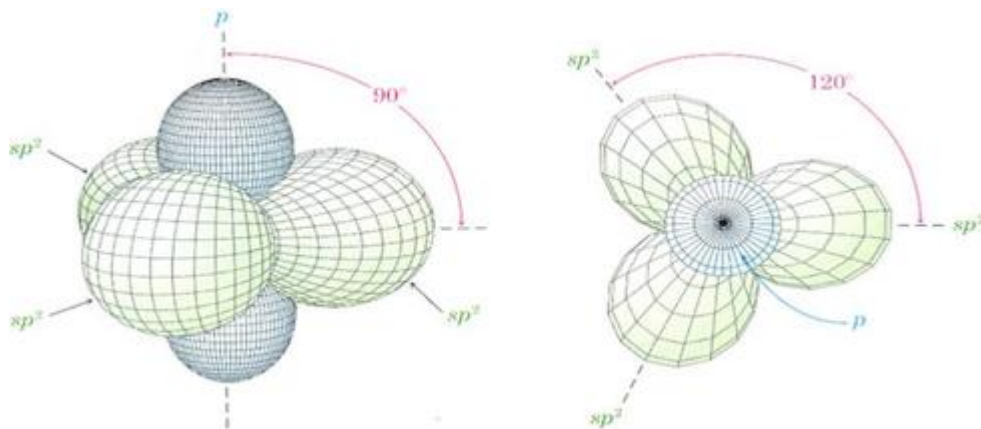


Εικόνα 1.1. Τα ατομικά τροχιακά στη στοιβάδα σθένους του άνθρακα. ^[13]

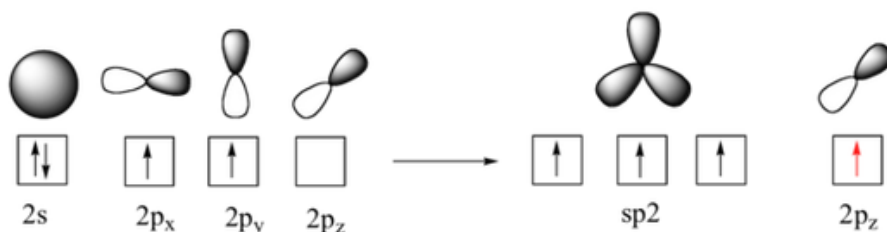
Ο άνθρακας σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις με άλλα στοιχεία ή άτομα άνθρακα με τέσσερις σ ή π δεσμούς. Ο σ δεσμός σχηματίζεται με "επικάλυψη" μεταξύ των ατομικών τροχιακών και αποτελεί τον ισχυρότερο τύπο ομοιοπολικού δεσμού εξ' αιτίας της απευθείας επικάλυξης των τροχιακών. Ο π δεσμός είναι συνήθως ασθενέστερος του σ. Σε αυτόν το χημικό δεσμό επικαλύπτονται δύο λοβοί από το καθένα τροχιακό των δύο ατόμων που παίρνουν μέρος.

☉ **sp² υβριδισμός**

- Το τροχιακό 2s συνδιάζεται με δύο τροχιακά 2p για να δώσει 3 τροχιακά (spp = sp²)
- sp² τροχιακά βρίσκονται σε ένα επίπεδο και σχηματίζουν γωνία 120° μεταξύ τους
- Ένα απλό p τροχιακό (μη υβριδισμένο) παραμένει κάθετο στο επίπεδο
- Το pristine graphene εμφανίζει sp² υβριδισμό



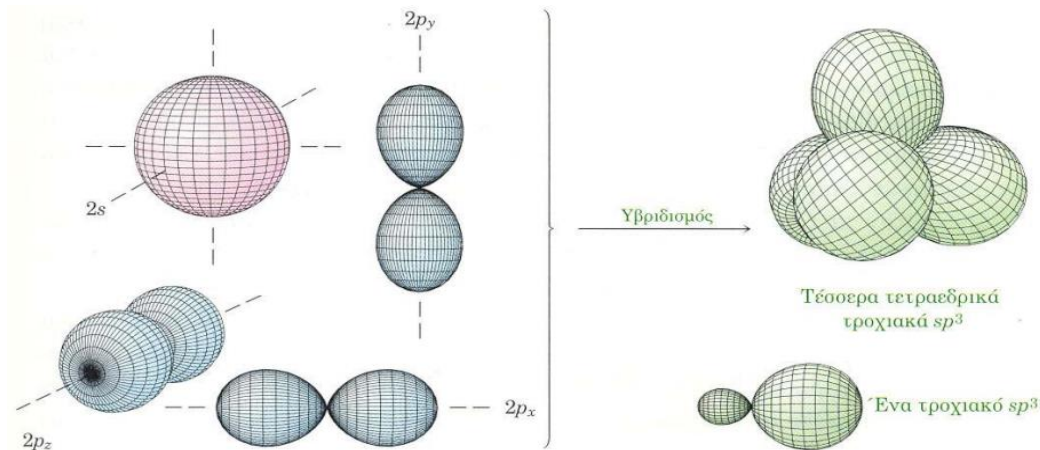
Εικόνα 1.2. sp² υβριδισμός



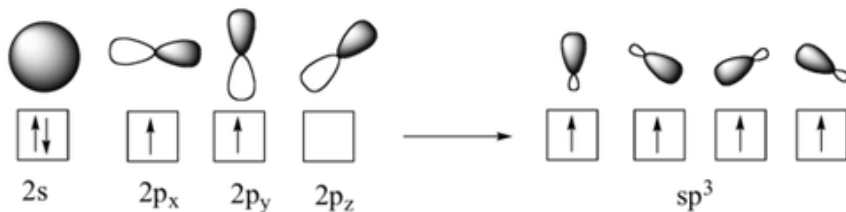
Εικόνα 1.3. sp² υβριδισμός στον άνθρακα

⊙ **sp³ υβριδισμός**

- Συνδυασμός s τροχιακού και τριών p τροχιακών ώστε να σχηματιστούν 4 ισοδύναμα ατομικά τροχιακά με τετραεδρική διάταξη (sp^3)
- Το GO (graphene oxide) και RGO (reduced graphene oxide) εμφανίζουν sp^2 και sp^3 υβριδισμό



Εικόνα 1.4. sp^3 υβριδισμός

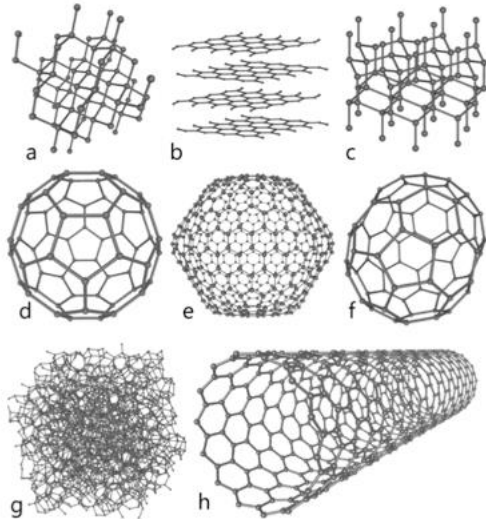


Εικόνα 1.5. sp^3 υβριδισμός στον άνθρακα

Ο άνθρακας έχει τρία φυσικά ισότοπα και αρκετές αλλοτροπικές μορφές όπως:

- το *διαμάντι* είναι διάφανος κρύσταλλος, είναι σκληρό και κακός αγωγός του ηλεκτρισμού,
- ο *γραφίτης* έχει μαύρο χρώμα, είναι μαλακός και άγει το ηλεκτρικό ρεύμα,
- ο *άμορφος άνθρακας (κάρβουνο)* είναι στερεό του οποίου η σκληρότητα και το χρώμα διαφέρουν ανάλογα με την καθαρότητά του και είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού,
- οι *γαιάνθρακες* είναι οργανικά ορυκτά και απαντώνται σε διάφορες μορφές.
- η *αιθάλη* είναι τεχνητός άνθρακας και χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή μελάνης χρωμάτων,
- το *κωκ (ή μεταλλουργικός άνθρακας)* είναι αποτέλεσμα της ξηρής απόσταξης του λιθάνθρακα,
- οι *ανθρακικές ίνες* χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας άλλων υλικών,
- τα *φουλερένια*, των οποίων το κάθε μόριο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα ενωμένα σε μορφή σφαίρας,

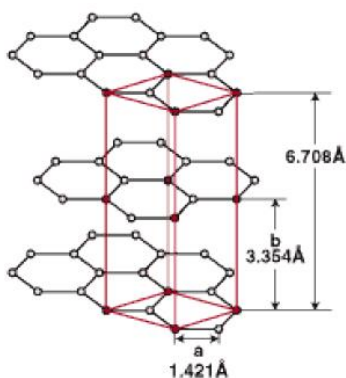
- οι *νανοσωλήνες άνθρακα* είναι μια αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία,
- το *γραφένιο* είναι δισδιάστατο υλικό που αποτελείται από άτομα άνθρακα τοποθετημένα σε διάταξη που μοιάζει με κυψέλη.



Εικόνα 1.6. Κρυσταλλική δομή: (a) διαμαντιού, (b) γραφίτη, (c) εξαγωνικού διαμαντιού, (d) του μορίου C60 , (e) του μορίου C540 , (f) του μορίου C70 , (g) άμορφου άνθρακα, (h) νανοσωλήνα άνθρακα ^{[14],[15]}

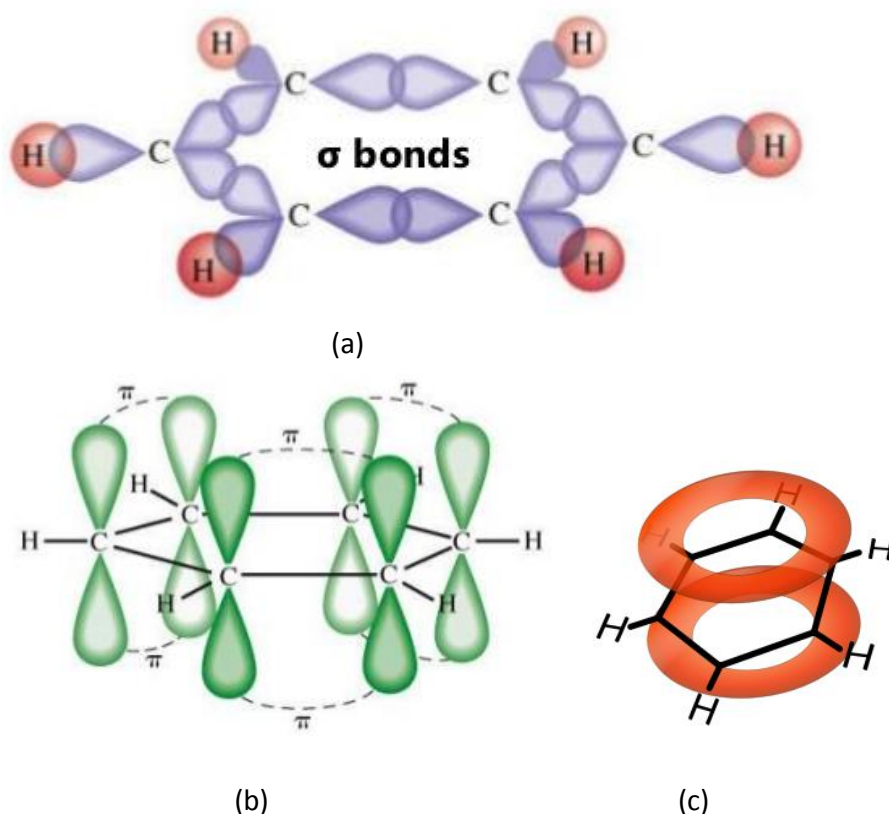
1.2 Η δομή του γραφίτη

Ο κρύσταλλος του γραφίτη αποτελείται από επίπεδα στρώματα εξαγωνικά διατεταγμένων ατόμων άνθρακα όπου ο κάθε άνθρακας απέχει 0.142nm από τους τρεις κοντινότερους του γείτονες. Τα επίπεδα αυτά, που ονομάζονται *στρώματα γραφενίου* (graphene layers), είναι τοποθετημένα παράλληλα μεταξύ τους σε απόσταση 0.335nm, σχηματίζοντας έτσι την τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του γραφίτη (Εικόνα 1.7) ^[16] και συνδέονται ασθενώς με δυνάμεις Van der Waals.



Εικόνα 1.7. Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη.^[17]

Οι χημικοί δεσμοί στο εσωτερικό των στρωμάτων, ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα είναι ομοιοπολικοί (sp^2 υβριδισμοί). Κάθε εξάγωνο σχηματίζει έξι σ δεσμούς και τα υπόλοιπα p τροχιακά τα οποία είναι κάθετα προς τα στρώματα δεν λαμβάνουν μέρος στο σ υβριδισμό. Τα p τροχιακά των δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα επικαλύπτονται πλευρικά και σχηματίζουν p τροχιακά με τρία πάνω και τρία κάτω από το σ -επίπεδο τροχιακά.^[1]



Εικόνα 1.8. Η sp^2 υβριδική δομή ενός ενιαίου εξαγωνικού μοριακού πλαισίου του γραφίτη. (α) Οι δεσμοί σ που σχηματίζονται στο εξάγωνο (β) p -τροχιακά με ελεύθερο απεντοπισμένο ηλεκτρόνιο που σχηματίζουν π δεσμούς (γ) Τα p τροχιακά επικαλύπτονται σε σχήμα Doughnut.

Τα p τροχιακά σε κάθε εξάγωνο επικαλύπτονται και περιβάλλουν τα έξι άτομα άνθρακα υπό μορφή δακτυλίου (Doughnut) και τα έξι ηλεκτρόνια απεντοπισμένα σε όλα τα p τροχιακά, τα οποία χαμηλώνουν την ενέργεια και βοηθούν στην σταθεροποίηση του μορίου.

1.3 Μια εισαγωγή στο γραφένιο

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε από τους Α. Geim και Κ. Novoselov το 2004. Η συλλογή του έγινε με μηχανική αποφλοιώση του γραφίτη με τη χρήση Scotch tape και τους απέφερε το βραβείο Νόμπελ το 2010. προσπάθειες για την προσέγγισή του είχαν γίνει πολύ νωρίτερα, το 1854 από τον Brodie, ο οποίος δημιούργησε οξείδιο του γραφίτη με κατεργασία γραφίτη χρησιμοποιώντας μίγμα χλωρικού καλίου ($KClO_3$) και ατμούς νιτρικού οξέος (HNO_3).^{[2],[3]} Το γραφένιο αποτελεί μία διδιάστατη δομή η

οποία σύμφωνα με τους Landau και Peierls έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η επίτευξη όμως της θερμοδυναμικής ισορροπίας πραγματοποιείται στον τρισδιάστατο χώρο με το σχηματισμό αναδιπλώσεων στο γραφένιο.^[4]

Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ως η βασική συστατική μονάδα σχηματισμού όλων των άλλων αλλότροπων μορφών του άνθρακα. Το γραφένιο είναι ένα ταχύτατα ανερχόμενο υλικό στον τομέα της επιστήμης των υλικών και της φυσικής συμπυκνωμένης ύλης.

Αυτό το δισδιάστατο υλικό (two dimensional, 2D) παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή κρυσταλλικότητα και παρά την σύντομη ιστορία του, έχει ήδη δείξει πολλές ιδιότητες και πιθανές εφαρμογές του. Γενικά το γραφένιο αντιπροσωπεύει μια νέα κατηγορία υλικών, με πάχος ενός μόνο ατόμου άνθρακα, προσφέροντας νέες επεκτάσεις στην φυσική των μικρών διαστάσεων η οποία θα συνεχίσει να μας εκπλήσσει με την εξέλιξή της.

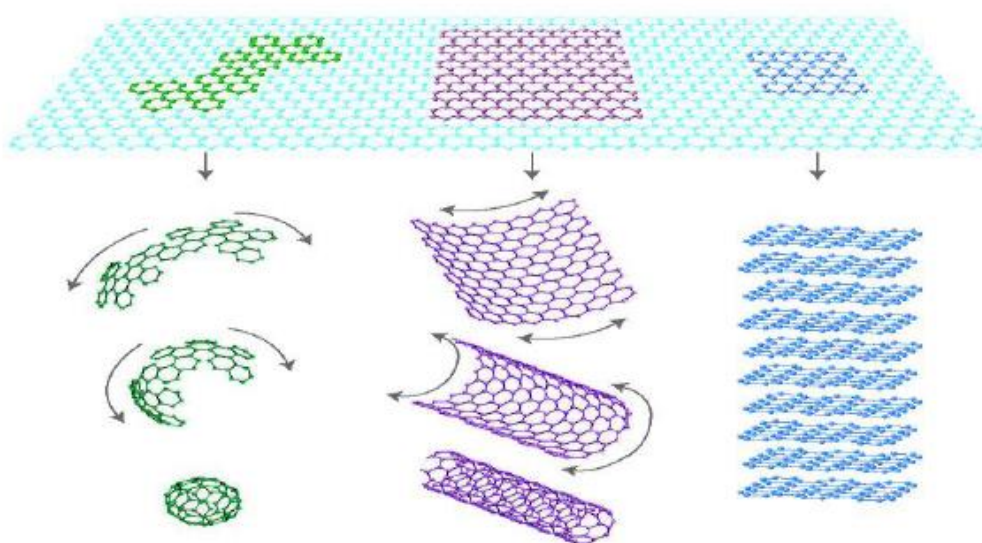
Ένα υλικό με πάχος ένα ατομικό στρώμα θεωρείται δισδιάστατο (2D) υλικό ενώ με 100 ατομικά στρώματα θεωρείται ως ένα λεπτό στρώμα από ένα τρισδιάστατο (3D) υλικό. Στην περίπτωση του γραφενίου αποδείχτηκε ότι η ηλεκτρονική δομή μεταβάλλεται γρήγορα με τον αριθμό των στρωμάτων, πλησιάζοντας το όριο τρισδιάστατου υλικού (3D) του γραφίτη σε 10 στρώματα. Ένα στρώμα γραφενίου ή ακόμα και δύο έχουν απλή ηλεκτρονική δομή, και έχουν μηδενικό ενεργειακό χάσμα. Για τρία ή περισσότερα στρώματα η ηλεκτρονική δομή γίνεται ολοένα και πιο περίπλοκη. Σε αυτά υπάρχουν αρκετοί φορείς φορτίου έτσι ώστε οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να αλληλοκαλύπτονται. Το γραφένιο αντιστοιχεί σε ένα μονοστρωματικό φύλλο άνθρακα (παίρνοντας από εκεί το όνομά του) δισδιάστατο (2D) και αποτελεί βασικό δομικό λίθο για την οικοδόμηση νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.9 μπορεί να τυλιχτεί και να σχηματίσει φουλερένια (0D) να υποστεί κάμψη σχηματίζοντας νανοσωλήνες άνθρακα (1D) , ή τέλος να στοιβαχτεί σε γραφίτη (3D).

Οι αναδιπλώσεις που παρατηρούνται στο γραφένιο προσδίδουν κέρδος όσον αφορά στην ελαστική ενέργεια, αλλά καταστέλλουν τις θερμικές δονήσεις. Εκτός από την θερμοδυναμική ισορροπία οι διδιάστατοι κρύσταλλοι αποδείχθηκαν πως αποτελούν και υλικά εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας. Η ισχυρή φύση του δεσμού μεταξύ των ανθρακικών ατόμων επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη εξαρθρώσεων και άλλων ατελειών, οι οποίες αδυνατούν να αναπτυχθούν ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στο γραφένιο, τα 2s ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα 2p_x και 2p_y σχηματίζοντας τρία sp² υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών σ δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα 2p_z ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους π δεσμούς, ενώ το 'ηλεκτρονικό νέφος' κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο απεντοπισμένα, υπεύθυνα δε, για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου. Το γραφένιο αποτελεί ημιαγωγό μηδενικού χάσματος και επιδεικνύει σχετικά απλό ηλεκτρονικό φάσμα, κάτι που μεταβάλλεται θεαματικά με την ύπαρξη τριών και περισσότερων φύλλων γραφενίου, όπου σημειώνεται δραματική αύξηση φορέων

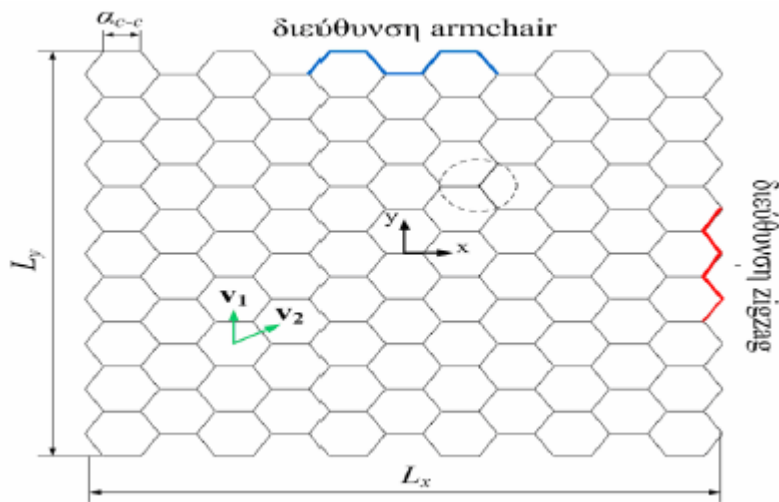
και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αρχίζουν να επικαλύπτονται. Στις διαφορές με τον γραφίτη συγκαταλέγονται:

- 1) Οι χημικά μεταβολές στην επιφάνεια του γραφενίου είναι εξαιρετικά πιο έντονες συγκριτικά με τον γραφίτη, όπου υπάρχει συνεισφορά από τον όγκο του υλικού (bulk),
- 2) Αντίθετα με την επίπεδη γεωμετρία του γραφίτη το γραφένιο παρουσιάζει αναδιπλώσεις κλίμακας νανομέτρων οι οποίες ανάλογα με τη διαμόρφωση τους επηρεάζουν σημαντικά την τοπική αντιδραστικότητα της επιφάνειας,
- 3) Μόρια και χημικές ενώσεις δύναται να σχηματίσουν δεσμούς και στις δύο πλευρές του γραφενίου καθιστώντας τους πιο σταθερούς από ότι στην περίπτωση που μόνο μία επιφάνεια είναι διαθέσιμη.



Εικόνα 1.9. Το γραφένιο (2D) αποτελεί τη μητρική δομή για τον σχηματισμό φουλερενίων (0D), νανοσωλήνων άνθρακα (1D), και γραφίτη (3D) ^[5]

Μια αντιπροσωπευτική εξιδανικευμένη γεωμετρική δομή του γραφενίου φαίνεται στην εικόνα 1.10. Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του είναι το μήκος κατά την διεύθυνση στην οποία υπάρχουν παράλληλες διατάξεις δεσμών τύπου armchair (γ -διεύθυνση) και την αντίστοιχη τύπου zigzag (χ -διεύθυνση). Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι a - c και η γωνία που σχηματίζουν είναι 120° . Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου sp^2 υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων. ^[26]



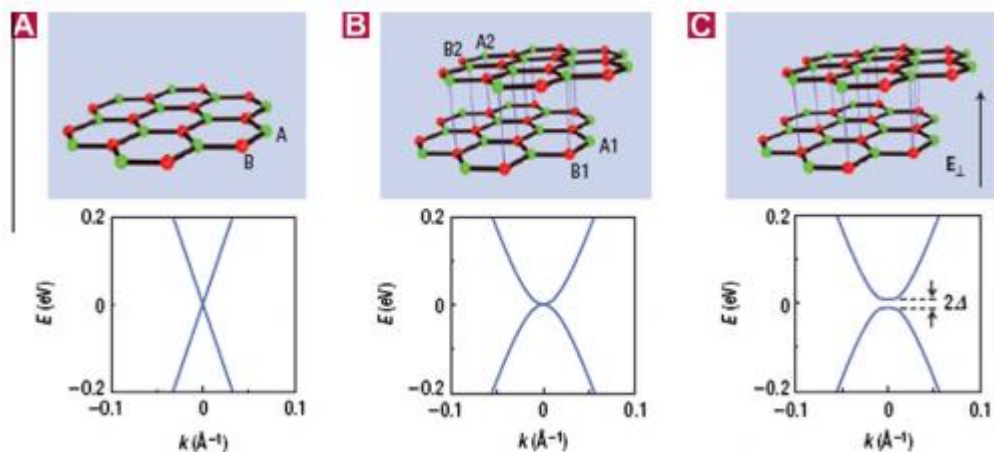
Εικόνα 1.10. Γεωμετρική δομή του γραφενίου

1.4 Ιδιότητες γραφενίου

1.4.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου

Ένας σημαντικός λόγος για το ενδιαφέρον που υπάρχει στο γραφένιο είναι η μοναδική φύση των φορέων φορτίου του (ηλεκτρόνια και σπές). Στην φυσική της συμπεκνωμένης ύλης η εξίσωση του Schrödinger παίζει κυρίαρχο ρόλο και είναι αρκετά επαρκής για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Το γραφένιο αποτελεί μια εξαίρεση καθώς οι φορείς φορτίου του μιμούνται σχετικιστικά σωματίδια και είναι πιο εύκολο και φυσικό να περιγραφούν, ξεκινώντας από την εξίσωση Dirac και όχι από την εξίσωση του Schrödinger. Αν και δεν υπάρχει τίποτα ιδιαίτερα σχετικιστικό για τα ηλεκτρόνια που κινούνται γύρω από τα άτομα άνθρακα, η αλληλεπίδραση τους με το περιοδικό δυναμικό του πλέγματος δημιουργεί ημισωματίδια που σε χαμηλές ενέργειες περιγράφονται με ακρίβεια από την τριών (3D) διαστάσεων εξίσωση Dirac με ταχύτητα φωτός $v_f = 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Αυτά τα σωματίδια ονομάζονται άμαζα Dirac φερμιόνια και μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια που έχουν χάσει την μάζα ηρεμίας τους, m_0 .

Επίσης η πειραματική ανακάλυψη του γραφενίου μας παρέχει την δυνατότητα μελέτης φαινομένων κβαντικής ηλεκτροδυναμικής μελετώντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες του. Γενικά το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Στο σχήμα παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες στο μονοστρωματικό γραφένιο (single layer graphene - SLG) και στο διπλοστρωματικό γραφένιο (bilayer graphene - BLG).



Εικόνα 1.11. (A) Ενεργειακές ζώνες στο SLG, (B) Ενεργειακές ζώνες στο BLG, (C) Δημιουργία ενεργειακού χάσματος στο BLG μετά από εφαρμογή κάθετου ηλεκτρικού πεδίου. ^[6]

Οι φορείς φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως $n=1.013 \text{ cm}^{-2}$ και η ευκινησία τους, μ μπορεί να υπερβεί τα $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον η ευκινησία που παρατηρείται είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία T . Με την ελαχιστοποίηση των σκεδάσεων λόγω προσμίξεων, έχουν παρατηρηθεί ιδιαίτερα μεγάλες τιμές ευκινησίας, της τάξης των $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[7]. Τα ηλεκτρόνια στο γραφένιο μπορούν να διανύουν υπο-μικρομετρικές (sub-micrometer) αποστάσεις χωρίς να σκεδάζονται· το φαινόμενο αυτό ονομάζεται βαλλιστική μεταφορά (ballistic transport). Βέβαια, η ποιότητα του γραφίτη και το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται ελαχιστοποιεί τις παραπάνω παραμέτρους. Για παράδειγμα, με το διοξείδιο του πυριτίου ως υπόστρωμα, η ευκινησία μειώνεται περί τα $40.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{[8], [9]}.

1.4.2 Θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου

Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που διακρίνει το γραφένιο είναι η εξαιρετικά υψηλή θερμική του αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς των ανθρακικών ατόμων. Η θερμική αγωγιμότητα για το γραφένιο χωρίς υπόστρωμα (απομονωμένο γραφένιο - suspended graphene) έχει μετρηθεί στα $5.000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου, είναι δηλαδή περίπου δύομισι φορές μεγαλύτερη από την τιμή για το διαμάντι, το οποίο κατέχει την υψηλότερη θέση ανάμεσα στα φυσικά υλικά. Βέβαια, στις εφαρμογές του το γραφένιο συναντάται πάνω σε υπόστρωμα. Σε αυτήν την περίπτωση, η θερμική του αγωγιμότητα έχει μετρηθεί στα $600 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου. ^[10] Επίσης η υπερβολική επεξεργασία φαίνεται να διαβρώνει την θερμική αγωγιμότητα των υλικών του άνθρακα, όπως είναι το γραφένιο.

Το θερμικά τροποποιημένο γραφένιο (TRG-Thermically Reduced Graphene) με θερμική αγωγιμότητα πολύ καλύτερη των νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιείται περισσότερο για εφαρμογές θερμικής διαχείρισης (θερμοστάτες) για μικροσκοπικές ηλεκτρονικές συσκευές, θερμικών παστών, και θερμικής ενεργοποίησης της ιδιότητας μνήμης σχήματος ορισμένων πολυμερών.

Υλικό	Θερμική Αγωγιμότητα (W/m*K)
Γραφένιο	5000
Νανοσωλήνες Άνθρακα	3500
Διαμάντι	2200
Χαλκός (Cu)	401
Μόλυβδος (Pb)	138
Πυρίτιο (Si)	140
Γερμάνιο (Ge)	60

Πίνακας 1.1. Θερμική αγωγιμότητα για το γραφένιο και διάφορα υλικά. ^[11]

1.4.3 Μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου

Το 2009, το γραφένιο εμφανίζεται ως το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ δοκιμαστεί. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Ωστόσο, η διαδικασία του διαχωρισμού του από τον γραφίτη, θα απαιτήσει κάποια τεχνολογική ανάπτυξη πριν να είναι εμπορικά διαθέσιμη. Χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), μετρήθηκε η σταθερά ελαστικότητας φύλλων γραφενίου. Η σταθερά ελαστικότητας του ήταν σταθερή στο εύρος 1-5 N/m και το μέτρο ελαστικότητας Young ήταν 0,5 TPa, η οποία διαφέρει από εκείνη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ ισχυρό και άκαμπτο. Κάτι εξίσου αξιοσημείωτο είναι το ότι είναι ιδιαίτερα ελαφρύ. (το ένα m² ζυγίζει περίπου 0.77mgr). Αξίζει να αναφερθεί ότι ίδιο εμβαδό χαρτιού είναι περίπου χίλιες φορές πιο βαρύ. Τέλος, είναι ελαστικό, δηλαδή, εάν ενταθεί έχει την ικανότητα να επανέρχεται στις αρχικές του διαστάσεις. ^{[7], [8], [18]}

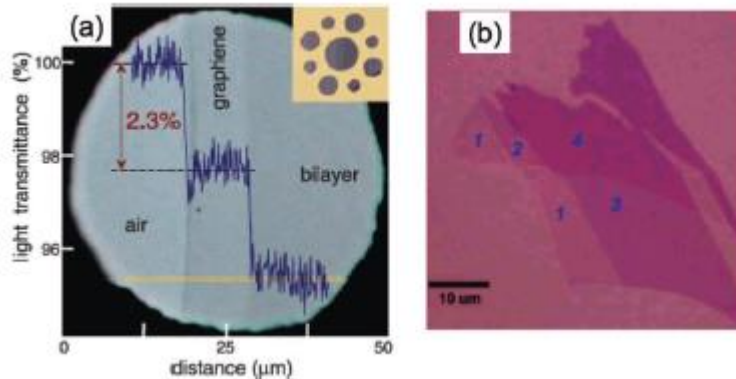
Αυτές οι εγγενείς ιδιότητες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αξιοποίηση του γραφενίου σε εφαρμογές NEMS (Nanoelectromechanical systems), όπως αισθητήρες πίεσης, και ηχεία.

Υλικό	Μέτρο Young's (GPa)
Γραφένιο	1500
Νανοσωλήνες Άνθρακα	~ 1000
Διαμάντι	1200
Καρβίδιο του Πυριτίου (SiC)	450
Πυρίτιο (Si)	131
Γερμάνιο (Ge)	103

Πίνακας 1.2. Μέτρο Young για το γραφένιο και διάφορα τυπικά ημιαγώγιμα υλικά. ^[19]

1.4.4 Οπτικές ιδιότητες του γραφενίου

Το μονοατομικό στρώμα γραφενίου είναι σχεδόν διαφανές και απορροφά το ~2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. ^[20] Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία 'στοιβάζονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο όπως βλέπουμε και στο σχήμα 1.9. ^[21]



Εικόνα 1.12. α) Απορρόφηση ενός φύλλου γραφενίου β) αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων. ^[7]

1.5 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Η εξερεύνηση των εξαιρετικών ιδιοτήτων του διδιάστατου αυτού υλικού ιδιαίτερα όσον αφορά στην επιφάνεια του έχει ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό, όμως η χημεία του γραφενίου παραμένει ένας τομέας της έρευνας που βρίσκεται ακόμα σε σχετικά πρώιμα στάδια. Από τις μέχρι τώρα ανακαλύψεις συμπεραίνουμε πως παρόμοια με το γραφίτη, μπορεί να απορροφά και να προσροφά μόρια και ενώσεις. Ασθενώς συνδεδεμένα μόρια συχνά δρουν ως δότες ή δέκτες και κυρίως επιφέρουν αλλαγές στη συγκέντρωση των φορέων, τέτοιες ώστε το γραφένιο να χαρακτηρίζεται πάντα ως υψηλά αγώγιμο. Άλλες ενώσεις όπως τα H^+ , OH^- , συντελούν στη δημιουργία εντοπισμένων ενδοχασματικών καταστάσεων κοντά στο σημείο ουδετερότητας κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό παράγωγων μικρής αγωγιμότητας όπως το οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide). ^[22]

Τα φύλλα γραφενίου στην περίπτωση που δεν διαχωριστούν και διασπαρθούν σωστά, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα τα οποία πλησιάζουν τη δομή του γραφίτη, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals.

Το μονοστρωματικό (Single Layer Graphene) και το πολυστρωματικό (Few Layer) γραφένιο μπορούν να παραχθούν μέσω διάφορων μεθόδων, οι πιο συνηθισμένες εκ των οποίων είναι η χημική εναπόθεση ατμών, η γραφίτοποίηση επιφάνειας και η επιταξιακή ανάπτυξη σε κρυστάλλους SiC, η χημική αποφλοίωση, και η αποφλοίωση σε υγρή φάση γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες. ^[6]

Single layer	Few layers
Μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη	Χημική ελάττωση αποφλοιωμένου γραφιτικού οξειδίου (2-6 layers)
Χημική εναπόθεση ατμών σε μεταλλικά υποστρώματα	Θερμική αποφλοίωση γραφιτικού οξειδίου (2-7 layers)
Παρεμβολή μορίων ανάμεσα στα γραφιτικά φύλλα	Πυρόλυση αερολυμάτων (aerosol pyrolysis) (2-40 layers)
Ελάττωση του γραφιτικού οξειδίου του μονοστρωματικού γραφενίου	

Πίνακας 1.3. Ενδεικτικές μέθοδοι σύνθεσης μονοστρωματικού (single layer) και πολυστρωματικού (few layer) γραφενίου. ^{[23], [15]}

Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της κάθε μεθόδου με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των τεχνικών παρασκευής του γραφενίου.

1.5.1 Χημική αποφλοίωση γραφίτη

Ένας αποδοτικός τρόπος για την παραγωγή απομονωμένων φύλλων γραφενίου είναι η δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (graphite oxide, GO). Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι παράγεται γραφένιο σε μεγάλη κλίμακα κι έτσι προσφέρεται για ένα πλατύ εύρος εφαρμογών στη νανοτεχνολογία. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή στο πρώτο στάδιο, ξεκινώντας από κρυσταλλικό γραφίτη, υποβάλλουμε το υλικό σε αντίδραση οξείδωσης παρουσία ανόργανων οξέων. Το μέγεθος της οξειδωτικής διεργασίας εξαρτάται από τη χημική προσέγγιση που θα χρησιμοποιηθεί. Το προϊόν που λαμβάνεται, το οξύ του γραφενίου, δεν έχει τοπικά συζυγιακή δομή στο δισδιάστατο πλέγμα, αλλά ένα κλάσμα ακόρεστων δεσμών έχει μετατραπεί σε κορεσμένους με την ταυτόχρονη παρουσία υδροξυλομάδων και εποξειδικών δακτυλίων. Εξαιτίας της υδροφιλικότητας του οξειδίου του γραφενίου, το υλικό μπορεί να διασπαρθεί εύκολα σε υδατικά μέσα μέσω χρήσης μπάνιου υπερήχων. Παρόλα αυτά, η χημική οξείδωση του γραφίτη έχει και κάποια μειονεκτήματα, αφού το προκύπτον οξύ του γραφενίου μετατρέπεται σε μονωτή, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες υποβαθμίζονται λόγω της δημιουργίας ατελειών στο γραφιτικό δίκτυο. Χρησιμοποιώντας το κατάλληλο οξειδωτικό αντιδραστήριο και το χρόνο της οξειδωτικής αντίδρασης, μπορούμε να διατηρήσουμε σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο το βαθμό συζυγίας της γραφιτικής επιφάνειας του οξειδίου του γραφενίου. Μετά το στάδιο του σχηματισμού του σταθερού υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου, το υλικό υποβάλλεται σε αντίδραση αναγωγής, ώστε να μειωθούν κατά ένα μεγάλο βαθμό οι γραφιτικές ατέλειες.

1.5.2 Χημική εναπόθεση ατμού υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Μία πολύ διαδεδομένη τεχνική παρασκευής ενός ή μερικών φύλλων γραφενίου είναι η χημική εναπόθεση ατμού (Chemical Vapor Deposition, CVD) υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα. ^[24]

Η ανάπτυξη του γραφενίου με την τεχνική CVD δίνει την δυνατότητα παρασκευής γραφενίου μεγάλης έκτασης. Το πιο διαδεδομένο υπόστρωμα είναι αυτό του πολυκρυσταλλικού χαλκού στο οποίο μπορεί να αναπτυχθεί γραφένιο ή πολύ λίγα φύλλα γραφενίου (2 με 3 φύλλα) πάνω σε πολύ λεπτά φύλλα χαλκού (~30μm πάχους). Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα του χαλκού είναι ότι επιτρέπει την εύκολη μεταφορά του παραχθέντος γραφενίου σε άλλα υποστρώματα χωρίς να αλλοιώνονται τα κρυσταλλικά του χαρακτηριστικά. Αρχικά, το υπόστρωμα χαλκού τοποθετείται σε σωλήνα Quartz μαζί με υδρογόνο σε θερμοκρασία 10.000° C και πίεση 40mTorr (συνθήκες κενού). Στη συνέχεια, σταθεροποιείται το υπόστρωμα στη παραπάνω θερμοκρασία και προσθέτονται 35sccm (standard cubic centimeters per minute) μεθανίου CH₄ για μικρό χρονικό διάστημα σε συνολική πίεση 50mTorr. Η διάσπαση του μεθανίου δίνει άτομα άνθρακα που αλληλοεπιδρούν με το μεταλλικό υπόστρωμα και σχηματίζουν το γραφένιο. Ακολουθεί ψύξη και έτσι, στο φύλλο του χαλκού έχει εναποτεθεί γραφένιο, το οποίο μπορεί να μεταφερθεί σε άλλο υπόστρωμα.

1.5.3 Μικρομηχανική αποφλοιώση

Είναι η τεχνική που ακολουθούν οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες για την απομόνωση του γραφενίου. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, κρύσταλλος γραφίτη τοποθετείται ανάμεσα σε κολλητικό φιλμ, που διπλώνεται ώστε να βρίσκεται εντός των συγκολλητικών επιφανειών. Οι επιφάνειες αυτές στην συνέχεια έρχονται σε επαφή. Κατά την αποκόλλησή τους ο γραφίτης αρχίζει να διαχωρίζεται. Αυτό επαναλαμβάνεται αρκετές φορές και έτσι επιτυγχάνεται ο προοδευτικός διαχωρισμός γραφιτικών επιπέδων. Η διαδικασία σταματάει όταν ο γραφίτης χάσει την λάμψη του κάτι που αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης γραφίτη με πολύ λίγα γραφιτικά επίπεδα. Το μέρος αυτό του συγκολλητικού φιλμ επικολλάται με προσοχή πάνω σε καθαρή επιφάνεια υποστρώματος οξειδίου του πυριτίου συγκεκριμένου πάχους. Παραμένει για περίπου 10 min ενώ ταυτόχρονα αφαιρείται με προσοχή ο αέρας μεταξύ του φιλμ και του υποστρώματος. Αφαιρείται τέλος το φιλμ και η περιοχή που περιέχει τα ελάχιστα γραφιτικά φύλλα εξετάζεται στο μικροσκόπιο με αντικειμενικό φακό μεγέθυνσης 100x. Η εν λόγω διαδικασία, αν και οδηγεί σε εξαιρετικής ποιότητας γραφένια για βασική έρευνα είναι εξαιρετικά επίπονη και απαιτεί εξειδίκευση. Βασικό πρόβλημα στην τεχνική αυτή είναι ότι οι κρύσταλλοι γραφενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα είναι εξαιρετικά σπάνιοι (κρυμμένοι μέσα σε χιλιάδες πάχους στρώματα γραφίτη). Για τον χαρακτηρισμό του γραφενίου χρησιμοποιείται η οπτική μικροσκοπία, η τεχνική AFM (Atomic Force Microscopy), η φασματοσκοπία Raman, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) καθώς και άλλες τεχνικές. ^{[25],[26]}

1.5.4 Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες

Η παραγωγή γραφίτη, μέσω ανόπτησης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του καρβιδίου του πυριτίου, αποτελεί μία σημαντική προσέγγιση ειδικά για την βιομηχανία των ημιαγωγών καθώς τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλη επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις. Όταν το υπόστρωμα SiC θερμαίνεται σε υπερυψηλό κενό, άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την επιφάνειά του. Η απομάκρυνση των ατόμων πυριτίου επιτρέπει στα ανθρακικά άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια να αλληλεπιδράσουν σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου. Το πάχος αυτών των φύλλων εξαρτάται από το χρόνο ανόπτησης και τη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός λίγων φύλλων γραφενίου συνήθως απαιτεί μερικά λεπτά ανόπτησης στους 1200°C.

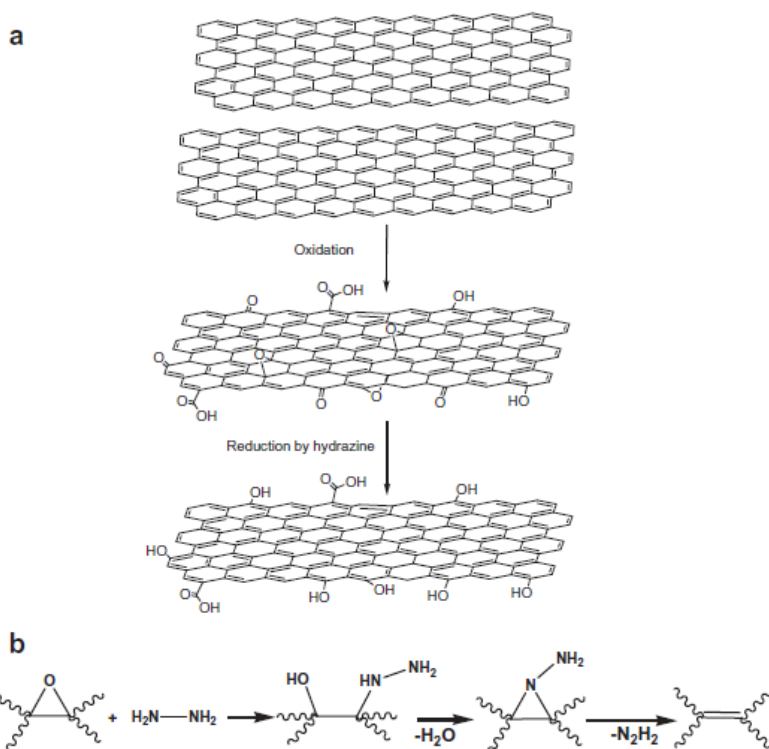
Παρά τα προτερήματα χρήσης αυτής της μεθόδου όμως υπάρχουν και ορισμένα εμπόδια όπως η δυσκολία να ελεγχθεί πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται, και ο διαφορετικός επιταξιακός ρυθμός ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του SiC (Si-face & C-face).

Παρόμοιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν και σε άλλες μεταλλικές επιφάνειες όπως η (0001) διεύθυνση κρύσταλλων Ρουθηνίου (Ru) όπου η χρήση υπερυψηλού κενού για την παραγωγή επιταξιακών φύλλων γραφενίου, οδήγησε στην ανάπτυξη μακροσκοπικών μόνο-κρυσταλλικών περιοχών. Άλλες μεταλλικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι οι: Ir, Ni, Co, Pt. ^{[6], [26]}

1.5.5 Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών

Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη (GO) με τη χρήση της μεθόδου των Hummers-Offeman, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως (H₂SO₄), νιτρικού νατρίου (NaNO₃) και υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄). Σε αντίθεση με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp³ υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεσμένες στις άκρες των sp² ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο το οξύδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Παρά το γεγονός ότι οξύδιο του γραφίτη και οξύδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεσμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά. Το οξύδιο του γραφενίου είναι ένα μονοστρωματικό υλικό, που προκύπτει από την απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη. Επαρκώς ικανοποιητικά διαλύματα αιωρημάτων κολλοειδούς οξειδίου του γραφενίου λαμβάνονται ύστερα από τη χρήση λουτρού υπερήχων, δίνοντας ομογενείς και σταθερές δομές.

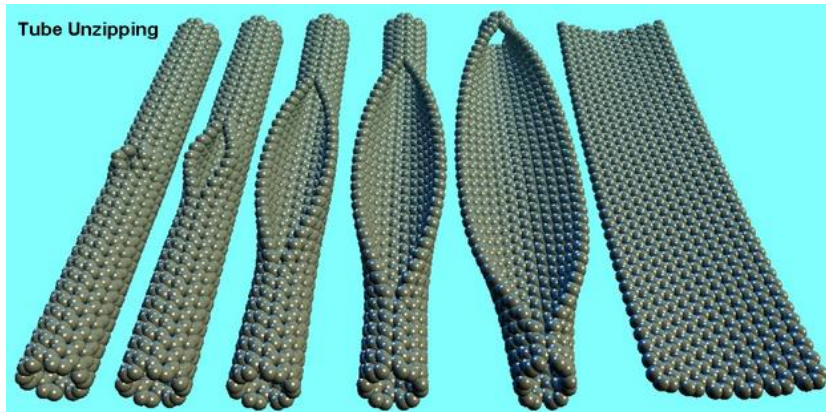
Το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα, με χρήση αναγωγικών μέσων, όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 1.13. Η χρήση της υδραζίνης (hydrazine) ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένα γραφίτη. Η απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου κατά την αναγωγή καθιστά το οξείδιο του γραφενίου λιγότερο υδρόφιλο.^[6]



Εικόνα 1.13 (α) Η οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου και αναγωγή σε RGO (reduced graphene oxide) ^[27]

(β) Προτεινόμενη οδός της αναγωγικής διαδικασίας για την αναγωγή epoxy με υδραζίνη.

Μία άλλη προσέγγιση λήψης του οξειδίου του γραφενίου είναι η προσφορά θερμότητας, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Διάφορες χημικές οδοί έχουν ακολουθηθεί κατά καιρούς με σημαντικότερους τη χρήση υδροκινόνης, αέριου υδρογόνου και ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Τα τελευταία χρόνια νέες μέθοδοι έχουν προκύψει και διαφέρουν αρκετά από τις προαναφερθείσες. Σε αυτές περιλαμβάνονται το 'ξετύλιγμα' των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση εγχάραξης με πλάσμα σε ροή Αργού (Ar) όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.14. Πολυφλοιοικοί νανοσωλήνες (MWNTs) εισήχθησαν μέσα σε πολύ-μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) και πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.



Εικόνα 1.14 Διαδικασία ‘ξετυλίγματος’ των νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή γραφενίου .
[28]

Μετά το ψήσιμο, το σύνθετο τοποθετήθηκε σε διάλυμα ΚΟΗ, αφήνοντας μία γραμμή από ΜWNTs εκτεθειμένη σε 10W πλάσματος Αr. Η εκτεθειμένη περιοχή εγχαράχτηκε γρηγορότερα από ότι η περιοχή που περιείχε μόνο το ΡΜΜΑ, οδηγώντας στο σχηματισμό νανο-ραβδίων γραφενίου.

1.5.6. Παρεμβολή μορίων με μηχανική αποφλοίωση ανάμεσα στα γραφιτικά φύλλα

Στη συγκεκριμένη μέθοδο εισάγονται μικρές ενώσεις ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη με πρόσδεση μορίων ή πολυμερών στην επιφάνεια των δομών, σχηματίζοντας σύμπλοκα παρεμβολής (Graphite Intercalated Compounds). Πρέπει να αναφερθεί ότι τα γραφιτικά επίπεδα παραμένουν αναλλοίωτα. Κατά την αλληλεπίδραση του γραφίτη με τις ενώσεις υπάρχει μεταφορά φορτίου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα γενικά αυξάνεται, εκτός της περίπτωσης όπου οι χημικές ενώσεις προσδέονται ομοιοπολικά (π.χ. τα οξείδια), όπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται. Το πρώτο τέτοιο σύμπλοκο παρουσιάστηκε το 1841 από τον Schafthautl κατά τη μελέτη τις συμπεριφοράς κρυσταλλικών νιφάδων γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέος, και ονομάζεται “επεκτάσιμος γραφίτης” (expandable graphite). Έχει αποδειχθεί ότι το θειικό οξύ είναι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης και με τη χρήση υπερήχων δημιουργεί τις ιδανικές συνθήκες για την λήψη “επεκτάσιμου γραφίτη”. [15], [29], [30]

1.6 Νανοδομή του οξειδίου του γραφενίου

Κάνοντας μια απλή προσέγγιση, το GO μπορεί να θεωρηθεί ως σύσταση από μεμονωμένα φύλλα γραφενίου, με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου οι οποίες βρίσκονται πάνω στη κύρια επιφάνεια αλλά και στις άκρες. Εντούτοις, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ακριβής ατομική και ηλεκτρονική δομή του GO παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος άγνωστη.

Σημαντικές λεπτομέρειες για τη GO δομή, όπως τα πιθανά επικρατέστερα δομικά μοτίβα, είναι ακόμα υπό έρευνα. Προκειμένου να παραχθούν οι σωστές πληροφορίες για τις θεμελιώδεις ιδιότητες του GO, για την τύχη του στο περιβάλλον σε αλληλεπίδραση με άλλα υλικά, και για να απελευθερωθεί το δυναμικό των

εφαρμογών του, είναι κρίσιμο και σκόπιμο να ερευνηθούν οι ατομικές λεπτομέρειες της δομής του GO σε βάθος.

1.6.1. Δομικά μοντέλα του GO

Η ακριβής χημική δομή του GO αποτελεί αντικείμενο συζήτησης όλα αυτά τα χρόνια. Ακόμη και σήμερα δεν είναι ξεκάθαρο πιο μοντέλο δομής είναι το καταλληλότερο. Υπάρχουν πολλοί λόγοι που συμβαίνει αυτό, αλλά ο κυριότερος είναι η πολυπλοκότητα του υλικού (αν λάβουμε υπόψη ότι δείγμα από δείγμα διαφέρει) λόγω της μη στοιχειομετρικής ατομικής σύνθεσής του και της έλλειψης ακριβών αναλυτικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών (ή μείγματα υλικών). Παρά τα εμπόδια αυτά, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει προς την κατανόηση της δομής του GO.

Πολλά από τα πρώτα δομικά μοντέλα του GO πρότειναν πλέγματα τα οποία αποτελούνται από διακριτά επαναλαμβανόμενες μονάδες. Το δομικό μοντέλο των Hofmann και Holst (Εικόνα 1.15) αποτελείται από εποξειδικές ομάδες εξαπλωμένες σε όλη τη βασική επιφάνεια του γραφίτη, με μια καθαρή μοριακή φόρμουλα C_2O (1939).^[31]

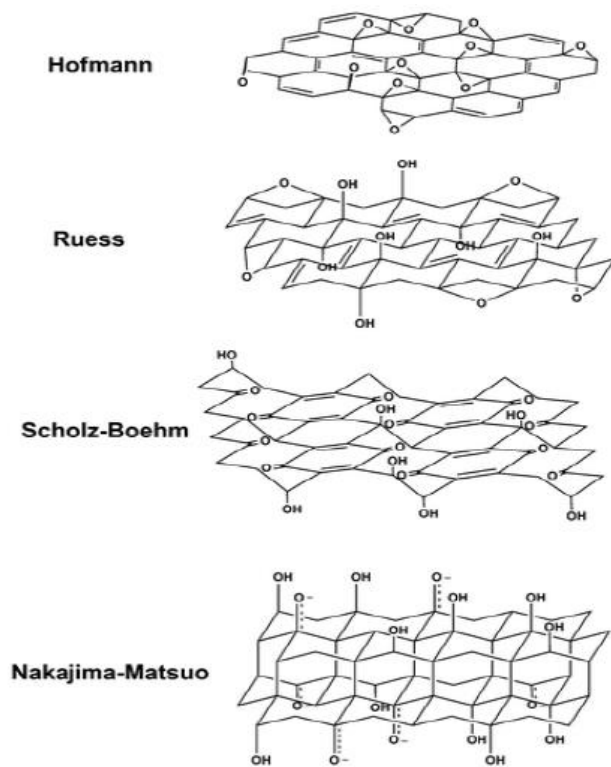
Το μοντέλο του Ruess προτείνει μια παραλλαγή αυτού του μοντέλου (το 1946) η οποία ενσωματώνει ομάδες υδροξυλίου στη βασική επιφάνεια, λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του GO.^[32] Το μοντέλο Ruess αλλάζει επίσης τη δομή της βασικής επιφάνειας σε sp^3 υβριδοποιημένο σύστημα, παρά το sp^2 υβριδοποιημένο μοντέλο του Hofmann και Holst. Τα στρώματα άνθρακα δεν ήταν στην πραγματικότητα επίπεδα, αλλά “ζαρωμένα”. Οι οξυγονωμένες ομάδες, υδροξυλίου και οι αιθερικές γέφυρες, ήταν τυχαία κατανεμημένες επάνω στην επιφάνεια του ανθρακικού σκελετού μεταξύ των ατόμων άνθρακα 1 και 3.

Αργότερα, προκειμένου να εξηγήσουν τις όξινες ιδιότητες του οξειδίου του γραφίτη, ο Hofmann και οι συνεργάτες του^[33] (1957) δημιούργησαν ένα μοντέλο που περιείχε επίσης υδροξύλια και γέφυρες αιθέρα στις θέσεις 1 και 3.

Το 1969, οι Scholz και Boehm προτείνουν ένα μοντέλο όπου έχουν αφαιρέσει τελείως τις ομάδες εποξειδίου και τις αιθερικές ομάδες και τις έχουν αντικαταστήσει.^[34]

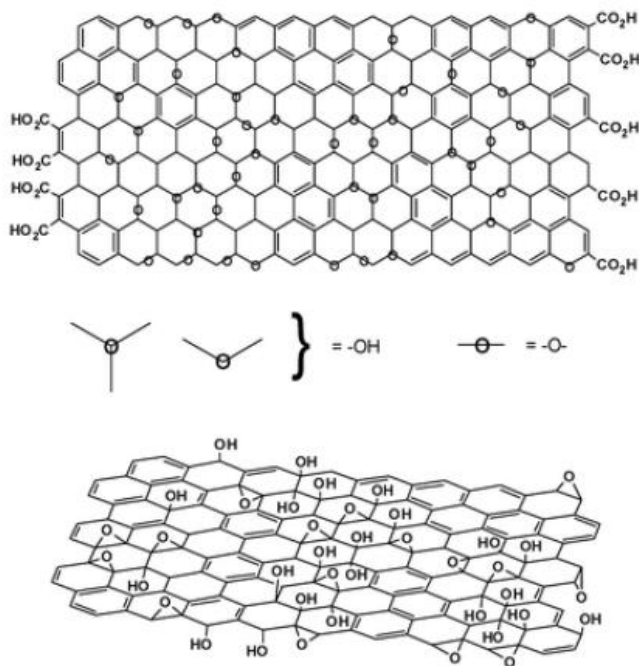
Ένα άλλο αξιοσημείωτο μοντέλο είναι το αυτό που κατασκεύασαν οι Nakajima και Matsuo το 1988 το οποίο στηρίχθηκε στην υπόθεση ενός πλαισίου πλέγματος που μοιάζει με πολυ-(διανθρακικό μονοφθόριο), $(C_2F)^n$, το οποίο σχηματίζει μια γραφιτική παρεμβολική ένωση (GIC)^[35]

Οι Nakajima και Matsuo συνέβαλαν επίσης στην κατανόηση της χημικής φύσης του GO προτείνοντας ένα σταδιακό μηχανισμό διαμόρφωσης μέσω τριών από τα πιο κοινά πρωτόκολλα οξείδωσης (Matsuo and Nakajima 1994).^[36]



Εικόνα 1.15. Παλαιότερα δομικά μοντέλα του GO. [37]

Τα πιο πρόσφατα δομικά μοντέλα του GO απέρριψαν το μοντέλο του πλέγματος και έχουν επικεντρωθεί σε μη στοιχειομετρικές, άμορφες εναλλακτικές. Σίγουρα το πιο γνωστό μοντέλο είναι του Lerf και Klinowski [38] (Εικόνα 1.16). Ο Anton Lerf και ο Jacek Klinowski έχουν κάνει διάφορες δημοσιεύσεις σχετικά με την δομή και συμπεριφορά της ενυδάτωσης του GO, που είναι οι πιο ευρέως γνωστές στη σύγχρονη βιβλιογραφία. Στις αρχικές μελέτες που έγιναν από το Lerf και τους συνεργάτες του χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας στερεάς κατάστασης και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) για το χαρακτηρισμό του υλικού (1996). Αυτή ήταν μια πρωτοποριακή μέθοδος για το συγκεκριμένο τομέα, καθώς τα προηγούμενα μοντέλα βασιζόντουσαν κυρίως σε μελέτες στοιχειακής σύνθεσης, αντιδραστικότητας και διάθλασης ακτίνων-Χ. Παρασκευάζοντας μία σειρά παραγώγων του GO, ο Lerf ήταν επίσης σε θέση να απομονώσει δομικά χαρακτηριστικά με βάση την αντιδραστικότητα του υλικού (1998). [39]



Εικόνα 1.16 Παραλλαγές του μοντέλου Lef-Klipowski λαμβάνοντας υπόψη ασάφεια σχετικά με την παρουσία ή απουσία καρβοξυλικών οξέων στην περιφέρεια του κυρίως πλαισίου.

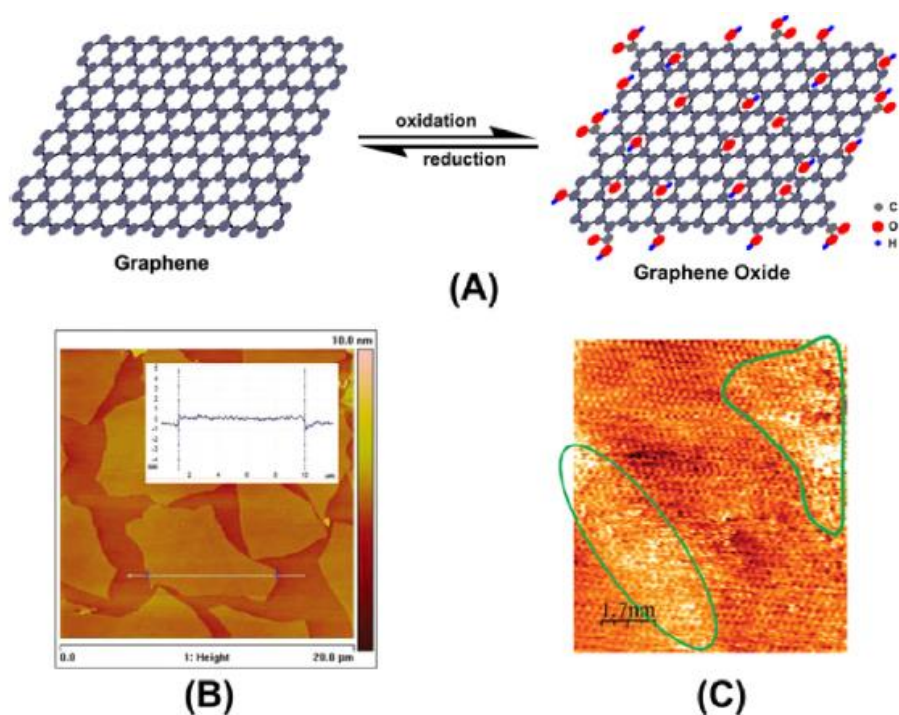
Λαμβάνοντας υπόψη τα προηγούμενα μοντέλα, ο Szabo και συνεργάτες του το 2006 πρότειναν ένα νέο δομικό μοντέλο ^[37] το οποίο περιλαμβάνει ένα δίκτυο άνθρακα που αποτελείται από δύο είδη περιοχών:

- (i) συνδεδεμένα κυκλοεξάνια και
- (ii) ταινίες από επίπεδα εξάγωνα με C = C διπλούς δεσμούς καθώς και λειτουργικές ομάδες όπως τριτοταγές OH, 1,3-αιθέρας, κετόνες, κινόνες, και φαινόλες (αρωματική διόλη).

Ακόμη πιο πρόσφατα, ο Dreyer, ο Ruoff και οι συνεργάτες τους το 2010 αξιολόγησαν και επανεξέτασαν τις διαρθρωτικές αναλογίες και τις διαφορές μεταξύ των παραπάνω δομικών μοντέλων του οξειδίου του γραφίτη. ^[40]

Ενώ οι μελέτες που αναφέρονται παραπάνω περιγράφουν πολλά από τα θεμελιώδη δομικά χαρακτηριστικά του οξειδίου του γραφίτη, είναι σαφές ότι μια καλύτερη εικόνα της λεπτής δομής του GO είναι απαραίτητη. Μια διαφορά από ένα ιδανικό φύλλο γραφενίου, το οποίο αποτελείται μόνο από τριγωνικά συνδεδεμένα sp^2 άτομα άνθρακα (2009) ^[41], είναι το ότι το GO φύλλο αποτελείται από ένα δίκτυο άνθρακα, που έχει σαν βάση εξαγωνικούς δακτυλίου, έχοντας και sp^2 – υβριδικά άτομα άνθρακα (σε μεγάλο βαθμό) και (εν μέρει) sp^3 - υβριδικούς άνθρακες που φέρουν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. ^{[37], [42]} Στο GO, τα άτομα άνθρακα που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (όπως υδροξύλιο, εποξειδικές, και καρβοξυλικές ομάδες) είναι sp^3 υβριδοποιημένα. Αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως οξειδωμένες περιοχές, και διαταράζουν το sp^2 συζευγμένο δίκτυο του πλέγματος του φύλλου γραφενίου. Το τελευταίο μπορεί να θεωρηθεί ως μη οξειδωμένη περιοχή. ^{[43], [44]}

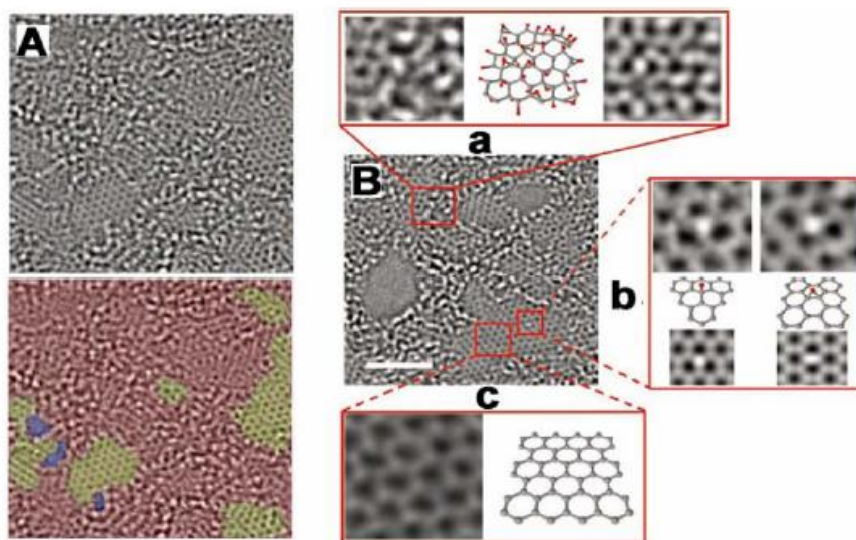
Αυτά τα sp^3 υβριδικά συμπλέγματα άνθρακα είναι ομοιόμορφα αλλά τυχαία τοποθετημένα είτε πάνω είτε κάτω από το στρώμα του γραφενίου. ^[45] Προκειμένου να διερευνηθεί η δομή του GO σε περισσότερο βάθος, διάφορες μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα, η τεχνική μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), δίνει άμεσα το εμφανές πάχος του GO μόνης στρώσης (περίπου 1 nm) στην εικόνα 1.17B, καθώς και των αριθμός των στρωμάτων. Από την άλλη πλευρά, το αγώγιμο AFM αποκαλύπτει τις ηλεκτρικές ανωμαλίες του GO. Επίσης, η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (STM) έχει χρησιμοποιηθεί για να εξεταστούν τα δομικά χαρακτηριστικά των φύλλων του GO.



Εικόνα 1.17 (A) Σχήμα του δομικού πρότυπου του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου (GO), δείχνοντας ότι το γραφένιο αποτελείται μόνο από τριγωνικά συνδεδεμένα sp^2 άτομα άνθρακα ενώ το GO αποτελείται από ένα μερικώς σπασμένο δίκτυο sp^2 -άνθρακα με φαινολικές ομάδες, υδροξυλικές και ομάδες εποξειδίου επί του βασικού στρώματος και ομάδες καρβοξυλικού οξέος στα άκρα. (B) AFM εικόνα ενός φύλλου GO. Το φαινομενικό πάχος ενός μοναδικού φύλλου είναι περίπου 1 nm ^[46] (C) STM εικόνα ενός μονοστρωματικού GO σε ιδιαίτερα προσανατολισμένο πυρολυτικό υπόστρωμα γραφίτη (HOPG) ^[43] Με πράσινο περίγραμμα σημειώνονται οι οξειδωμένες περιοχές.

Πρόσφατα, η άμεση απεικόνιση των ατόμων πλέγματος και τοπογραφικών ελαττωμάτων στο μονοστρωματικό GO έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας υψηλής ευκρίνειας μικροσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης (HRTEM) ^[47]. Αυτή είναι μια σημαντική ανακάλυψη για την εξερεύνηση της δομής του GO. Μέσω της HRTEM, οι Erickson et al. προσδιόρισαν τα ειδικά χαρακτηριστικά, σε ατομική κλίμακα, της μονοστιβάδας του GO, η οποία αποτελείται από τρεις μεγάλες περιοχές: τρύπες, γραφιτικές περιοχές, και υψηλής αντίθεσης διαταραγμένες περιοχές με ποσοστά κατά προσέγγιση από 2%, 16% και 82% του συνολικού

εμβαδού, αντίστοιχα (εικόνα 1.18). Οι συγγραφείς πρότειναν ότι οι τρύπες στο GO σχηματίζονται λόγω της απελευθέρωσης CO και CO₂ κατά τη διάρκεια επιθετικής οξείδωσης και της απολέπισης του φύλλου GO. Επίσης, πρότειναν ότι οι γραφιτικές περιοχές προέρχονται από την ατελή οξείδωση του βασικού στρώματος με τη διατηρημένη κυψελώδη δομή του γραφενίου, ενώ οι διαταραγμένες περιοχές του βασικού στρώματος είναι μια περιοχή με υψηλή πυκνότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Αυτές αποτελούνται από υδροξύλια, (1,2) εποξικά, και καρβονύλια, με κάθε άνθρακα πιθανότατα να οξειδώνεται χωρίς κάποια σειρά μεταξύ των λειτουργικών ομάδων. Επιπλέον, προτάθηκαν πιθανές ατομικές δομές για τις διαταραγμένες λειτουργικές ομάδες. Οι Gomez –Navarro et al. [48] χρησιμοποίησαν μια παραλλαγμένη-διορθωμένη HRTEM για να διαλευκάνουν περαιτέρω τις τοπολογικές ατέλειες στο GO. Αυτές περιλαμβάνουν τις κυριότερες συστάδες πενταγώνων και επταγώνων, όπως καθώς και τις στρεβλώσεις στο πλαίσιο και την τάση στο περιβάλλον πλέγμα.



Εικόνα 1.18 (A) διορθωμένη εικόνα TEM μίας μονοστοιβάδας GO. Στο κάτω μέρος, οι σπές υποδεικνύονται σε μπλε, χρώμα, οι γραφιτικές περιοχές σε κίτρινο και το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει τις διαταραγμένες περιοχές με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. (B) Μια άλλη διορθωμένη TEM εικόνα μιας μονοστοιβάδας GO για λεπτομερή εξέταση της κατασκευής. Η κλίμακα είναι 2 nm. Η εικόνα **a** δείχνει, από αριστερά προς τα δεξιά, ένα 1 nm² οξειδωμένης περιοχή του υλικού, μετά μια προτεινόμενη πιθανή ατομική δομή αυτής της περιοχής με άτομα άνθρακα με γκρι και οξυγόνου με κόκκινο και, τέλος, ο μέσος όρος μιας προσομοιωμένης TEM εικόνας της προτεινόμενης δομής. Η εικόνα **b** επικεντρώνεται στην λευκή κηλίδα που φαίνεται στη γραφιτική περιοχή. Αυτό το σημείο μετακινείται κατά μήκος της γραφιτικής περιοχής, αλλά έμεινε στάσιμο για τρία πλαίσια (6 s) σε μία θέση υδροξυλίου (αριστερό τμήμα της εικόνας β) και για επτά πλαίσια (14 s) σε μία (1,2)-εποξειδική θέση (δεξιό τμήμα της εικόνας β). Οι μορφές μπάλας- και-ραβδιού κάτω από τις εικόνες του μικροσκοπίου αντιπροσωπεύουν την προτεινόμενη ατομική δομή για αυτές τις λειτουργικές ομάδες. Η προσομοίωση της εικόνας TEM για την προτεινόμενη δομή συμφωνεί καλά με τα δεδομένα της TEM. Η εικόνα **c** δείχνει μια περιοχή 1 nm² γραφίτη και την ατομική δομή της περιοχής αυτής. [47], [48]

1.7 Εφαρμογές του GO

Το GO βρίσκει εφαρμογή κυρίως στην κατασκευή διάφανων αγώγιμων μεμβρανών. Είναι δυνατόν να εναποτεθεί φιλμ GO σε οποιοδήποτε υπόστρωμα και στη συνέχεια να μετατραπεί σε αγωγό. Αυτές οι επικαλύψεις μπορούν να χρησιμοποιούνται σε ηλιακά κύτταρα, ευέλικτα ηλεκτρονικά, χημικούς αισθητήρες, συσκευές υγρού κρυστάλλου, και ως αντικαταστάτης ινιδίου κασσιτέρου - οξειδίου (ITO) το οποίο είναι το παρόν υλικό για συσκευές με οθόνη αφής.

Το GO μπορεί να συνδυαστεί εύκολα με μια σειρά πολυμερών, σχηματίζοντας νανοσύνθετα, και σε μεγάλο βαθμό να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά, όπως την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας, τη θερμική σταθερότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του αρχικού πολυμερούς. Flakes GO σε στερεά κατάσταση μπορούν να επικολληθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας εξαιρετικά σταθερές και λεπτές δομές που μοιάζουν με χαρτί και μπορούν να είναι τσαλακωμένες, διπλωμένες και τεντωμένες. Τέτοια φιλμ GO βρίσκουν εφαρμογές σε αγωγούς ιόντων, σε εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, και σε μεμβράνες νανοδιήθησης.

Το GO και άλλες μορφές του έχουν πολύ μεγάλη περιοχή επιφάνειας. Αυτό το μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας επιτρέπει σε αυτά τα υλικά να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ηλεκτροδίων σε διπλά στρώματα πυκνωτές και μπαταρίες, καθώς και σε ηλιακά κύτταρα και σε κύτταρα καυσίμου. Η κατασκευή GO μπορεί να γίνει εύκολα σε μεγάλες ποσότητες σε σύγκριση με άλλα υλικά γραφενίου, και ως εκ τούτου, μπορεί σύντομα να χρησιμοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς. Η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου μπορεί στο μέλλον να βρει εφαρμογή στην αποθήκευση καυσίμου υδρογόνου στα υβριδικά αυτοκίνητα.

Επίσης το GO έχει ανακαλυφθεί ότι είναι φωσφορίζον και ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιοαισθητήρες, βοηθώντας στην εξεύρεση θεραπειάς για τον καρκίνο, μέσω της έγκαιρης ανίχνευσης της νόσου. Το GO έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε βιοαισθητήρες φθορισμού, προκειμένου να ανιχνεύσει τις πρωτεΐνες και το DNA, με την υπόσχεση της καλύτερης διάγνωσης του HIV. Επιπροσθέτως, το GO δοκιμάζεται σαν ένας φορέας φαρμάκου. Είναι καλύτερο σε σχέση με πολλά άλλα αντικαρκινικά φάρμακα, δεδομένου ότι δεν στοχεύει υγιή κύτταρα, μόνον όγκους, και έχει χαμηλή τοξικότητα.

Δεδομένου ότι η κατασκευή του GO είναι φθηνή, μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες όταν οι εφαρμογές του να γίνουν εμπορικές. Αυτό θα επιτρέψει περισσότερες ευκαιρίες για την ανάπτυξη αντιβακτηριακών υλικών και μπορεί να βοηθήσει στην επούλωση των πληγών από την καταστροφή των βακτηρίων. Τέτοια υλικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε ένα λεπτό χαρτί που χρησιμοποιείται για τη συσκευασία που θα είναι περισσότερο υγιεινές από τις σημερινές τεχνικές συσκευασίας. ^[49]

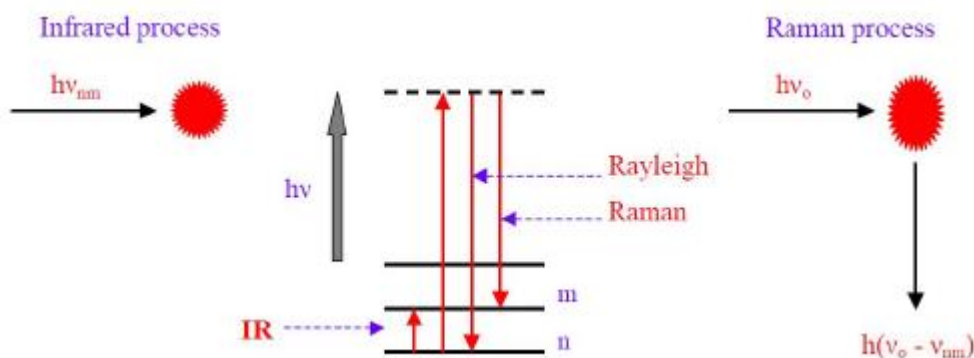
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Πειραματικές Τεχνικές και όργανα μετρήσεων

2.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (InfraRed spectroscopy, IR)

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως, ραδιοκύματα, ακτίνες x, κλπ.) με την ύλη. Τα άτομα, που αποτελούνται από ηλεκτρικά φορτισμένους πυρήνες και ηλεκτρόνια, μπορούν και αλληλεπιδρούν με το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο του φωτός και απορροφούν την ενέργεια που μεταφέρει.

Ένα άτομο/μόριο διεγείρεται μόνο από φωτόνια ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας μεταξύ του διεγερμένης και του ουδέτερης κατάστασης. Με ακτινοβολία (φως) υπέρυθρων συχνοτήτων ($10 - 12.800 \text{ cm}^{-1}$), λόγω της χαμηλής ενέργειας του φωτονίου, μπορούν να διεγερθούν μόρια από ένα δονητικό ενεργειακό επίπεδο σε άλλο. Η ενέργεια μιας τέτοιας ακτινοβολίας ($1 - 800 \text{ meV}$) είναι αρκετή, ώστε να προκαλέσει δονήσεις στα μόρια που την απορροφούν. Ωστόσο, οι περιστροφικές ενέργειες των μορίων είναι ακόμα μικρότερες από τις δονητικές, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη ακτινοβολία να είναι ικανή να προκαλέσει παράλληλα και περιστροφικές μεταπτώσεις. Στην περίπτωση αυτή, η φασματοσκοπία ονομάζεται *δονητική (vibrational spectroscopy)*.

Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές αποτελούν τα πιο χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση της φύσης των χημικών δεσμών ενός συστήματος και την μελέτη χημικών αντιδράσεων. Τέτοιες τεχνικές είναι οι φασματοσκοπία FTIR και η φασματοσκοπία Raman οι οποίες είναι μη καταστροφικές ως προς το δείγμα και σχετίζονται κυρίως με μελέτες μεταβάσεων μεταξύ δονητικών και περιστροφικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης, ιόντων και μορίων.



Εικόνα 2.1. Διέγερση με IR και Raman φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου προκύπτει από απορρόφηση της ακτινοβολίας και μετάβαση σε ανώτερο ενεργειακό επίπεδο, ενώ η Raman φασματοσκοπία διαφέρει από την υπέρυθρη IR στο ότι η πληροφορία αποκτάται από σκέδαση φωτός. Κατά τη διαδικασία της Raman έχουμε διέγερση φωτονίων σε ένα virtual επίπεδο και μη ελαστική σκέδαση των φωτονίων κατά την αποδιέγερση (εικόνα 2.1). Ένα ποσοστό των φωτονίων παραμένουν ενεργειακά αμετάβλητα και επιστρέφουν στην κατώτερη ενεργειακά στάθμη (τότε έχουμε την λεγόμενη σκέδαση Rayleigh), ενώ

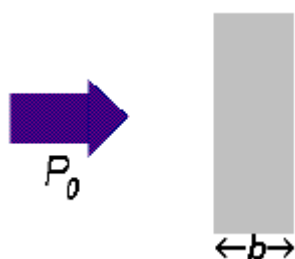
ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδάζονται με μεταβολή της ενέργειάς τους (σκέδαση Raman).

Επίσης, διαφορετικοί κανόνες επιλογής καθορίζουν τις εντάσεις των παρατηρούμενων τρόπων δόνησης. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία έχουμε απορρόφηση όταν αλλάζει η μόνιμη διπολική ροπή του τρόπου δόνησης του μορίου, ενώ η σκέδαση Raman σχετίζεται με κανονικούς τρόπους που παράγουν αλλαγή στην πολωσιμότητα ή επαγόμενη διπολική ροπή του μορίου. Για τον λόγο αυτό τα πιο έντονα χαρακτηριστικά στα φάσματα Raman παρουσιάζουν οι συμμετρικοί τρόποι έκτασης και οι ασύμμετροι στα φάσματα IR. Αυτή η διαφορά των δύο τεχνικών καθιστά την Raman φασματοσκοπία πιο ευνοϊκή για την μελέτη βιολογικών συστημάτων καθώς υπάρχει πολύ μικρότερη φασματική παρεμβολή από τους τρόπους δόνησης των μορίων του νερού, οι οποίοι είναι τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά στα φάσματα υπέρυθρου. Όμως οι δυο αυτές τεχνικές είναι συμπληρωματικές, διότι προκύπτουν από διαφορετική διαδικασία, και οι μεταβάσεις που επιτρέπονται στη φασματοσκοπία Raman είναι απαγορευμένες στο IR. ^[52]

2.1.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – InfraRed spectroscopy, FT-IR)

Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάμε την απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από το δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Το μόριο απορροφά ενέργεια $\Delta E = h\nu$ από την IR πηγή (που εκπέμπει ακτινοβολία έντασης I) σε κάθε δονητική μετάβαση.

Η διέλευση μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ του 0 και του 1 και συχνά εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό (οπότε οι τιμές που μπορεί να πάρει βρίσκονται μεταξύ του 0 και του 100%). Η απορρόφηση και η διέλευση σχετίζονται επομένως ως εξής:



Εικόνα 2.2. Προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δείγμα πάχους b .

$$P = P_0 \text{Exp}[-a b]$$

Όπου:

P : Ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διέλευση δείγματος

P_0 : Ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

a : σταθερά απορρόφησης

b : πάχος δείγματος

Ενώ η σχέση Απορρόφησης A(%), Σκέδασης S(%), Διαπερατότητας T(%), Ανάκλασης R(%) είναι:

$$A(\%) + S(\%) + T(\%) + R(\%) = 100 (\%)$$

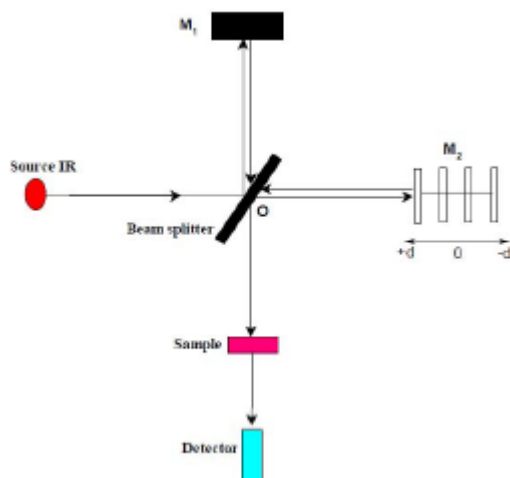
Η πλέον χρήσιμη σχέση στην φασματοφωτομετρία απορρόφησης προκύπτει από τον συνδυασμό του νόμου του **Lambert** (κάθε στρώμα, ίσης επιφάνειας, ενός απορροφητικού μέσου απορροφά ίσο ποσοστό της ακτινοβολίας που το διασχίζει) και του νόμου του **Beer** (η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι ανάλογη προς την συγκέντρωση της απορροφητικής ουσίας).

Το φάσμα απορρόφησης και ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε μήκος κύματος λ είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν μοναδικά συγκεκριμένα μόρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για ποσοτικοποίηση, όσο και για χαρακτηρισμό δειγμάτων. ^[52]

2.1.2 Η αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου FTIR

Τα δονητικά φάσματα λαμβάνονται με ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR. Αυτό έχει ως βάση λειτουργίας το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα. Μαθηματική επεξεργασία του συμβολογραφήματος (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR. Το συμβολόμετρο (interferometer) δύο δεσμών, αρχικά σχεδίασε ο Michelson το 1891. Πολλά άλλα συμβολόμετρα δύο δεσμών έχουν σχεδιαστεί μετά απ' αυτό, τα οποία μπορεί να είναι χρήσιμα για μερικές ιδιαίτερες εφαρμογές. Ωστόσο, η αρχή λειτουργίας των συμβολόμετρων δύο δεσμών είναι παρόμοια.

Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή.



Εικόνα 2.3. Σχηματικό διάγραμμα του συμβολόμετρου Michelson

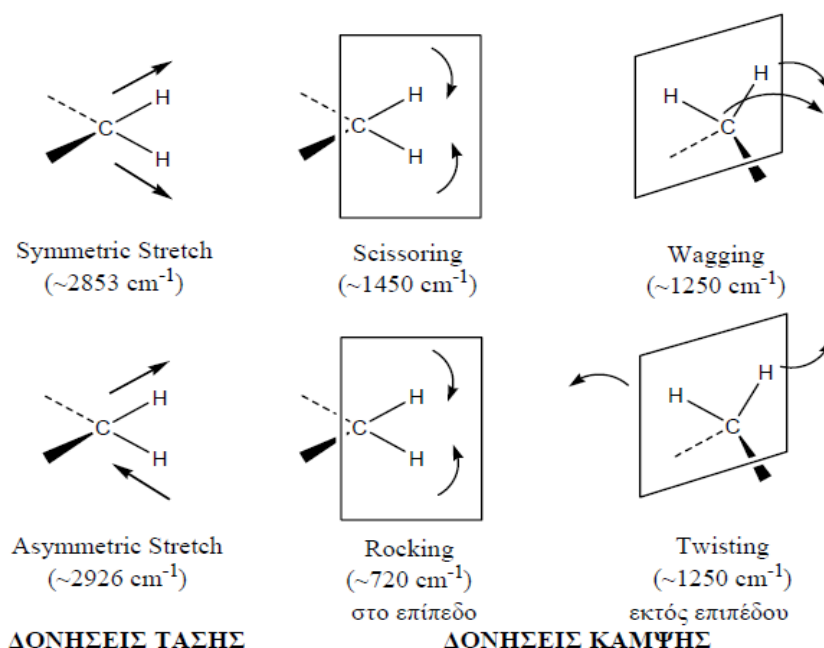
Όλα τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson (εικόνα 2.3). Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης όπου είναι φτιαγμένος από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr και το 50% της ακτινοβολίας ανακλάται και το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή. Ο διαχωριστής είναι τοποθετημένος σε γωνία 45° , ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστες οι εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που ανακλάται, όσο και εκείνου που διαπερνά. Η ακτινοβολία που παράγεται από την IR πηγή προσπίπτει στον διαχωριστή δέσμης, ο οποίος διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το ένα τμήμα στο κάτοπτρο M_1 και το άλλο μισό στο M_2 . Η ανακλώμενη ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο σταθερό καθρέπτη, ο οποίος βρίσκεται σε απόσταση L από το διαχωριστή. Η δέσμη ανακλάται και επιστρέφει στο διαχωριστή. Το δεύτερο κλάσμα της IR ακτινοβολίας που διαπερνά τον διαχωριστή, αφού διανύσει απόσταση $(L+d)$, ανακλάται από τον κινούμενο καθρέπτη και επανέρχεται στον διαχωριστή. Έτσι, η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών είναι $\delta=2d$. Οι δύο ανακλώμενες δέσμες, όταν επιστρέψουν στο διαχωριστή, συμβάλουν έχοντας διανύσει διαφορετικό οπτικό δρόμο. Με την διαδικασία αυτή, δημιουργούνται οι κροσσοί συμβολής μέσω των οποίων γίνεται η κατάλληλη επιλογή των μηκών κύματος.

Στην περίπτωση μονοχρωματικής δέσμης φωτός μήκους κύματος λ (αν και στην περίπτωση της φασματοφωτομετρίας FT-IR δεν χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία) που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα B , υπόκειται σε ενισχυτική ή καταστροφική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της πλάκας B από τα κάτοπτρα M_1 και M_2 . Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται ενισχυτική συμβολή με αποτέλεσμα να τετραπλασιάζεται η ένταση. Εάν, όμως οι αποστάσεις της B από τα M_1 και M_2 δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στην B , όπου και αλληλοεξουδετερώνονται.^{[50], [51], [52]}

Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα. Κατά την έξοδο από το συμβολόμετρο έχουμε επαλληλία των διαφόρων φασματικών συνιστωσών των επιμέρους δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους εντάσεων ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε κάθε φασματική περιοχή. Έτσι για μηδενική διαφορά οπτικού δρόμου όλες οι φασματικές συνιστώσες είναι σε φάση και η συνολική ένταση ακτινοβολίας είναι μέγιστη. Καθώς αυξάνεται η διαφορά οπτικού δρόμου ΔL η επαλληλία για κάθε φασματική συνιστώσα οδηγεί σε μέγιστο η ελάχιστο ανάλογα με τον λόγο $\Delta L/\lambda$. Έτσι η συνολική ένταση μειώνεται ή αυξάνεται με όλο και μικρότερο πλάτος διαμόρφωσης. Μετά από μια μέγιστη διαφορά οπτικού δρόμου δεν υπάρχει πια κανένας συσχετισμός φάσης μεταξύ των διαφόρων φασματικών συνιστωσών και η συνολική ένταση είναι πια σταθερή και ανεξάρτητη από την διαφορά οπτικού δρόμου. Όπως αποδεικνύεται το πλάτος διαμόρφωσης των πολυχρωματικών κροσσών συμβολής είναι συνάρτηση ως συνάρτηση του της διαφοράς οπτικού

δρόμου σχετίζεται με τον μετασχηματισμό Fourier της φασματικής κατανομής της πηγής.^[52]

Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου, τα άτομα των μορίων βρίσκονται σε μια ενεργειακή κατάσταση όμως δεν μένουν ακίνητα αντιθέτως εκτελούν δονητικές και περιστροφικές κινήσεις. Όταν μια δέσμη φωτός εισέρχεται στο δείγμα που μελετάται τα μόρια της ακτινοβολίας που διέρχεται διεγείρονται αυξάνοντας έτσι την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους. Για να μπορούν τα μόρια του δείγματος να απορροφούν στο υπέρυθρο φάσμα θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με την συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα άτομα στο μόριο εξαρτώνται μόνο από τις μάζες των ατόμων, τον τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου. Τα μόρια για να μπορούν να απορροφούν στο IR πρέπει να μεταβάλλεται η διπολική ροπή τους κατά την διάρκεια της δόνησης, αφού όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Οι δονήσεις που λαμβάνουν μέρος σε φάσματα υπέρυθρου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις δονήσεις τάσης και τις δονήσεις κάμψης, όμως υπάρχουν και άλλα είδη παραμορφώσεων της δομής των μορίων όπως το σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting) και η ψαλιδωτή κίνηση (scissoring). Στις δονήσεις τάσης, τα άτομα του δεσμού πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κατά μήκος του δεσμού, ενώ στις δονήσεις κάμψης τα άτομα των γειτονικών δεσμών κινούνται έτσι ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών (Σχήμα 2.4).



Εικόνα 2.4. Οι κυριότεροι τρόποι κάμψης και τάσης ενός μορίου.

2.1.3 Δυνατότητες και Πλεονεκτήματα Φασματοφωτόμετρου FT-IR

Η τεχνική αυτή του FT-IR έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές φασματοσκοπίας. Χρησιμοποιεί το συμβολόμετρο Michelson για επιλογή μήκους κύματος και το μετασχηματισμό Fourier για τη δημιουργία του φάσματος. Κατά συνέπεια παίρνουμε φάσματα υψηλής ποιότητας.

Στην τεχνική FTIR με διαβαθμισμένο πλέγμα (grating) χρησιμοποιείται ένα πλέγμα οπτικά διαβαθμισμένο για την ανάλυση της IR και την επιλογή μίας μονοχρωματικής ακτινοβολίας, το οποίο αποτελείται από μια επιφάνεια που έχει επιστρωθεί με μια λεπτή γυαλιστερή μεταλλική στοιβάδα πάνω στην οποία έχουν χαραχθεί αυλάκια.

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα:

- Καταρχήν, η χρήση υπολογιστή στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.
- Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποιοτικής/ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος.
- Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FT-IR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φωτομέτρου.
- Σε σύγκριση με τα συμβατικά IR φασματοφωτόμετρα με διαβαθμισμένο πλέγμα, τα FTIR φασματοφωτόμετρα υπερέχουν σημαντικά, καθώς ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο (S/N) είναι πολύ μεγαλύτερος. Η υπεροχή των FTIR φασματοφωτόμετρων οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους, που έχουν ως αποτέλεσμα:
 - 1) όλες οι συχνότητες που εκπέμπονται από την πηγή να φθάνουν ταυτόχρονα στον ανιχνευτή
 - 2) ένα μεγάλο εμβαδόν της δέσμης να περνά μέσα από το δείγμα και
 - 3) η θέση του κινούμενου καθρέπτη να προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια.

Τα φάσματα που λάβαμε στα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer FT-IR με ανιχνευτή RT-DLaTGS (room temperature deuterated, L-alanine doped triglycine sulfate) (εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5. Φασματοφωτόμετρο FT-IR Perkin Elmer

2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ (UV/Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους (UltraViolet, UV) και ορατού (Visible, Vis) 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. Στην φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους, η απορροφούμενη ενέργεια αντιστοιχεί στην ποσότητα που απαιτείται για τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό σε κάποιο άλλο.

2.2.1 Μεταβάσεις σε ενεργειακά επίπεδα

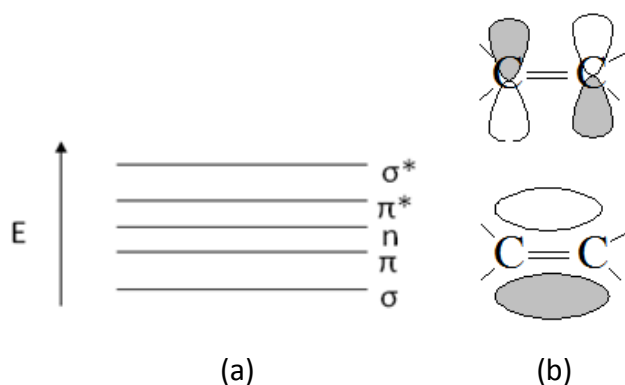
Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις εμφανίζονται στην περιοχή ορατού – υπεριώδους (UV/Vis), συγκεκριμένα χωρίζονται σε τρεις περιοχές την ορατή περιοχή (400-700nm), την κυρίως υπεριώδη περιοχή (200- 400 nm) και την άπω υπεριώδη περιοχή (κάτω των 200 nm).

Τα ηλεκτρόνια των οργανικών μορίων κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες τα σ -ηλεκτρόνια, τα π - ηλεκτρόνια και τα n - ηλεκτρόνια που δεν μπορούν να πάρουν μέρος στους δεσμούς και συγκρατούνται ασθενέστερα. Τα σ -ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά όταν βρίσκονται προσκολλημένα στους πυρήνες όμως απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για να μπορέσουν να μεταβούν σε άλλο ενεργειακό επίπεδο. Τα n - ηλεκτρόνια απαιτούν λιγότερη ενέργεια από τα π -ηλεκτρόνια για να μεταβούν σε άλλα ενεργειακά επίπεδα. Οι μεταβάσεις σ - σ^* βρίσκονται στην άπω υπεριώδη περιοχή δηλαδή η μετάβαση από ένα δεσμικό σ - ηλεκτρόνιο σε ένα μη δεσμικό σ -ηλεκτρόνιο που απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος ανήκει σε αυτή την περιοχή. Οι μεταβάσεις π - π^* και n - σ^* εμφανίζονται στην διαχωριστική γραμμή της άπω και της κυρίως υπεριώδους περιοχής. Οι n - π^* μεταβάσεις που βρίσκονται στην κυρίως υπεριώδη περιοχή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του ότι

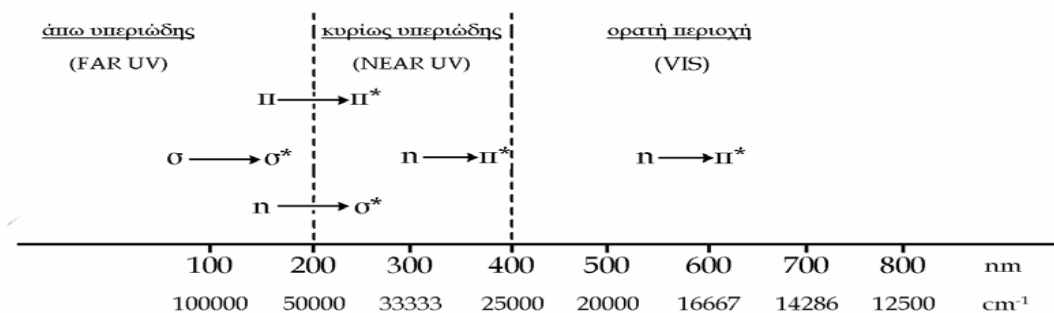
απορροφούν σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Στην ορατή περιοχή οι μεταβάσεις που υπάρχουν είναι οι $n-\pi^*$, όπου με την παρουσία δύο ή περισσότερων διπλών δεσμών στα οργανικά μόρια παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στα φάσματα UV/Vis. [54]

2.2.1 Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις

Μια από τις πιο σημαντικές πειραματικές μεθόδους για την μελέτη μοριακών συστημάτων είναι οι φασματοσκοπικές, οι οποίες μελετούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Τα μόρια μπορούν να απορροφούν ή να εκπέμπουν φωτόνια ενέργειας $E=h\nu$. Όπου ν είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας και h η σταθερά του Planck. Το ορατό φως εμφανίζει ιδιότητες κύματος και σωματιδίου σύμφωνα με το κυματοσωματιδιακό δυισμό του φωτός. Το σωματίδιο είναι ένα φωτόνιο ενώ το άτομο είναι η πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο ορατό ή όχι. Αυτό είναι αποτέλεσμα του φαινομένου ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα του ατόμου σε καθορισμένες τροχιές που εκπροσωπούν ένα ενεργειακό επίπεδο η κάθε μία. Τα ηλεκτρόνια απορροφούν ενέργεια από εξωτερικούς παράγοντες και κατευθύνονται σε ανώτερη ενεργειακή στάθμη, αυτή η κατάσταση είναι ασταθής και συνήθως χάνει την επιπλέον ενέργεια με αποτέλεσμα να επιστρέφει πίσω στην ενεργειακή κατάσταση που βρισκόταν. Για να γίνει αυτό εκπέμπει φωτόνια, η ενέργεια των οποίων είναι ίση με αυτή που απορρόφησε το ηλεκτρόνιο.



Εικόνα 2.6 (a) Ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών (b) $\pi-\pi^*$ μετάβαση σε δεσμό άνθρακα



Εικόνα 2.7. Περιοχές μετάβασης ανάλογα με το ποσό ενέργειας που απορροφούν τα ηλεκτρόνια

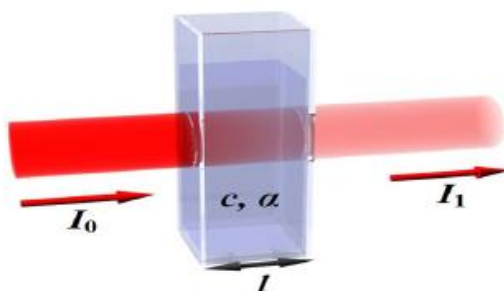
2.2.2 Νόμος των Beer – Lambert

Η βασική αρχή της μεθόδους της φασματοσκοπίας στηρίζεται στο νόμο των Beer-Lambert. Η ποσοτικοποίηση της απορρόφησης γίνεται με τη μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα που μελετάται. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από ένα διάλυμα το οποίο περιέχει μια ουσία που απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορροφήσεώς της από την ουσία. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Ο νόμος των Beer – Lambert

$$A = -\log(T) = \epsilon \cdot b \cdot c$$

όπου A είναι η απορρόφηση, ϵ ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, b το πάχος της κυψελίδας και c είναι η συγκέντρωση της χημικής ένωσης που απορροφά

ισχύει γενικά σε αραιά διαλύματα, οι μετρήσεις των οποίων δίνουν τιμές απορρόφησης (A) μέχρι το 2.5. Αυτό συμβαίνει γιατί στα πυκνότερα διαλύματα τα μόρια της ουσίας βρίσκονται σε πιο κοντινές θέσεις και έτσι η απορρόφηση της ακτινοβολίας δεν είναι αποτελεσματική, με αποτέλεσμα οι τιμές των απορροφήσεων να είναι μικρότερες των αναμενόμενων.

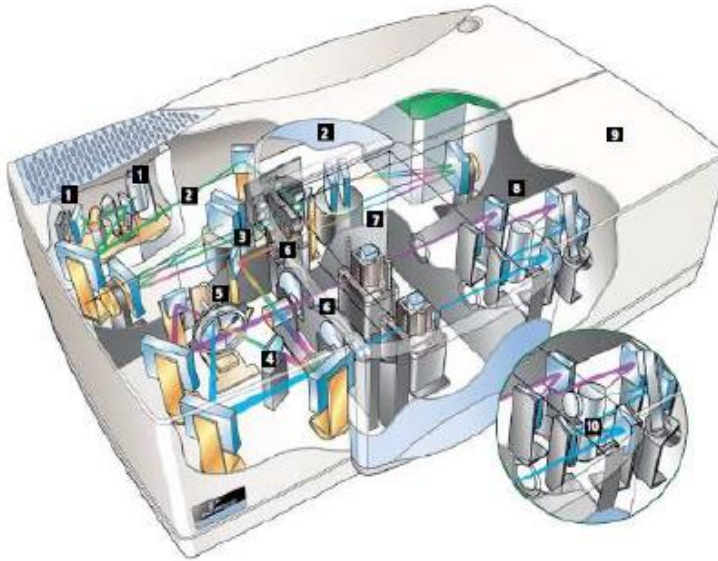


Εικόνα 2.8. Διεργασία της απορρόφησης και μεταβολή της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (I_0) μετά από διέλευση από δείγμα πάχους l και συγκέντρωσης C .

Η μέτρηση της απορρόφησης ενός δείγματος συγκέντρωσης C , μέσα σε κυψελίδα πάχους l , σχετίζεται άμεσα με την αλληλεπίδραση μεταξύ των φωτονίων και των μορίων του δείγματος που μελετώνται. Η αλληλεπίδραση αυτή πραγματοποιείται υπό την μορφή συγκρούσεων, όπου η κάθε σύγκρουση είναι ευθέως ανάλογη με τον αριθμό των φωτονίων και των αριθμό των μορίων. ^[54]

2.2.3 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου Ορατού - Υπεριώδους

Στο σχήμα 2.6 που ακολουθεί βλέπουμε στο σημείο (1) την πηγή ακτινοβολίας όπου γίνεται η διέγερση με δύο λυχνίες που εκπέμπουν σε διαφορετικές περιοχές ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η μία είναι η λάμπα εκκένωσης δευτερίου (D_2) για τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στην υπεριώδη περιοχή (10–380 nm) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και η δεύτερη μια λάμπα πυρακτώσεως αλογόνου ή βολφραμίου (W) για τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο ορατό τμήμα (380-700 nm).



Εικόνα 2.9. Σχηματική απεικόνιση της δομής ενός φασματοφωτομέτρου και της αρχής λειτουργίας του.

Η λάμπα βολφραμίου ή αλογόνου βρίσκεται σε ένα γυάλινο περίβλημα όπου σπείραμα από σύρμα βολφραμίου πυρακτώνεται με ηλεκτρικό ρεύμα και φωτοβολεί. Η ακτινοβολία της κάθε λάμπας ανακλάται σε ένα κάτοπτρο μονοχρωμάτορα (σημείο 2) όπου ένα φράγμα περιθλάσεως μπλοκάρει τα μήκη κύματος που δεν είναι επιθυμητά, επιτρέποντας τη διέλευση μόνο της προεπιλεγμένης μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Ακολουθως βλέπουμε (σημείο 3) την εναλλαγή δέσμης δείγματος και διαλύματος αναφοράς. Σε αυτό το σημείο η δέσμη διαχωρίζεται σε δύο τμήματα, ένα για το διάλυμα του δείγματος και ένα για το τυφλό ή διάλυμα αναφοράς. Η κάθε μια από τις δέσμες διέρχεται από την κάθε κυψελίδα ξεχωριστά όπου λαμβάνει χώρα η απορρόφηση. Οι 17 κυψελίδες είναι κατασκευασμένες από χαλαζία για μετρήσεις στην περιοχή του υπεριώδους ή από γυαλί για μετρήσεις στο ορατό.

Τέλος, στο σημείο (4) βρίσκεται ο ανιχνευτής και οι συλλέκτης – καθρέφτης όπου μετά την διέλευση των δεσμών φως από τις κυψελίδες, κατευθύνονται προς τους αντίστοιχους ανιχνευτές για την μετατροπή του οπτικού σήματος σε ηλεκτρικό και για την ενίσχυση του. Στο φασματοφωτόμετρο την θέση των ανιχνευτών την καταλαμβάνουν οι φωτοδιόδοι πυριτίου, οι οποίοι αποτελούνται από ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο στο οποίο έχει αποτεθεί στρώμα ημιαγωγού. Στην επιφάνεια του ημιαγωγού υπάρχει διαφανές μεταλλικό στρώμα που δρα ως δεύτερο ηλεκτρόδιο-συλλέκτης. Καθώς προσπίπτει ακτινοβολία στην επιφάνεια του ημιαγωγού, προκαλείται ροή ηλεκτρονίων από τον αγωγό προς το μεταλλικό στρώμα.^{[53], [54]}

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Perkin–Elmer Lambda 40 (εικόνα 2.10).



Εικόνα 2.10. Φασματοφωτόμετρο Perkin–Elmer Lambda 40

2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM (Scanning Electron Microscopy)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις πιο σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης για την μελέτη της υφής των υλικών, όπως μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων, επιφανειακά χαρακτηριστικά, ασυνέχειες της επιφάνειας καθώς μπορεί ακόμη να συνεισφέρει στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της επιφάνειας με την φασματοσκοπική μέθοδο της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων-Χ (Energy Dispersive Spectroscopy).^[55]

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε μεγεθύνσεις έως x1000 και σε Δ.Ι. της τάξεως 0.2μm (όριο το οποίο θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματος).

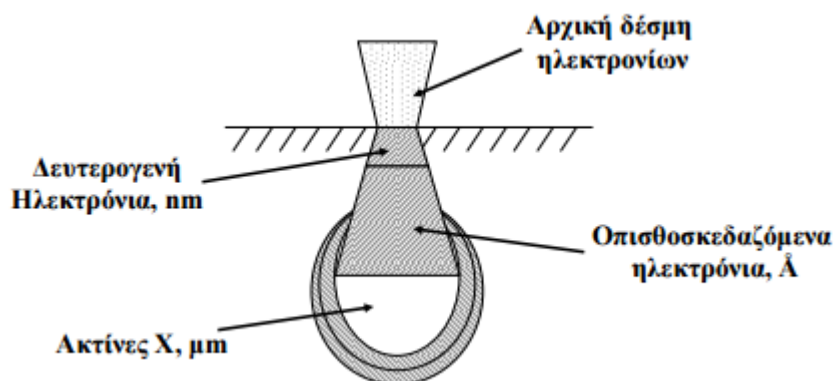
Το Η.Μ. Σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φώς. Η Δ.Ι. ενός SEM εξαρτάται από την διάμετρο της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα, το ρεύμα της δέσμης, τη μεγέθυνση του ειδώλου, τον τύπο των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση και τα σφάλματα του φακού.

	Μεγέθυνση	Βάθος Πεδίου	Resolution
Οπτικό Μικροσκόπιο	4x – 1400x	0,5mm	0,2mm
SEM	10x – 500Kx	30mm	1,5nm

Πίνακας 2.1. Σύγκριση Οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

2.3.1 Αρχή Λειτουργίας

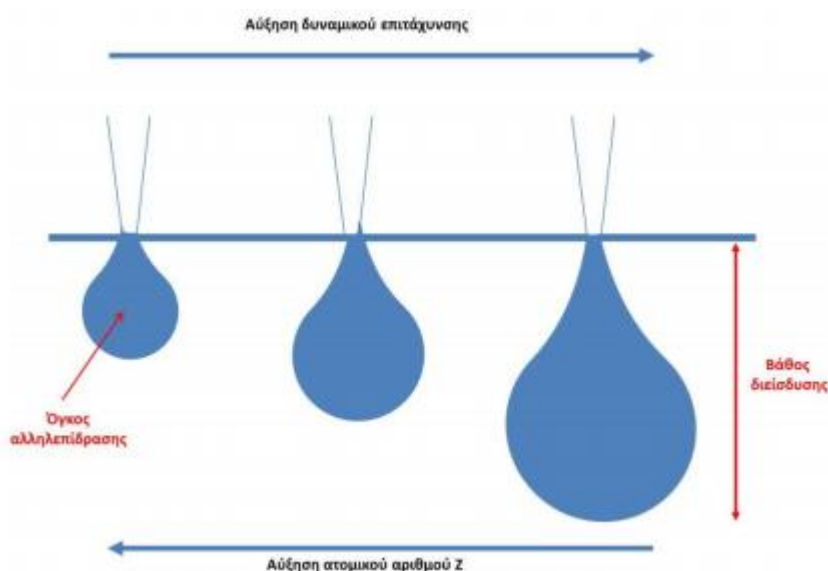
Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος σε μία καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου η δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το στερεό ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης (Εικόνα 2.11).



Εικόνα 2.11. Όγκος αλληλεπίδρασης και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους με τις δύο τελευταίες να είναι οι πλέον καθοριστικές:

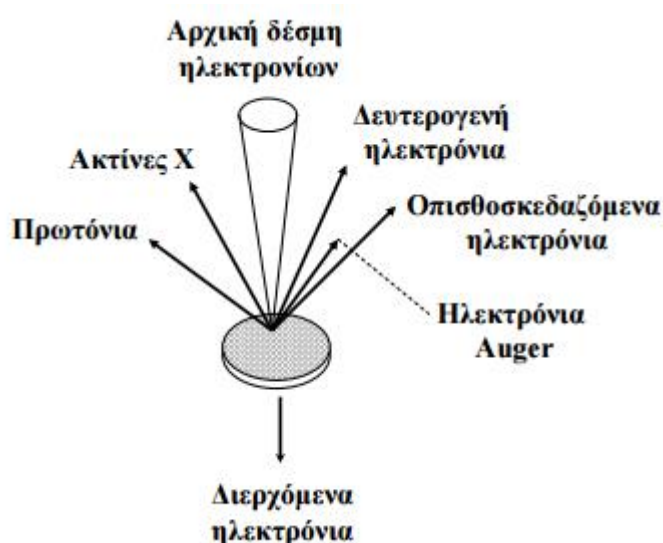
1. Ποσότητα των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στην δέσμη (emission current)
2. Διάμετρος της δέσμης (spot size)
3. Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
4. Είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)



Εικόνα 2.12. Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης.

Οι αλληλεπιδράσεις της δέσμης των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια δείγματος οι οποίες εκτός από τα δευτερογενή φαινόμενα που καταγράφονται περιλαμβάνουν:

1. Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να αποφευχθεί αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο.
2. Ελαστική Σκέδαση ηλεκτρονίων, όσο μεγαλύτερη η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων τόσο μικρότερη είναι η απώλεια ενέργειας.
3. Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, όσο μικρότερη η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων τόσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια ενέργειας.
4. Θέρμανση δείγματος.



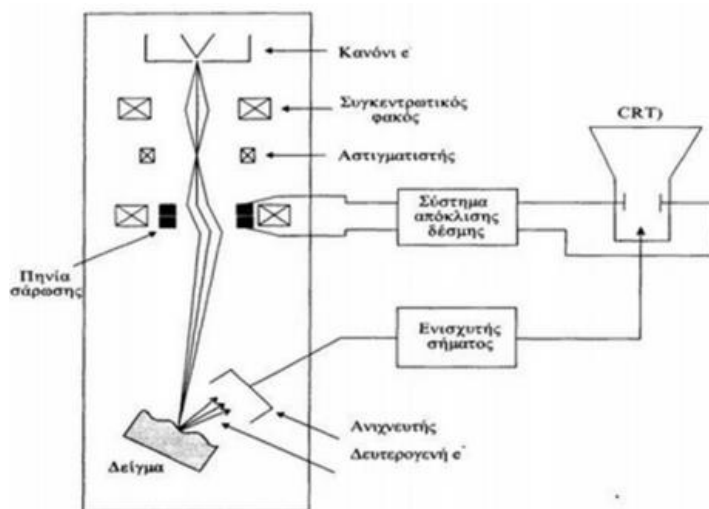
Εικόνα 2.13. Αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Στην Η.Μ. Σάρωσης η εικόνα της μορφολογίας του δείγματος δημιουργείται από δέσμη ηλεκτρονίων, διαμέτρου τουλάχιστον 5nm, τα οποία προκαλούν είτε δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια (δηλ. ηλεκτρονίων τα οποία εκπέμπονται από το δείγμα λόγω της πρόσπτωσης της ηλεκτρονικής δέσμης), είτε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscatter electrons, δηλ. ηλεκτρονίων της αρχικής δέσμης τα οποία σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνίες σκέδασης μεταξύ 90° και 180°) και δημιουργούν την εικόνα της επιφάνειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρή κινητική ενέργεια (10–50eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για το ανάγλυφο αλλά και σχετική σύσταση του δείγματος καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται. ^[55]

Η αρχή λειτουργίας του Η.Μ. Σάρωσης είναι συνοπτικά η ακόλουθη:

1. Αρχικά παράγεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από ένα ‘πολυβόλο/κανόνι’ (gun) ηλεκτρονίων, η οποία επιταχύνεται από ηλεκτρικό πεδίο και εστιάζεται σε ένα σημείο του δείγματος με βοήθεια δύο συγκεντρωτικών φακών.

2. Ανάμεσα στους 2 φακούς υπάρχει ένας 'αστιγματιστής' για τη διόρθωση του αστιγματισμού. Το σημαντικό στοιχείο είναι ότι η δέσμη μπορεί να εστιάσει σε μια κηλίδα διαμέτρου μόνο 5-20 nm.
3. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπερ-υψηλού κενού που επιτυγχάνεται με την βοήθεια μιας αντλίας δευτερογενούς κενού (διαχύσεως ή τουρμπο-μοριακή) η οποία υποστηρίζεται συνήθως από μηχανική αντλία.
4. Στον δεύτερο συγκεντρωτικό φακό βρίσκονται δύο ζευγάρια πηνίων σάρωσης που αποκλίνουν την δέσμη ηλεκτρονίων έτσι ώστε αυτή να σαρώνει μια περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος, με τρόπο ανάλογο με την σάρωση του ειδώλου σε μία τηλεοπτική οθόνη.
5. Η δέσμη παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια στην περιοχή του δείγματος που προσπίπτει και αυτά συλλέγονται από έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων, ο οποίος φέρει κατάλληλο σύστημα που μετατρέπει κάθε ηλεκτρόνιο σε φωτόνιο.
6. Αυτά οδηγούνται σε έναν φωτοπολλαπλασιαστή, όπου και παίρνουν την μορφή ηλεκτρικών παλμών, που ενισχύονται από έναν ενισχυτή σήματος και χρησιμοποιούνται για να διαμορφώσουν την φωτεινότητα μιας λυχνίας καθοδικών ακτίνων (CRT). Το σύστημα ελέγχου της δέσμης ηλεκτρονίων στην λυχνία είναι το ίδιο με αυτό που ελέγχει τα πηνία σάρωσης στο θάλαμο του μικροσκοπίου. Με τον τρόπο αυτό κάθε σημείο του δείγματος στην περιοχή που διερευνάται αντιστοιχεί σε ένα σημείο στην λυχνία, όπως γίνεται και στην τηλεόραση.
7. Η φωτεινότητα καθορίζεται από την ένταση των εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων στην περιοχή του δείγματος που προσπίπτει η δέσμη των ηλεκτρονίων και καταγράφεται από τον ανιχνευτή, και επομένως από την μορφολογία της περιοχής αυτής. Έτσι τρύπες και διάφορες εσοχές της επιφάνειας εμφανίζονται μαύρες στην οθόνη, καθώς λίγα από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που παράγονται φτάνουν στον ανιχνευτή, ενώ αντίθετα οι εξοχές της επιφάνειας εμφανίζονται λευκές.



Εικόνα 2.14. Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του S.E.M.

Τα δείγματα των RGO films που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μελετήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscope - FESEM) JEOL JSM -7401f FESEM του εθνικού κέντρου έρευνας φυσικών επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) Δημόκριτος.



Εικόνα 2.15.α) JEOL JSM -7401f FESEM

Επίσης χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο Olympus MX51 του καθαρού χώρου του κέντρου που φαίνεται στην εικόνα 2.15β.



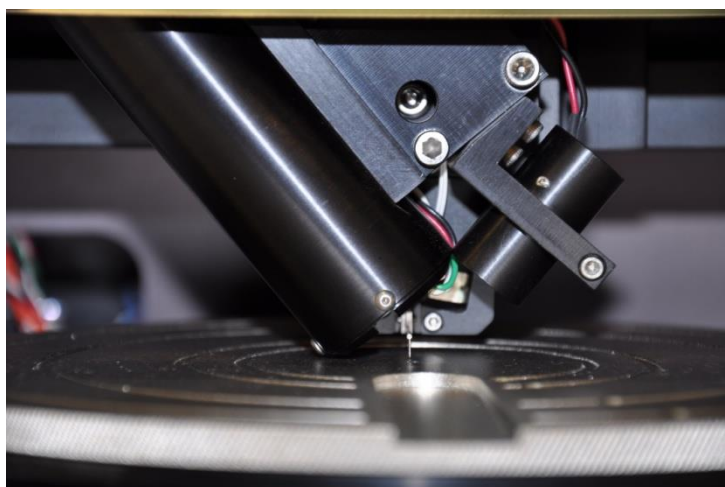
β) Οπτικό μικροσκόπιο Olympus MX51

2.4 Προφιλόμετρο επιφάνειας

Το προφιλόμετρο είναι ένα όργανο μέτρησης που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του προφίλ μιας επιφάνειας, προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί η τραχύτητα της και το πάχος της.

Ιστορικά το προφιλόμετρο ήταν μια συσκευή παρόμοια με αυτή του φωνογράφου που μετρά μια επιφάνεια καθώς αυτή κινείται σε σχέση με τη γραφίδα του προφιλόμετρου επαφής, όμως με την εμφάνιση των πολυάριθμων τεχνικών προφίλομετρίας μη-επαφής η έννοια αυτή έχει αλλάξει.

Στο προφιλόμετρο επαφής μια γραφίδα από διαμάντι κινείται κάθετα σε επαφή με ένα δείγμα και στη συνέχεια μεταφέρεται πλευρικά κατά μήκος του δείγματος για μια καθορισμένη απόσταση και καθορισμένη δύναμη επαφής. Ένα προφιλόμετρο μπορεί να μετρήσει μικρές διακυμάνσεις επιφάνειας σε κατακόρυφη μετατόπιση της γραφίδας ως συνάρτηση της θέσης. Ένα τυπικό προφιλόμετρο μπορεί να μετρήσει μικρές κάθετες χαρακτηριστικές διακυμάνσεις που κυμαίνονται σε ύψος από 10nm έως 1mm. Η θέση ύψους της γραφίδας διαμαντιού παράγει ένα αναλογικό σήμα το οποίο μετατρέπεται σε ένα ψηφιακό σήμα και αποθηκεύεται, ώστε να αναλυθεί. Η ακτίνα της γραφίδας κυμαίνεται από 20 nm έως 50 μm, και η οριζόντια ανάλυση ελέγχεται από την ταχύτητα σάρωσης και το ρυθμό δειγματοληψίας δεδομένων του σήματος. Η δύναμη εντοπισμού της γραφίδας μπορεί να κυμαίνεται από λιγότερο από 1 έως 50 χιλιοστόγραμμα. ^[59]



Εικόνα 2.16. Γραφίδα από προφιλόμετρο επαφής.^[56]

Οι μετρήσεις του πάχους των δειγμάτων των πειραμάτων έγιναν με το προφιλόμετρο επιφάνειας AMBIOS TECHNOLOGY XP-2 (Εικ.10). Τα δείγματα που επιστρώθηκαν με GO χαραχθηκαν πριν και μετά τη θερμική τους επεξεργασία και μετρήθηκε το πάχος τους.

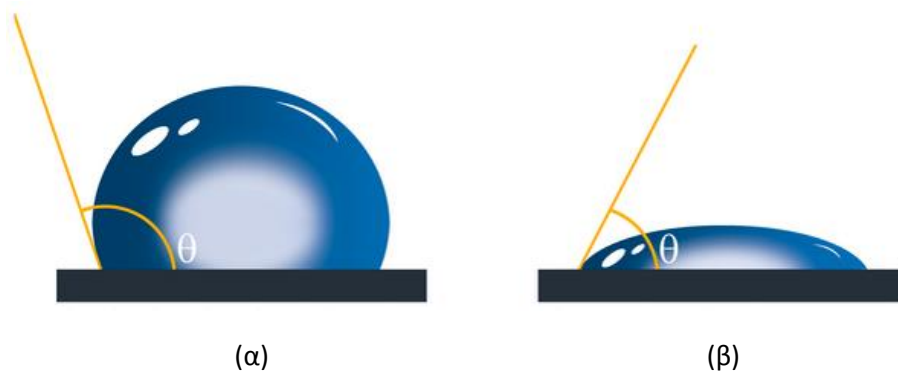


Εικόνα 2.17. Προφιλόμετρο επιφάνειας AMBIOS TECHNOLOGY XP-2

2.5 Γωνία επαφής

Η κύρια διαγνωστική μέθοδος που περιγράφει το φαινόμενο της υδροφιλίας μιας στερεάς επιφάνειας πραγματοποιείται με την εναπόθεση σταγόνων ενός επιλεγμένου υγρού πάνω σε αυτή. Όταν το υγρό έρθει σε επαφή με τη στερεά επιφάνεια εξαπλώνεται και μετατοπίζει το αρχικό ρευστό (αέριο ή άλλο υγρό με το οποίο βρίσκεται αρχικά σε επαφή η στερεά επιφάνεια) ώσπου να αποκατασταθεί ισορροπία. Μόλις επέλθει ισορροπία, η γωνία μεταξύ της διεπιφάνειας στερεού και υγρού ή στερεού και ρευστού χαρακτηρίζεται ως γωνία επαφής θ (contact angle) και αποτελεί μέτρο της υδροφιλίας.^[57]

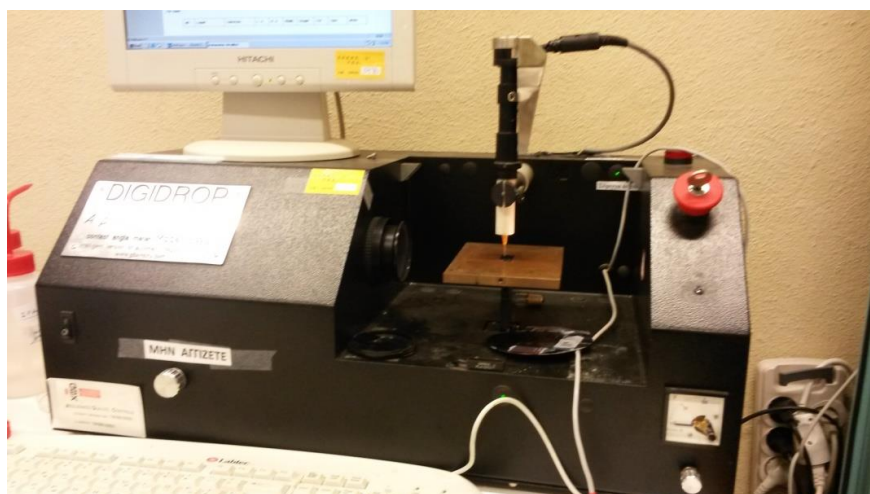
Εάν το υγρό προσελκύεται ισχυρά από την επιφάνεια του στερεού (ισχυρά υδρόφιλη) η σταγόνα απλώνεται κι η γωνία επαφής είναι μικρή. Μεγάλη γωνία επαφής συνεπάγεται μικρή υδροφιλία, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.18.



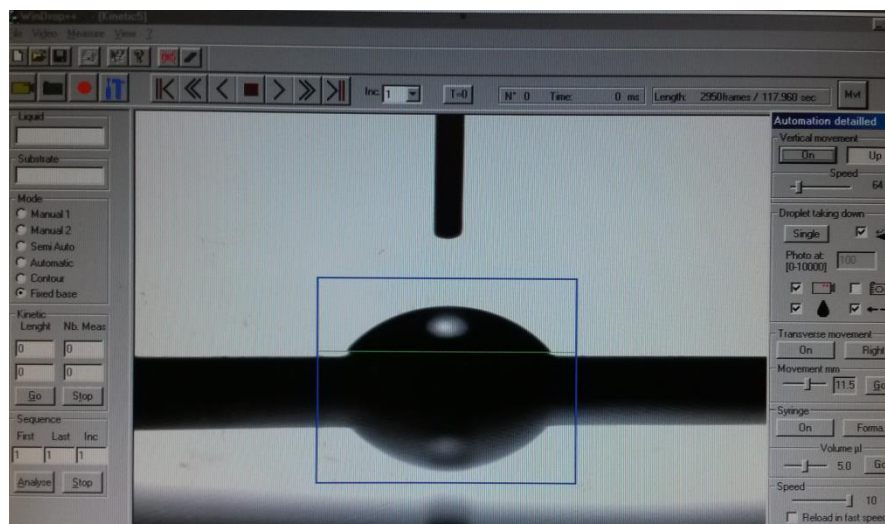
Εικόνα 2.18 (α) Υδρόφοβη επιφάνεια (γωνία επαφής $\theta > 90^\circ$) (β) Υδρόφιλη επιφάνεια (γωνία επαφής $\theta < 90^\circ$)^[58]

2.5.1 Μέτρηση γωνιών επαφής

Στο πείραμά μας χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο GBX της Digidrop (εικόνα 2.19) και στα δείγματα στάξαμε σταγόνα νερού 5μL με τη χρήση του προγράμματος Windrop++ (εικόνα 2.20). Με την βοήθεια αυτής της συσκευής διεξήχθησαν μετρήσεις της γωνίας επαφής πριν και μετά την επεξεργασία του δείγματος για να διαπιστωθεί η επίδρασή του στην επιφάνεια, ενώ το υγρό ελέγχου περιορίστηκε σε απιονισμένο νερό.



Εικόνα 2.19. GBX της Digidrop



Εικόνα 2.20. Περιβάλλον του προγράμματος Windrop++

Η διάταξη πραγματοποιεί εναπόθεση μικροσταγόνων υγρού ελεγχόμενου όγκου, λήψη κι επεξεργασία των δεδομένων μέσω ενός προσωπικού υπολογιστή, ελαχιστοποιώντας την επέμβαση του χρήστη και αυξάνοντας έτσι την επαναληψιμότητα και την αξιοπιστία των μετρήσεων. Εν συντομία, το σύστημα της

DigiDrop που απεικονίζεται στο εικόνα 2.19 αποτελείται από: μία σύριγγα για εναπόθεση των σταγόνων πάνω στην επιφάνεια των πλακιδίων, έναν βηματικό κινητήρα πίεσης της σύριγγας, μία βάση z-μετατόπισης, όπου τοποθετείται το δοκίμιο, μία πηγή ομοιόμορφου φωτισμού της σταγόνας, μία ψηφιακή κάμερα (CCD) για την λήψη φωτογραφιών των σταγόνων. Η συσκευή παρέχει επιπλέον δυνατότητες για ρύθμιση της εστίασης του φακού και της φωτεινότητας της κάμερας, προσφέροντας μεγαλύτερη ακρίβεια και καλύτερη ποιότητα εικόνων. Η θέση της βάσης τοποθέτησης του δείγματος επιλέγεται χειροκίνητα με την βοήθεια ενός κυλινδρικού μοχλού έως ότου εμφανιστεί ευκρινώς η επιφάνεια με τις σταγόνες στην οθόνη του υπολογιστή. Μέσω του λογισμικού Windrop++ καθορίζεται ο όγκος της σταγόνας που εναποτίθεται (εδώ 5μl). Η γωνία επαφής υπολογίζεται από το σχήμα της μεγεθυμένης σταγόνας πάνω στην επεξεργασμένη ή μη επιφάνεια του υλικού, εφαρμόζοντας τεχνικές επεξεργασίας εικόνας και κατάλληλες θεωρίες.^[60]

Κεφάλαιο 3 Θερμική κατεργασία του GO και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

3.1 Μέθοδοι αναγωγής του GO

Πρόσφατα, πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για να διατηρηθεί η ακεραιότητα των επίπεδων φιλμ GO με σκοπό την αναγωγή του και τη δημιουργία RGO, συμπεριλαμβανομένης της αναγωγής με ατμό υδραζίνης, υδραλογονικό οξύ, με παράγοντα φθορίωσης (τριφθοριούχο διαιθυλαμινοθείο), ακτινοβόληση με ιόντα Ar⁺ ή με θερμική αναγωγή σε κλειστούς χώρους. Οι συγκεκριμένες μελέτες επικεντρώνονται κυρίως στις ηλεκτρικά αγώγιμες ιδιότητες του RGO. [61]
Οι κύριες μέθοδοι για αναγωγή (reduction) του GO που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας είναι:

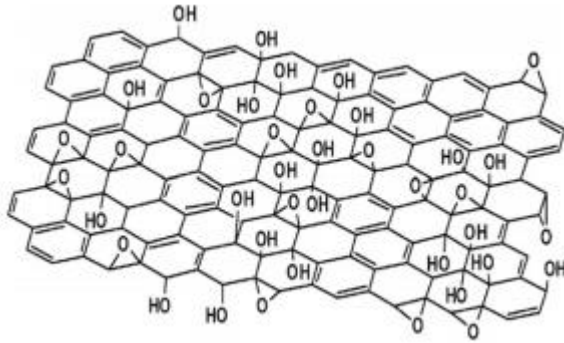
- η θερμική αναγωγή σε διάφορες θερμοκρασίες και περιβάλλοντα,
- η αναγωγή με ακτινοβολία μικροκυμάτων και ακτινοβολία με φως
- η χημική αναγωγή
- η αναγωγή με φωτοκαταλύτη
- η ηλεκτροχημική αναγωγή

Reduction method	Form	C/O ratio	σ (S/cm)
Hydrazine hydrate	Powder	10.3	2
Hydrazine reduction in colloid state	Film	NA ^b	72
150 mM NaBH ₄ solution, 2 h	TCF	8.6	0.045
Hydrazine vapor	Film	~8.8	NG
Thermal annealing at 900 °C, UHV ^a		~14.1	NG
Thermal annealing at 1100 °C, UHV	TCF	NA	~10 ³
Thermal annealing at 1100 °C in Ar/H ₂	TCF	NA	727
Multi-step treatment:	Powder	(I) 4.78	(I) 0.823
(I) NaBH ₄ solution		(II) 8.57	(II) 16.6
(II) Concentrated H ₂ SO ₄ 180 °C, 12 h		(III) >246	(III) 202
(III) Thermal annealing at 1100 °C in Ar/H ₂			
Vitamin C	Film	12.5	77
Hydrazine monohydrate		12.5	99.6
Pyrogallol		NA	4.8
KOH		NA	1.910 ⁻³
55% HI reduction	Film	>14.9	298

Πίνακας 3.1. Σύγκριση της επίδρασης αναγωγής του GO με διαφορετικές μεθόδους. [62]

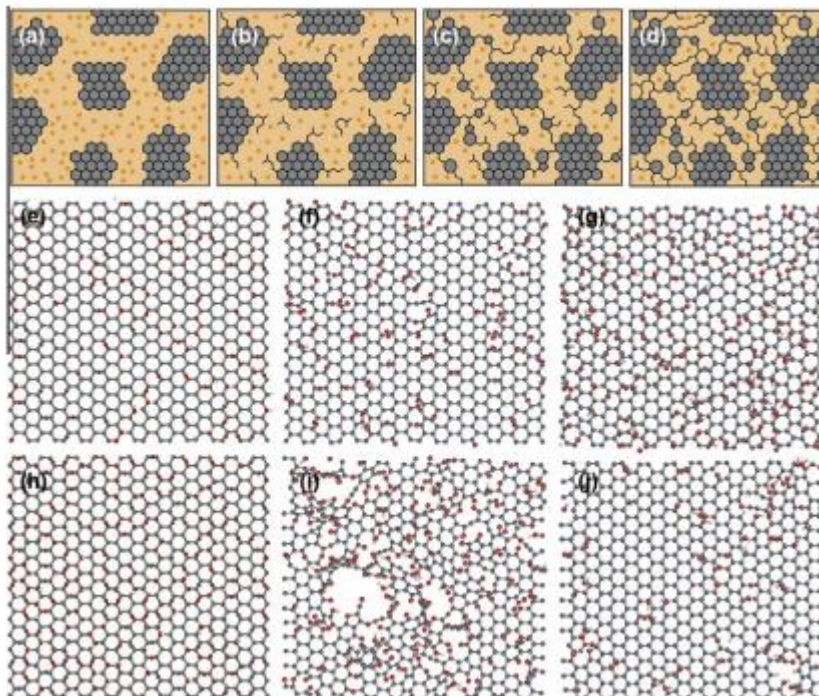
3.2 Δομικά μοντέλα του GO και RGO

Αρκετά παλιές έρευνες έχουν προτείνει δομικά μοντέλα του πλέγματος του GO με το ευρέως αποδεκτό μοντέλο να είναι αυτό των Lerf και Klinowski που φαίνεται στην εικόνα.



Εικόνα 3.1. Μοντέλο του GO των Lerf-Klinowski με την παράλειψη μικρότερων ομάδων (καρβοξυλίου, καρβονυλίου, εστέρα, κλπ) στην περιφέρεια του επιπέδου του άνθρακα.^[63]

Επίσης ο Mattevi και οι συνεργάτες του^[64] πρότεινε ένα μοντέλο της εξέλιξης της δομής του GO κατά τη διάρκεια της θερμικής αναγωγής, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2. Αρχικά, οι sp^2 περιοχές στο GO (υποδεικνύονται από κουκίδες με ανοιχτό γκρι) είναι διαχωρισμένες από περιοχές με χαρακτηριστικές ομάδες και περιοχές με ατέλειες. Καθώς το υλικό προοδευτικά ανάγεται, αυξάνουν οι αλληλεπιδράσεις (hopping και tunneling) μεταξύ των περιοχών sp^2 (Εικ. 3.2b). Περαιτέρω αναγωγή από την αφαίρεση του οξυγόνου οδηγεί σε μεγαλύτερη διασύνδεση μεταξύ των αρχικών πεδίων γραφίτη με το σχηματισμό νέων sp^2 περιοχών. Αυτό το φαινόμενο είναι η ανάκτηση της μεγάλης έκτασης συζευγμένης δομής του GO. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, εάν το ποσό της δομής sp^2 φθάνει στο 60%, η αγωγιμότητα του GO συναντά ένα όριο του κατωφλίου διήθησης (percolation threshold), το οποίο είναι σε συμφωνία με θεωρητικές τιμές κατωφλίου για την αγωγιμότητα σε δύο διαστάσεις. Ο Boukhalov και οι συνεργάτες του^[65] πρόβλεψε επίσης ότι το GO γίνεται αγωγίμο κατά την κάλυψη 25% από χαρακτηριστικές ομάδες.



Εικόνα 3.2. Δομικό μοντέλο του GO σε διαφορετικά στάδια της αναγωγής από θερμική αναγωγή. (a) θερμοκρασία δωματίου, (b) 100 ° C, (c) 220 C, (d) 500 C. Οι σκούρες γκρι περιοχές αποτελούν sp² συμπλέγματα άνθρακα και οι γκριζες ζώνες αντιπροσωπεύουν sp³ άνθρακα που συνδέεται με ομάδες οξυγόνου (μικρές κουκίδες). (e-j) Προσομοίωση μορφολογίας των φύλλων GO (e,h) και RGO (f,g,i,j) με μια αρχική συγκέντρωση οξυγόνου 20% (e-g) και 33% (h-j) με την μορφή υδροξυλίου και εποξυ ομάδων σε αναλογία 3/2 μετά από αναγωγή στους 1500 K στο κενό στο (f, i) και σε ατμόσφαιρα H₂ στο (g, j). ^[66]

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η αναγωγή του GO με θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες έως 500° C σε περιβάλλον κανονικής ατμόσφαιρας με σκοπό τη μελέτη του πλέγματος του GO και των χαρακτηριστικών ομάδων και τη σύγκρισή του με τα υπάρχοντα μοντέλα. Παράλληλα συσχετίστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού με την αλλαγή της δομής του και με βάση την αφαίρεση ή δημιουργία χαρακτηριστικών ομάδων του πλέγματος. Φάνηκε επίσης ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει μεγάλες βελτιώσεις ακόμα και στην ατμόσφαιρα, όπου το οξυγόνο λόγω αφθονίας επανασυνδέεται στις περιοχές του πλέγματος, που έχουν δημιουργηθεί λόγω ατελειών /αφαίρεσης χαρακτηριστικών ομάδων κατά την θερμική επεξεργασία.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονοστρωματικό οξείδιο γραφενίου (GO) διαλυμένο σε αιθανόλη της εταιρίας ACS Material®. Το GO κατασκευάζεται με τη μέθοδο Hummer. Η συγκέντρωσή του ήταν 5 mg/mL με αναλογία του GO πάνω από 80%. Η αναλογία C:O σύμφωνα με τον κατασκευαστή, αν και υπάρχει κάποια διακύμανση σε σχέση με τα αποτελέσματά μας, ήταν περίπου 1.67 και η O:C ήταν 0.6 (σύμφωνα με τα XPS data που χρησιμοποιήσαμε η αναλογία αυτή βρέθηκε στους 25° C C:O = 2.08 και O:C = 0.48, ενώ στους 200° C C:O = 3.84 και O:C = 0.26)

1. Σε 4'' wafer πυριτίου με οξείδιο του πυριτίου πάχους 300 nm επιστρώθηκαν με περιστροφή (spin coating) στρώσεις από το διάλυμα GO με 400 rpm για χρόνο 30 sec.
2. Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες 60° C, 90° C, 120° C, 150° C, 180° C, 200° C, 300° C και 500° C σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον.
3. Τα δείγματα εξετάστηκαν με φασματοφωτόμετρα λαμβάνοντας φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του υπέρυθρου φωτός. Για τα UV-Vis φάσματα (υπεριώδες-ορατό) χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Lambda 40, ενώ για τα IR (υπέρυθρο) φάσματα ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer FT-IR με ανιχνευτή RT-DLaTGS (room temperature deuterated, L-alanine doped triglycine sulfate).
4. Στις παραπάνω θερμοκρασίες, με σκοπό να παρατηρήσουμε την επίδραση της διάρκειας θέρμανσης στη δομή των δειγμάτων, επιλέχθηκαν χρόνοι θέρμανσης 5 min, 1 h και 24 h. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των GO και ttGO (thermally treated GO) films εξετάστηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης επίδρασης πεδίου (JEOL JSM -7401f FESEM).
5. Η υδροφιλικότητα της επιφάνειας εκτιμήθηκε από τη γωνία επαφής (contact angle) της επιφάνειας των υμενίων και το σταγονίδιο από απιονισμένο νερό (Millipore Milli-Qplus) που τοποθετήθηκε στην επιφάνειά τους, χρησιμοποιώντας εξοπλισμό Digidrop DGW-EWS. Όλες οι μετρήσεις της γωνίας επαφής έγιναν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες σε 25° C.
6. Μετρήθηκε το πάχος των υμενίων χρησιμοποιώντας το προφιλόμετρο XP-2 της Ambios Technology. Η μία στρώση σε αυτές τις συνθήκες είχε πάχος ~45 nm και οι δέκα ~450 nm.
7. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των GO και των ttGO υμενίων με τη χρήση της τεχνικής ανίχνευσης δύο σημείων (Prober Karl-Suss Micromanipulator 7000 LTE) σε θερμοκρασία δωματίου. Με τη χρήση μικροπιπέτας στάχθηκαν σταγόνες των 0.1 μL ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού μήκους 1600μm, τα οποία είχαν τοποθετηθεί σε οξείδιο του πυριτίου πάχους 300nm, με τη μέση απόστασή τους στα 360μm. Οι μετρήσεις έγιναν με τάση από -2 σε +2V και μέσω της κλίσης των I-V καμπυλών, που ακολουθούσαν γραμμική συμπεριφορά, υπολογίστηκε η R (αντίσταση) των σταγόνων GO. Στη συνέχεια από τις σχέσεις:

$$\rho = \frac{R \cdot L \cdot t}{Gap} \quad \text{και} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

όπου ρ ειδική αντίσταση

R αντίσταση

L μήκος ηλεκτροδίων καλυμμένο με τη σταγόνα GO

t	πάχος σταγόνων GO
Gap	απόσταση ηλεκτροδίων
σ	αγωγιμότητα

υπολογίστηκε η αγωγιμότητα των σταγόνων GO.

8. Σε εργαστηριακή πειραματική διάταξη για μέτρηση απόκρισης αισθητήρων σε διάφορα αέρια, τοποθετήθηκαν σε αισθητήρες δείγματα με GO διαφορετικών θερμοκρασιών θέρμανσης (120°C, 150°C, 180°C, 200°C και 300°C), και μετρήθηκε η απόκρισή τους στους υδρατμούς (H₂O) για χρονικό διάστημα 8 h, σε διάφορες συγκεντρώσεις (500-20.000 ppm).

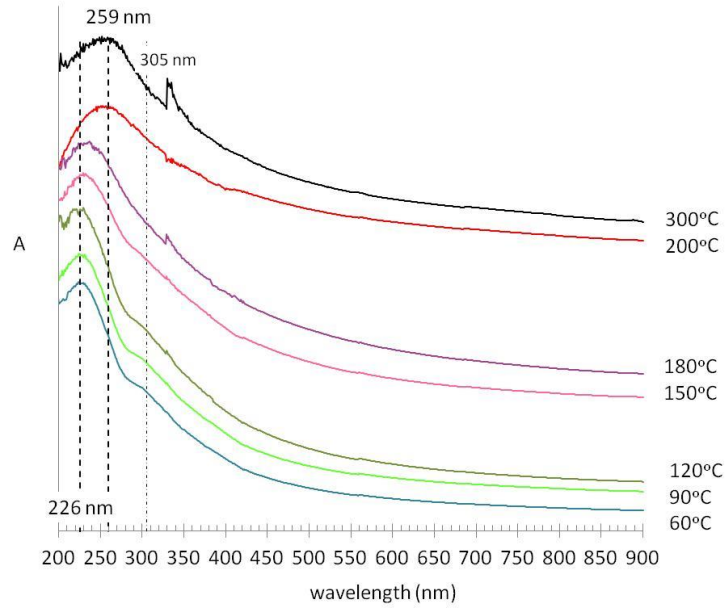
3.4 Χαρακτηρισμός του GO μέσω UV-Vis φασματοσκοπίας

Το GO της εταιρίας ACS Material® αραιώθηκε στο 1/10 της αρχικής του συγκέντρωσης με αιθανόλη ώστε να είναι αρκετά διαπερατό, ώστε να ληφθούν τα φάσματα από τη UV-Vis ακτινοβολία. Στη συνέχεια τα δείγματα επιστρώθηκαν σε quartz και θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες που φαίνονται παρακάτω, για χρόνο θέρμανσης 5 min.

Για να μελετηθεί η δομική εξέλιξη της θερμικής επεξεργασίας των υμενίων του GO στον ατμοσφαιρικό αέρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία UV-Vis. Στην εικ. 3.3 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis του GO και rGO (reduced GO) σε διάφορες θερμοκρασίες. Δύο χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης αποκάλυψαν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσο για την παρακολούθηση της εξέλιξης της θερμικής αντίδρασης: α) η κορυφή απορρόφησης στα 226 nm, αποδίδεται στους εκτεταμένους συζευγμένους διπλούς δεσμούς C = C άνθρακα με π-π* μετάβαση και β) ο 'ώμος' που σχηματίζεται στα περίπου 305 nm για τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \leq 150^\circ \text{C}$), που αντιστοιχεί στην η-π* μετάπτωση του C = O δεσμού. [67], [68]

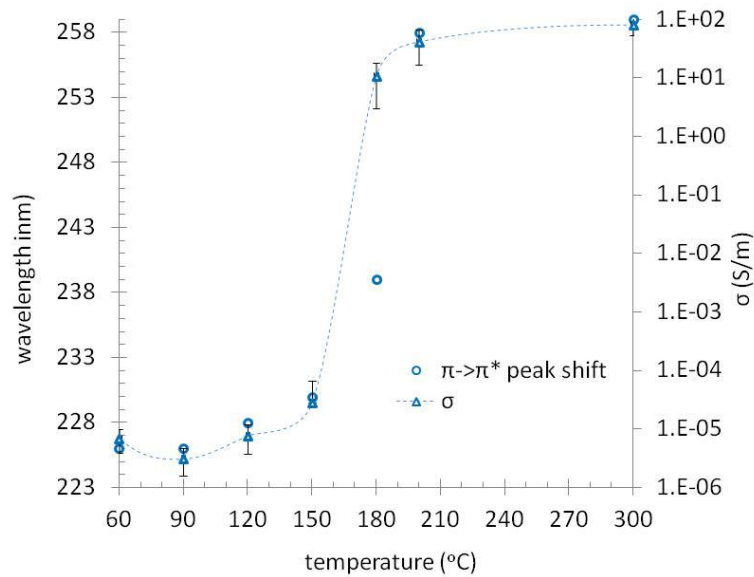
Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία θέρμανσης από 20°C στους 500°C , η κορυφή της π-π* μετάβασης παρουσιάζει σταδιακή μετατόπιση προς το ερυθρό (redshifts) έως τα 259 nm, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ηλεκτρονική σύζευξη εντός των φύλλων GO σταδιακά αποκαθίσταται μετά τη θερμική επεξεργασία στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο ώμος της η-π* μετάπτωσης φαίνεται να εξαφανίζεται για δείγματα που θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες ($\geq 180^\circ \text{C}$), παρ'όλα αυτά είναι πιθανόν να επικαλύπτεται από την μετατόπιση της υψηλής έντασης απορρόφησης του δεσμού C = C. Για θερμοκρασίες υψηλότερες από 200°C (μέχρι 500°C), δεν παρατηρείται καμία αξιοσημείωτη αλλαγή στην κορυφή απορρόφησης, υποδεικνύοντας πως ολοκληρώνεται ουσιαστικά το μεγαλύτερο μέρος της αντίδρασης μέχρι αυτή τη θερμοκρασία. Παρόμοια μετατόπιση κορυφής έχει επίσης αναφερθεί από τους D. Li et al για χημική αναγωγή του GO μεταβάλλοντας το χρόνο έκθεσης σε περιβάλλον ατμών υδραζίνης. [69]

Επιπλέον, στην εικόνα 3.4 η μετατόπιση προς το ερυθρό του συζευγμένου C = C της π-π* μετάβασης παρουσιάζεται σε διάγραμμα σε σχέση με τη θερμοκρασία θέρμανσης και δείχνει συγχρόνως τη συσχέτιση με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Έτσι, η αποκατάσταση του δικτύου sp^2 μπορεί να παρακολουθείται μέσω της UV-Vis φασματοσκοπίας. Επιπλέον, συμπεραίνουμε ότι το επίπεδο σύζευξης και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων μπορούν να ρυθμιστούν μέσω της θερμικής επεξεργασίας.



Εικόνα 3.3. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του GO και rGO σε διάφορες θερμοκρασίες

(α) Τα φάσματα UV-Vis δείχνουν την απορρόφηση των υμενίων GO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θέρμανσης. Η μέγιστη απορρόφηση του GO στα 226nm μετατοπίζεται σταδιακά στο ερυθρό (redshifts) έως τα 259nm, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ηλεκτρονική σύζευξη στο GO αποκαθίσταται κατά τη θερμική επεξεργασία. (Οι καμπύλες επεξεργάστηκαν για καλύτερη οπτική απεικόνιση. Η απότομη αύξηση στο φάσμα κοντά στα 335nm οφείλεται στην αλλαγή λάμπας στο όργανο από Vis ακτινοβολία στην ακτινοβολία UV).



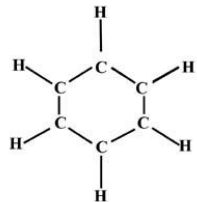
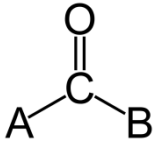
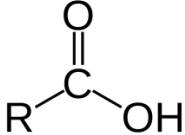
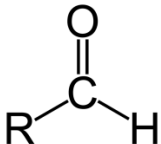
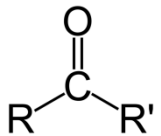
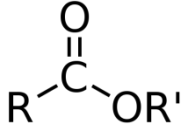
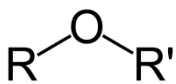
Εικόνα 3.4. Μήκος κύματος της μετατόπισης της κορυφής του C=C (π-π* μετάβαση) και αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

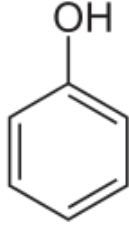
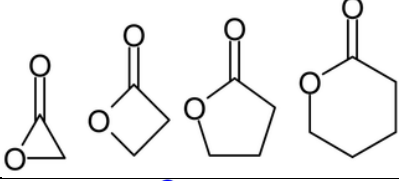
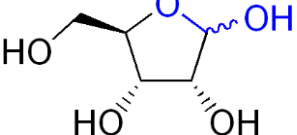
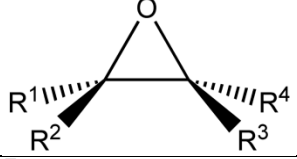
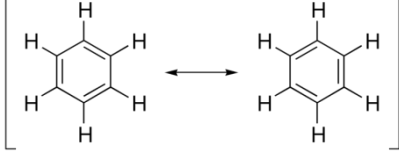
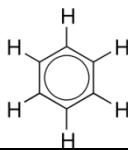
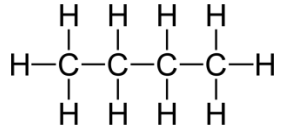
(β) Η μετατόπιση κορυφής στα 226nm, που αντιστοιχεί σε π-π* μετάβαση του C = C, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η εξέλιξη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζεται στο ίδιο διάγραμμα. (Η διακεκομμένη γραμμή έχει σχεδιαστεί για καλύτερη απεικόνιση).

3.5 Χαρακτηρισμός του GO και του rGO μέσω FT-IR φασματοσκοπίας

Δείγματα από wafer Si 4'' επιστρώθηκαν με περιστροφή (spin coating) ~400rpm για 30sec με στρώσεις (10στρώσεις) από GO της εταιρίας ACS Material® και στη συνέχεια θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (25-500°C) για χρόνους θέρμανσης 5 min, 1 h και 24 h. Στα φάσματα που λάβαμε έγινε επεξεργασία και baseline για καλύτερη απεικόνισή τους. Παρακάτω παρουσιάζονται οι κυριότερες χαρακτηριστικές ομάδες του πλέγματος του GO.

3.5.1 Χαρακτηριστικές ομάδες του GO

Όνομασία	Ορολογία	Χημικός τύπος	Διάταξη μορίου (Γεωμετρία)
βενζόλιο	Benzene	C ₆ H ₆	
Καρβονυλική ένωση	Carbonylic compound	ACOOB	
Καρβοξυλικό οξύ	Carboxylic acid	RCOOH	
Αλδεΐδη	Aldehyde	RCHO	
Κετόνη	Ketone	RCOR'	
Εστέρας	Ester	RCOOR'	
Αιθέρας	Ether	R-O-R'	

Φαινόλη	Phenol (carbolic acid)	C_6H_5OH	
Λακτόνη	Lactone (cyclic ester)		α β γ δ 
Λακτόλη	Lactol		
Εποξειδίο	Epoxyde (cyclic ether)		
Αρωματικές ένωση	Aromatic compound		 
Αλειφατική ένωση	Aliphatic compound		

Πίνακας 3.2 Κύριες λειτουργικές ομάδες του GO

Το βενζόλιο ή βενζολικός δακτύλιος είναι μια οργανική χημική ένωση (υδρογονάνθρακας) που αποτελείται από 6 άτομα άνθρακα που ενώνονται σχηματίζοντας έναν εξαγωνικό δακτύλιο με ένα άτομο υδρογόνου να ενώνεται με κάθε άτομο άνθρακα.

Στην οργανική χημεία, μια ομάδα καρβonyλίου είναι μια λειτουργική ομάδα που αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα ενωμένο με διπλό δεσμό με ένα άτομο οξυγόνου. Η καρβonyλική ομάδα περιέχεται στις ενώσεις καρβοξυλικού οξέως, αλδεΐδης, κετόνης και εστέρα οι οποίες διαφέρουν στις ενώσεις που κάνει ο άνθρακας C=O. Το R και R' στον πίνακα αναφέρεται στα αλκύλια (alkyl) και αρύλια (aryl) που είναι η δομή των ατόμων άνθρακα που ενώνονται με υδρογόνα, είτε διαδοχικά είτε κυκλικά αντίστοιχα.

Η φαινόλη ή καρβολικό οξύ, είναι μια αρωματική οργανική ένωση όπου μια φαινυλική ομάδα (-C₆H₅) ενώνεται με μια ομάδα υδροξυλίου (-OH). Στην οργανική χημεία ενώσεις που αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο, χωρίζονται σε 2 τάξεις: τις αρωματικές και τις αλειφατικές ενώσεις. Αρωματικές ενώσεις είναι αυτές που περιέχουν έναν σταθερό αρωματικό δακτύλιο που σχηματίζεται από τα άτομα του άνθρακα (όπως το βενζόλιο), που περιέχει διπλούς δεσμούς που εναλλάσσονται μεταξύ των ατόμων. Οι αλειφατικές ενώσεις μπορεί να είναι κορεσμένες (μόνο απλοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα) ή ακόρεστες.

Οι λακτόνες είναι κυκλικοί εστέρες από υδροξυκαρβοξυλικά οξέα που έχουν ακόρεστες ενώσεις ή ετεροάτομα (άτομα εκτός από άνθρακα και υδρογόνο) που αντικαθιστούν ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα στο δακτύλιο. Οι λακτόνες ονοματίζονται σύμφωνα με το κύριο μόριο οξέος (aceto = 2 άτομα άνθρακα, propio = 3, butyro = 4, valero = 5, capro = 6, κλπ.) και την κατάληξη -λακτόνη και ένα πρόθεμα που καθορίζει τον αριθμό των ανθράκων στο ετεροκυκλικό, δηλαδή η απόσταση μεταξύ των σχετικών ομάδων -OH και -COOH κατά μήκος του αναφερθέντος κορμού.

Η λακτόλη είναι το κυκλικό ισοδύναμο μιας ημιακετάλης ή ημικετάλης. Η ένωση σχηματίζεται από την ενδομοριακή προσθήκη μιας πυρηνόφιλης ομάδας υδροξυλίου στην ομάδα καρβονυλίου μιας αλδεΐδης ή κετόνης.

Το εποξείδιο είναι κυκλικός αιθέρας με τριατομικό δακτύλιο. Αυτό το δακτυλίδι προσεγγίζει ένα ισόπλευρο τρίγωνο, το οποίο καθιστά το μόριο τεταμένο, και ως εκ τούτου πολύ δραστικό, πολύ περισσότερο από άλλους αιθέρες. Μια ένωση που περιέχει την χαρακτηριστική ομάδα εποξειδίου μπορεί να ονομάζεται έποξυ (epoxy), εποξείδιο (epoxide), οξιράνιο (oxirane), και αιθοξυλένιο (ethoxyline). Τα απλά εποξείδια αναφέρονται συχνά ως οξειδία.

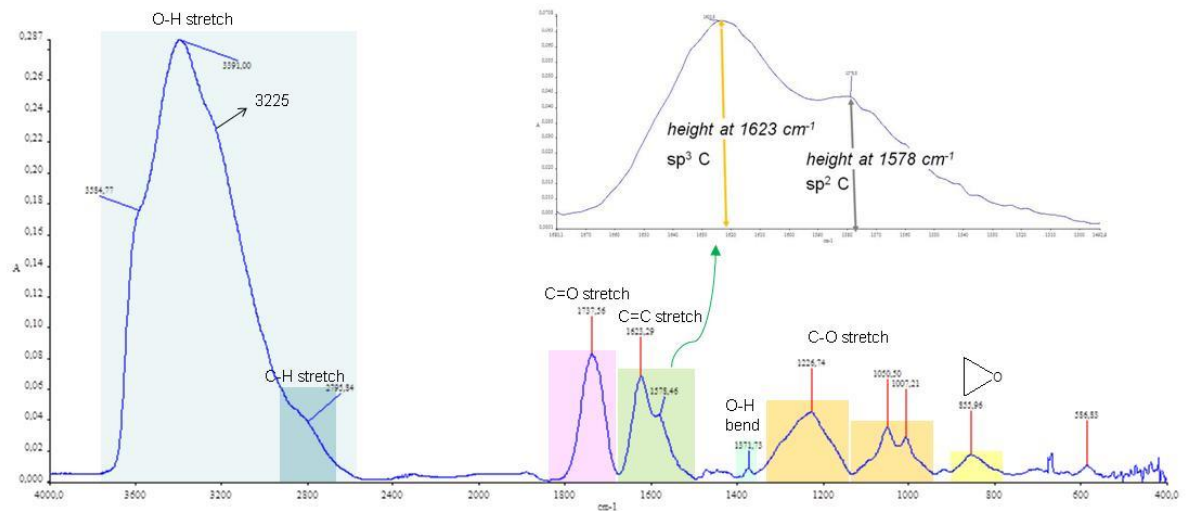
3.5.2 Οι χαρακτηριστικές ομάδες του GO μετά από κάθε βήμα θέρμανσης

Για την ανίχνευση του μηχανισμού της αντίδρασης κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, που είναι υπεύθυνος για την μετατόπιση προς το ερυθρό και που παρατηρήθηκε στα φάσματα UV-Vis, ενώ συγχρόνως για την λεπτομερέστερη μελέτη της απομάκρυνσης ή / και το σχηματισμό συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ομάδων, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις φασματοσκοπίας FT-IR στα δείγματα του GO μετά από ελεγχόμενη θερμική επεξεργασία για τρεις διάρκειες θέρμανσης. Το GO αποτελείται από πενταγωνικές και εξαγωνικές δομές που έχουν αρωματικές περιοχές με μη οξειδωμένους δακτυλίους βενζολίου και περιοχές με ως επί το πλείστον οξειδωμένους αλειφατικούς εξαμελείς δακτυλίους. Έτσι, για την αξιολόγηση των φασμάτων FT-IR, η δομή του GO έχει εγγενώς δύο δυσκολίες: α) μια ποικιλία χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όπως υδροξύλιο (-OH), καρβοξύλιο (COOH), καρβονύλιο (C = O), εποξικά δακτυλίδια (1,2 αιθέρες) ή άλλες χαρακτηριστικές ομάδες κυκλικού αιθέρα (C-O-C), και κυκλικές ομάδες εστέρα (CO-CO), οι οποίες βρίσκονται είτε στις άκρες ή στο επίπεδο ενός δικτύου από μικτά sp³ και sp² δίκτυα ατόμων άνθρακα, και β) μια υγροσκοπική φύση που

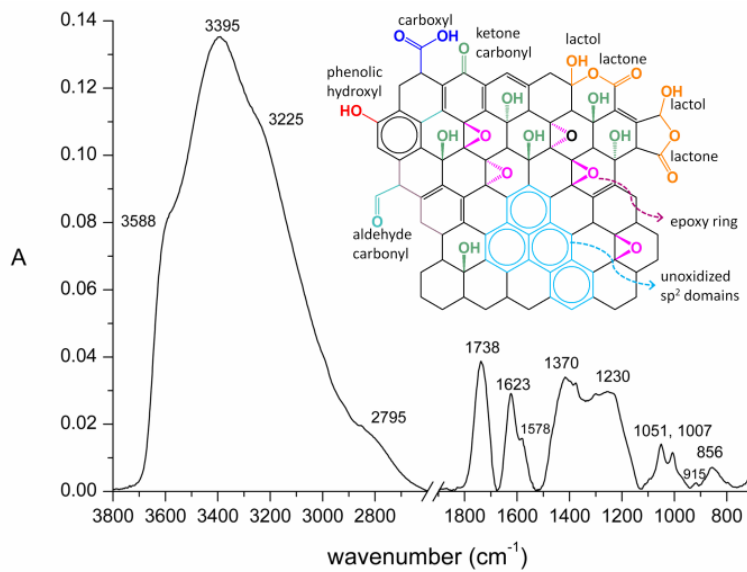
οδηγεί στην προσρόφηση των μορίων του νερού στην επιφάνειά του. Αυτές οι συγγενείς πολυπλοκότητες αναμένονται να επισκιάσουν την ακριβή εκτίμηση του φάσματος.

Ως περιγραφικό παράδειγμα παρουσιάζεται ένα φάσμα FT-IR ενός film GO σε θερμοκρασία δωματίου (25° C) που εμφανίζεται στην εικόνα 3.5, ενώ στην εικόνα 3.6 παρουσιάζονται οι σχετικές αλλαγές μετά από τη θέρμανση των films σε διάφορες θερμοκρασίες για χρόνο 5min. Για θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 180° C έως 500° C, δεν παρατηρήθηκαν αξιόλογες φασματικές μεταβολές, δηλαδή η τελική δομή του rGO διαμορφώθηκε μέχρι τους 180° C. Αυτή η συγκεκριμένη θερμοκρασία ήταν χαμηλότερη για μεγαλύτερους χρόνους θέρμανσης, δηλαδή για 1h και 24h. Αυτό οφείλεται στην κινητική της αντίδρασης, δηλαδή αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας, έτσι σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης διαμορφώνεται πιο γρήγορα η τελική δομή rGO. Συγκεκριμένα, τα φάσματα πήραν την τελική τους μορφή και δεν παρουσιάζουν διακριτές μεταβολές α) σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 180° C, για 5min χρόνο θέρμανσης, β) σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 150° C, για 1h χρόνο θέρμανσης, και γ) σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 120° C, για 24h χρόνο θέρμανσης.

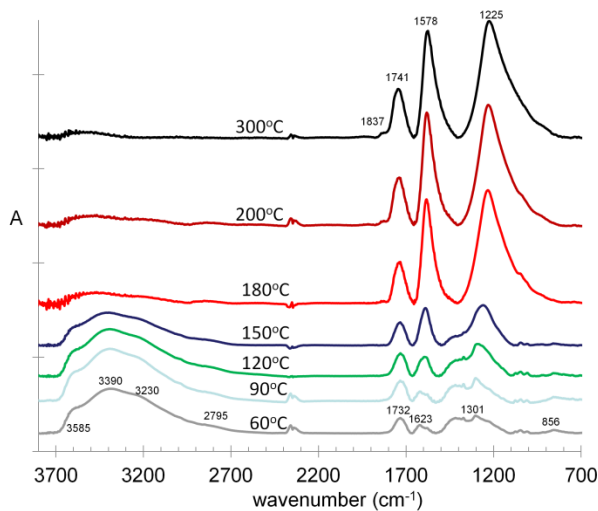
Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται μια διεξοδική αξιολόγηση της κορυφής τόσο για τα films του GO όσο και των films rGO. Συγκρίνοντας το φάσμα του rGO στους 500° C με αυτό του pristine GO σε θερμοκρασία δωματίου, υπάρχουν μόνο τρεις διακριτές ζώνες που εξακολουθούν να υπάρχουν κατά τη διάρκεια της θέρμανσης: α) στα 1.741 cm^{-1} , β) στα 1.581 cm^{-1} , και γ) στα 1.232 cm^{-1} . Αυτές, μαζί με την ζώνη του υδροξυλίου στα 3.400 cm^{-1} , είναι οι ζώνες που παρουσιάζουν τις πιο κυρίαρχες αλλαγές και αυτές που επιλέξαμε να παρακολουθήσουμε στενά κατά τη θέρμανση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεγάλη ζώνη στην περιοχή $1.400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ είναι δύσκολο να μελετηθεί διεξοδικά γιατί σε αυτή την περιοχή υπάρχει μια σειρά από ευρέως επικαλυπτόμενες επάλληλες ζώνες λόγω των τρόπων δόνησης κάμψης και τάσης των διαφόρων χημικών ειδών. Δεν μπορεί, επομένως, να περιγραφούν με όρους μιας απλής κίνησης συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ομάδων ή χημικών δεσμών. Επιπλέον, έχει δειχθεί ότι κατά την θερμική αναγωγή τα άτομα οξυγόνου, αθροίζονται στα άκρα των ατελειών, και παράγουν συλλογικούς τρόπους δόνησης σε αυτές τις χαμηλότερες συχνότητες (περιοχή $1.000\text{ - }800\text{ cm}^{-1}$).^[70]



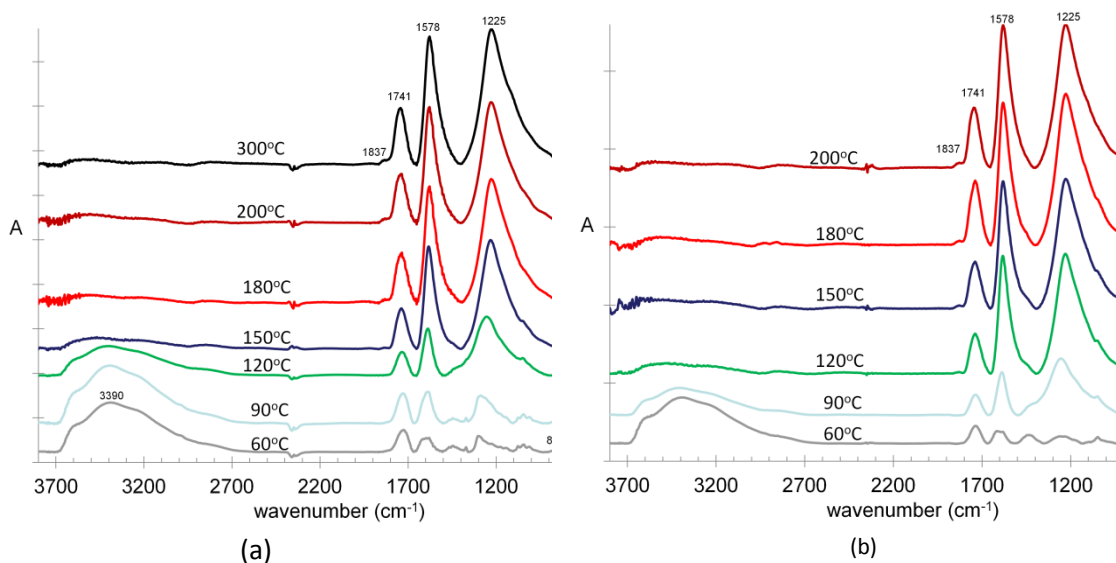
Εικόνα 3.5. α) Φάσμα FT-IR του GO film σε θερμοκρασία δωματίου. Ένθετο: το δίκτυο του άνθρακα σε μεγέθυνση.



β) Φάσμα FT-IR του φιλμ GO σε θερμοκρασία δωματίου. Ένθετο: Σχηματική αναπαράσταση του συνόλου των χαρακτηριστικών ομάδων που προσδιορίζονται στο φάσμα του GO.



Εικόνα 3.6. Τα φάσματα FT-IR από θερμική επεξεργασία GO films για 5 λεπτά χρόνο θέρμανσης. Η κατακόρυφη κλίμακα είναι αυθαίρετα αντισταθμισμένη για καλύτερη απεικόνιση.



Εικόνα 3.7. Φάσματα GO films μετά θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες (a) για 1 h, και (b) για 24 ώρες χρόνους θέρμανσης. Ο κατακόρυφος άξονας είναι αυθαίρετα αντισταθμισμένος.

GO: Κορυφές IR (cm ⁻¹)	rGO: Κορυφές IR (cm ⁻¹)	Αντιστοίχιση
1. Περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων (4000 cm⁻¹ – 1350 cm⁻¹)		
<i>1a. Περιοχή της τάσης του υδρογόνου</i>		
3588 s, sh*	Σχεδόν απουσίες#	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H των ελεύθερων υδροξυλίων χωρίς δεσμούς υδρογόνου (αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα)

3395 s, br	Σχεδόν απούσες	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H (αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα)
3225 s, sh	Σχεδόν απούσες	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H (μόρια νερού)
2795 m, sh	Σχεδόν απούσες	Δόνηση τάσης του δεσμού υδρογόνου $\underline{H-C=O}$ (αλδεΐδες)
1b. Περιοχή της τάσης διπλού δεσμού		
1738 M	1741 S	Δόνηση τάσης του δεσμού C=O (καρβοξυλικά οξέα, κετόνες και κυκλικοί εστέρες για το GO, κετόνες, κυκλικοί εστέρες και ανυδρίτες για το rGO)
Απούσες	1837 W	Δόνηση τάσης του δεσμού C=O (αρωματικοί ανυδρίτες)
1623 M	Απούσες	Δόνηση τάσης των δεσμών C-C από τους δεσμούς που ανήκουν στο δίκτυο sp^3 (υποκατεστημένων αρωματικών δακτυλίων)
1578 m, sh	1578 vs, br	Δόνηση τάσης των C=C των αρωματικών δεσμών που ανήκουν στο δίκτυο sp^2 (μη-υποκατεστημένων αρωματικών δακτυλίων)
1c. Περιοχή των δεσμών παραμόρφωσης και κάμψης		
1375 W	Απούσες	Δόνηση παραμόρφωσης (κάμψης) του δεσμού O-H (τριτοταγείς και αρωματικές αλκοόλες)
2. Περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος ($1350\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$)		
1225 M	1225 vs, br	Δόνηση τάσης του δεσμού C-O (Κυκλικοί αιθέρες, εστέρες και αλκοόλες για το GO, κυκλικοί αιθέρες, εστέρες και ανυδρίτες για το rGO)
1051, 1007 m, m	Κρυμμένες [‡]	Δόνηση τάσης του δεσμού C-O (Κυκλικοί αιθέρες και πρωτοταγείς αλειφατικές αλκοόλες)
915 W	Κρυμμένες	Δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού O-H (καρβοξυλικά οξέα)
856 W	Απούσες	Δόνηση κάμψης εποξικού δακτυλίου

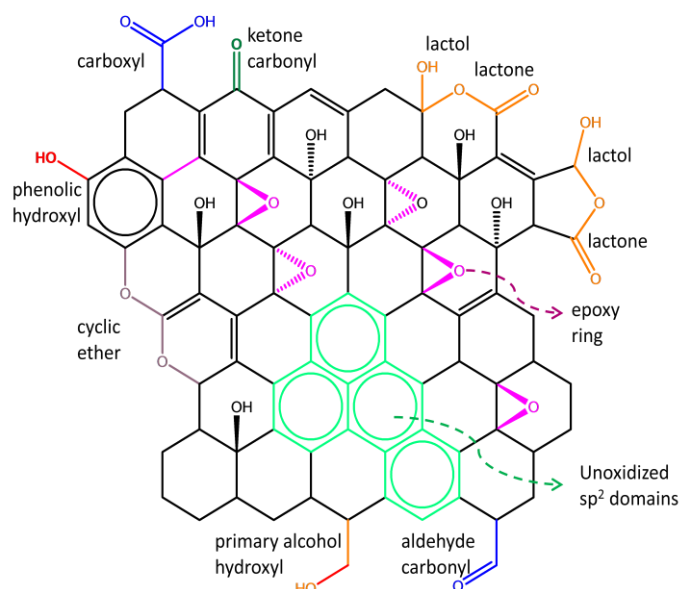
Πίνακας 3.3. Θέσεις κορυφής σε φάσμα IR του α) film του GO σε θερμοκρασία δωματίου και β) του film του rGO στους 200° C για 1h, και η αντιστοίχισή του. Οι πιθανές χαρακτηριστικές ομάδες που αντιστοιχούν σε κάθε δεσμό δόνηση δίνονται σε παρενθέσεις.

* Οι εντάσεις και τα πλάτη της ζώνης έχουν ταξινομηθεί ως ασθενείς w (weak), μέτριες m (medium), ισχυρές s (strong), πολύ ισχυρές vs (very strong), ώμος sh (shoulder) και ευρείες br (broad).

Οι πολύ αδύναμες ζώνες χαρακτηρίζονται ως σχεδόν απούσες (almost absent). Συνήθως εμφανίζονται ως ζώνες με εξαιρετικό θόρυβο, υποδηλώνοντας με τον τρόπο αυτό την εξάλειψη των αντιστοιχων χαρακτηριστικών ομάδων.

‡ Οι ζώνες που καλύπτονται από πολύ ισχυρές και ευρείες ζώνες δεν μπορούν να ανιχνευθούν και χαρακτηρίζονται ως κρυμμένες (obscured).

Στην εικόνα 6 απεικονίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες που αναφέρονται στο φάσμα του αρχικού (pristine) GO, σύμφωνα με τον προσδιορισμό των ζωνών στον Πίνακα 1,. Συγκεκριμένα, φαίνονται τα καρβοξύλια, οι κετόνες και τα καρβονύλια αλδεΰδης, τα εποξικά και κυκλικά δαχτυλίδια αιθέρα, τα πρωτογενή, τριτογενή και φαινολικά υδροξύλια, οι λακτόλες και οι λακτόνες. Το μοντέλο του GO που παρατηρήθηκε στο φάσμα FT-IR επιβεβαιώνεται καλά με το μοντέλο W. Gao et al, περιλαμβάνει όμως περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες (κυκλικούς αιθέρες, κυκλικούς εστέρες, ομάδες αλδεΰδης και πρωτογενών αλκοολών).



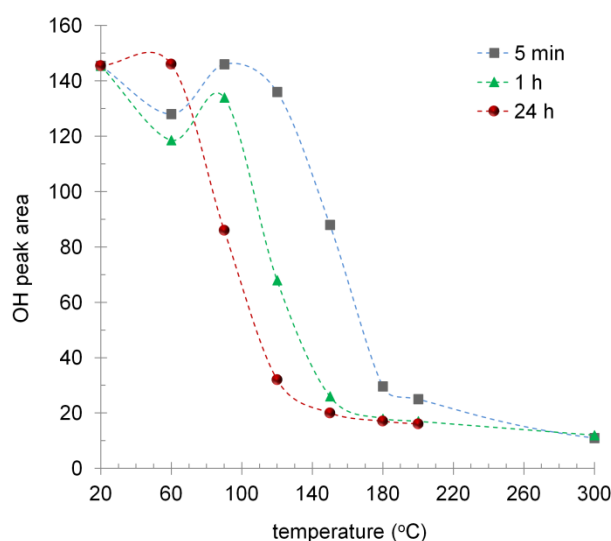
Εικόνα 3.8. Ένα μοντέλο της δομής GO. Το μοντέλο έχει σκοπό να δείξει μόνο τη χημική συνδεσιμότητα των χαρακτηριστικών ομάδων, όχι την στερεοχημεία ή τη σχετική ποσότητα αυτών των ομάδων. Δεν απεικονίζονται επίσης οι πιθανές βασικές ατέλειες του επιπέδου.

3.5.3 Η εξέλιξη της ομάδας του υδροξυλίου

Η δόνηση τάσης του δεσμού O-H παρατηρείται ως μια πολύ ευρεία ζώνη που εμφανίζει κορυφή στα 3.395 cm^{-1} , η οποία κυμαίνεται από περίπου 3.700 cm^{-1} έως τα 2.600 cm^{-1} . Γενικά για χημικές ενώσεις που περιέχουν δεσμούς O-H, η ευρύτητα σε χαμηλούς κυματαριθμούς αποδίδεται σε δεσμούς υδρογόνου και εμφανίζεται συνήθως για τα υδροξύλια που ανήκουν σε καρβοξυλικούς δεσμούς. Ο ώμος που εμφανίζεται στα 3.580 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία των μορίων χωρίς τους δεσμούς υδρογόνου. Η τάση του C-O (C-O-H) φαίνεται α) στα 1.225 cm^{-1} για αρωματικές αλκοόλες, μετατοπισμένη από τις συνήθεις ζώνες τάσης (stretch bands) των αλειφατικών αλκοολών, λόγω του χαρακτήρα του sp^2 του ατόμου του άνθρακα στο οποίο είναι συνδεδεμένη η ομάδα του υδροξυλίου, και β) στα 1.050 cm^{-1} για πρωτοταγείς αλειφατικές αλκοόλες. Η δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού O-H που ανήκει στις τριτοταγείς και αρωματικές αλκοόλες εμφανίζεται στα 1.375 cm^{-1} . Όλες οι προαναφερθέντες ζώνες αποδεικνύουν την ύπαρξη διαφόρων ομάδων υδροξυλίου στην παρθένα δομή του GO.

Παρατηρώντας την εξέλιξη της ζώνης του υδροξυλίου (εικόνα 3.6), παρατηρούμε ότι το σύνολο της ζώνης (κορυφές στα 3.588 cm^{-1} και 3.395 cm^{-1}) μειώνεται σταδιακά με τη θερμοκρασία θέρμανσης, μέχρι τελικά να εξαφανιστεί. Αυτό δείχνει τη

θερμική απομάκρυνση των προσροφημένων ή παρένθετων μορίων νερού μεταξύ των στρωμάτων του GO (με κορυφή στα 3.588 cm^{-1}), την αφυδροξυλίωση και αποκαρβοξυλίωση του GO (κορυφή στα 3.395 cm^{-1}), η οποία συνεχίζει μέχρι τους 180° C , δηλαδή τόσο τα ελεύθερα όσο και τα συνδεδεμένα υδροξύλια εξαλείφονται συγχρόνως. Σύμφωνα με τον M. Acik et al, δεν υπάρχει απότομη πτώση της κορυφής του υδροξυλίου για το GO μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, δεδομένου ότι είναι ως επί το πλείστον υλικό ενός στρώματος. Αντίθετα, παρατηρείται η σταδιακή απώλεια των υδροξυλίων έναντι της θερμοκρασίας θέρμανσης. Οι περιοχές των κορυφών συνεχίζουν να μειώνονται, αν και με αργούς ρυθμούς, για θερμοκρασίες πάνω από 180° C . Η εικόνα 3.9 απεικονίζει τη μείωση των εμβαδών των κορυφών κατά τη θέρμανση για διάφορους χρόνους, δείχνοντας ότι η αντίδραση προχωρά πιο γρήγορα όταν τα δείγματα θερμάνθηκαν για 24h. Σε αντίθεση με την 24h θέρμανση, παρατηρούμε μια «απροσδόκητη συμπεριφορά» για 5min και 1h θέρμανση, καθώς τα εμβαδά των κορυφών μεταξύ 60° C και 90° C έχουν αυξηθεί ελαφρώς. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει τη δημιουργία νέων ομάδων υδροξυλίου που πιθανώς ανήκουν σε καρβοξύλια, ωστόσο, για την περαιτέρω επιβεβαίωση της εν λόγω παρατήρησης θα πρέπει αυτά τα αποτελέσματα να εξεταστούν λεπτομερέστερα με εστίαση στην εξέλιξη των καρβονυλικών ομάδων.



Εικόνα 3.9. Απομάκρυνση των χαρακτηριστικών ομάδων υδροξυλίου κατά τη θερμική αναγωγή του GO για διάφορους χρόνους θέρμανσης.

3.5.4 Αιθέρες και εξέλιξη του εποξυ δακτυλίου

Η κορυφή στα 1.225 cm^{-1} στο φάσμα του pristine film του GO αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O-C των κυκλικών αιθέρων, εστέρων και αλκοολών. Επιπλέον, η παρουσία της χαρακτηριστικής κορυφής στα 856 cm^{-1} , που χρησιμοποιείται συνήθως για τον χαρακτηρισμό των εποξειδίων, επιβεβαιώνει την

ύπαρξη των τριμελών εροxy δακτυλίων. Οι εποξικοί δακτύλιοι μειώνονται ταυτόχρονα με τις ομάδες υδροξυλίου.

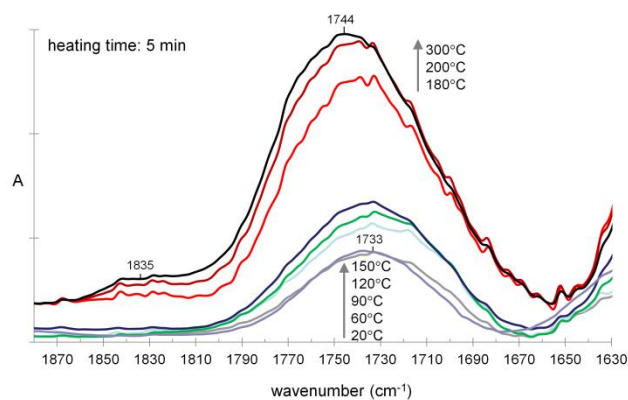
3.5.5 Η εξέλιξη του καρβονυλίου

Η κορυφή εμφανίστηκε στα 1.733 cm^{-1} στο φάσμα του GO, η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του C = O δεσμού. Η ευρύτητα της κορυφής αυτής, που κυμαίνεται από τα 1.880 cm^{-1} έως τα 1.675 cm^{-1} , αποδίδεται στην ποικιλία των ομάδων καρβονυλίου που συνδέονται με το δίκτυο του άνθρακα και ανήκουν στα καρβοξύλια (καθώς ομάδες υδροξυλίου είναι επίσης παρούσες στο φάσμα). Παρ' όλα αυτά, οι ομάδες καρβονυλίου μπορεί επίσης να δηλώνουν την παρουσία αλδεϋδών, κετονών, και εστέρων. Ειδικότερα, η παρουσία αλδεϋδών επαληθεύεται λόγω τη δόνηση τάσης του σχετικού δεσμού C-H (της ομάδας -CHO) η οποία μπορεί να ανιχνευθεί καθώς επικαλύπτεται από τον ώμο της υδροξυλομάδας στα περίπου 2.795 cm^{-1} .

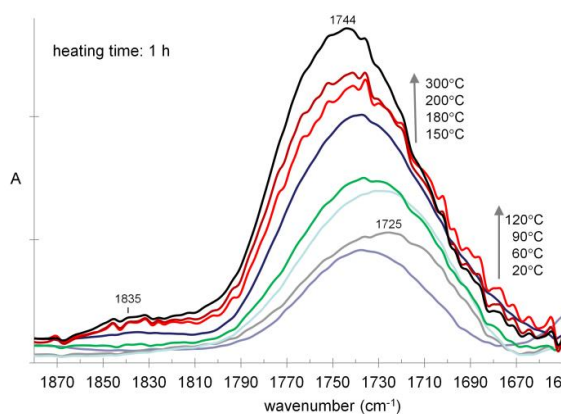
Στην εικόνα 3.10 α) μεγεθύνονται οι φασματικές αλλαγές στην περιοχή C = O. Εδώ, για χρόνο θέρμανσης 5 min, η μελέτη δείχνει α) σταδιακή διεύρυνση της κορυφής έως τους 150°C (ειδικά μεταξύ 60°C και 120°C η κορυφή μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς), και β) μια απότομη διεύρυνση μεταξύ 180°C και 300°C μαζί με μια στροφή σε σχέση με το προηγούμενο (δηλαδή σε υψηλότερους κυματαριθμούς). Η ποσοτικοποίηση αυτών των ευρημάτων αποκαλύπτει διακριτές κλίσεις καμπύλης όπως φαίνεται στην εικόνα 3.11, γεγονός που υποδηλώνει ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, παράγονται ορισμένα πρωτογενή προϊόντα οξειδωσης (έως 150°C), όπως τα νέα καρβονύλια που σχηματίστηκαν. Εάν συσχετίσουμε την «απροσδόκητη συμπεριφορά» από τα δεδομένα του εμβαδού κορυφής του υδροξυλίου στην εικόνα 3.9 για θερμοκρασίες μεταξύ 60°C και 120°C , όπου, προς έκπληξή μας, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του OH, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αυτά τα νέα καρβονύλια, που διαμορφώνονται μέχρι τους 120°C , στην πραγματικότητα ανήκουν σε καρβοξυλομάδες. Στην περίπτωση του χρόνου θέρμανσης 24h, η αντίδραση ολοκληρώθηκε, ως εκ τούτου δεν παρατηρήθηκε στους 90°C ανάλογη ξαφνική αύξηση του υδροξυλίου στην περιοχή της κορυφής. Στη συνέχεια, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνει χώρα η αποκαρβοξυλίωση, προκαλώντας δευτερογενή προϊόντα οξειδωσης που σχηματίζονται με ταχύτερο ρυθμό προκαλώντας τη μετατόπιση της κορυφής του C = O σε υψηλότερους κυματαριθμούς. Το τελευταίο εν μέρει οφείλεται στο σχηματισμό ανυδρίτη, όπως φαίνεται από την χαρακτηριστική κορυφή στα 1.837 cm^{-1} που εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες στα φάσματα (εικόνα 3.10 α). Σε γενικές γραμμές, οι ομάδες ανυδρίτη προκαλούν δύο καλά καθορισμένες κορυφές απορρόφησης στα περίπου 1.775 cm^{-1} και στα $\sim 1.835\text{ cm}^{-1}$: η ζώνη στα 1.775 cm^{-1} , που επικαλύπτεται από την αρχική τάση του C = O, προκαλεί την εμφάνιση κορυφής μετατόπισης σε υψηλότερους κυματαριθμούς. Εκτός από το σχηματισμό ανυδρίτη, ο ενδο- ή και δια-μοριακός σχηματισμός εστέρων (μεταξύ ενός υδροξυλίου και μία γειτονική ομάδα καρβοξυλίου) μπορεί επίσης να προκαλέσει τη μετατόπιση κορυφής του καρβονυλίου σε υψηλότερους κυματαριθμούς (γενικά οι δεσμοί

εστέρα καρβονυλίου παρουσιάζουν τάση σε υψηλότερες κυματαριθμούς από οξέα , αλδεΐδες και κετόνες).

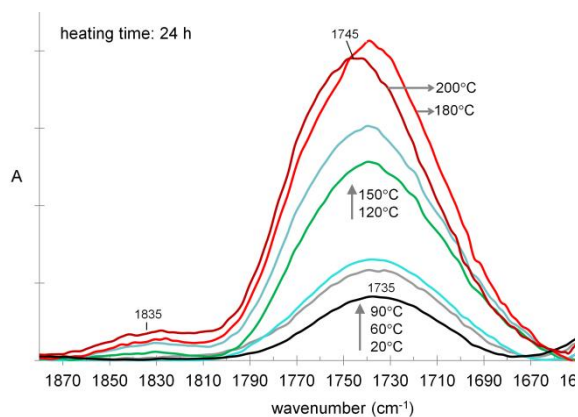
Μεγέθυνση της ζώνης του καρβονυλίου μετά από κάθε στάδιο θέρμανσης για



a) 5 min χρόνο θέρμανσης.

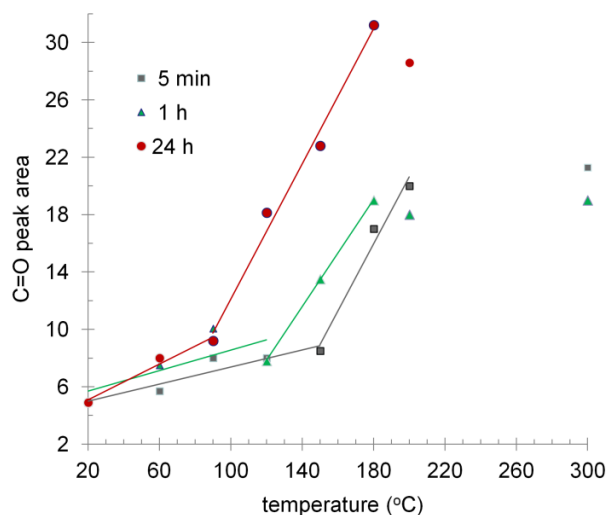


b) 1h χρόνο θέρμανσης



c) 24h χρόνο θέρμανσης

Εικόνα 3.10. Εξέλιξη της 'ζώνης' καρβονυλίου σε σχέση με τη θερμοκρασία θέρμανσης για διάφορες διάρκειες θέρμανσης.



Εικόνα 3.11. Σχηματισμός καρβονυλίων, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για διάφορες διάρκειες θέρμανσης.

Σε γενικές γραμμές, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία θέρμανσης, τα υδροξύλια αφαιρούνται και το sp^3 συνδεδεμένο δίκτυο του υποκατεστημένου γραφιτικού στρώματος είναι σπασμένο. Ταυτόχρονα, η οξείδωση προχωρά, επιτρέποντας έτσι την εισαγωγή των ατόμων οξυγόνου, με τη μορφή νέων καρβοξυλίων στην αρχή και αργότερα άλλων καρβονυλίων (π.χ. ανυδρίτες και εστέρες) στα άκρα και / ή, ενδεχομένως, σε ελαττώματα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του GO κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης του υδροξυλίου. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν γενικά για 1h και 24h χρόνο θέρμανσης, με μετατόπιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (για 1h, ο ρυθμός αύξησης του εμβαδού της κορυφής του C = O αλλάζει στους 120° C, ενώ για 24h, στους 90° C.

Τέλος, τα παραπάνω πορίσματα σχετικά με τη δημιουργία ή / και την αφαίρεση των χαρακτηριστικών ομάδων του GO συνοψίζονται στον Πίνακα 3.4.

Χαρακτηριστική ομάδα	Κατάσταση των χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο	Περιοχή θερμοκρασιών		
		5 min	1 h	24 h
Υδροξύλια Εποξικοί δακτύλιοι	Αφαιρέθηκαν	> 180°C	> 150°C	> 120°C
Καρβοξύλια	Σχηματίστηκαν	< ~120°C	< ~90°C	-
	Αφαιρέθηκαν	> 180°C	> 150°C	> 120°C
Καρβονύλια	Σχηματίστηκαν	a: < 150°C	a: < 120°C	a: < 90°C
		b: > 150°C	b: > 120°C	b: > 90°C

Πίνακας 3.4. Κατάσταση των χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο κατά τη θέρμανση για 5min, 1h και 24h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

a: πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης

b: δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης

Ακόμη και σε σκληρές θερμοκρασίες θέρμανσης (500° C), οι κορυφές των C=O και των C-O-C εξακολουθούν να υπάρχουν, δηλαδή μόνο τα υδροξύλια και οι εποξικές

χαρακτηριστικές ομάδες του pristine GO έχουν πλήρως εξαλειφθεί. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η θερμική επεξεργασία διεξάγεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, έτσι τα άτομα του οξυγόνου θα εξακολουθούν να είναι παρόντα στη δομή του GO. Ωστόσο, αυτό έχει επίσης παρατηρηθεί ακόμη και σε ολική απουσία οξυγόνου (δηλαδή σε κενό ή αδρανή ατμόσφαιρα) για χαμηλές θερμοκρασίες ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες οι ομάδες καρβονυλίου ήταν ευκολότερο να εξαλειφθούν. [71], [72], [73]

Επίσης, έχει φανεί από μελέτες προσομοίωσης MD (molecular dynamics) ότι ακόμα και σε ολική απουσία οξυγόνου, κατά τη θερμική αναγωγή, θερμοδυναμικά πολύ σταθερά καρβονύλια και ομάδες αιθέρα εμποδίζουν την πλήρη αναγωγή του GO σε γραφένιο. [74]

Πρόσθετες μελέτες DFT (density functional theory) έχουν επίσης δείξει ότι οι αντιδράσεις οξειδωσης του άνθρακα υπό την παρουσία εποξειδικών χαρακτηριστικών ομάδων είναι πολύ σημαντικές στο σχηματισμό κυκλικών αιθέρων. [75]

Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες, τα FT-IR φασματικά ευρήματα υποδηλώνουν ότι οι αρωματικοί κυκλικοί αιθέρες (π.χ. φουράνια) και οι ανυδρίτες, τελικά σχηματίζονται ως τα πλέον βασικά προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας χωρίς να αποκλείεται η παρουσία άλλων προϊόντων, όπως κετόνες (π.χ. κινόνες, πυρόνες) ή εστέρες (π.χ. λακτόνες). Θεωρούμε, ότι κατά τη διάρκεια της θέρμανσης σε ατμοσφαιρικό αέρα, τα άτομα του οξυγόνου της ατμόσφαιρας διατηρούν σε συνοχή το σπασμένο βασικό επίπεδο σε εκείνα ακριβώς τα σημεία όπου εμφανίζονται οι ατέλειες του πλέγματος λόγω της αναγωγής. Έτσι, κατά κάποιο τρόπο, τα άτομα οξυγόνου βοηθούν στην επούλωση των ατελειών του πλέγματος ταυτόχρονα με την παραγωγή τους, μέσω της γεφύρωσης των ατόμων άνθρακα. Αυτή η τελική δομή μπορεί ενδεχομένως να αξιοποιηθεί περαιτέρω για εκτεταμένη χημική τροποποίηση όπως τροποποίηση (decoration) και λειτουργοποίησης (functionalization), όπως επίσης και με ενίσχυση της ευαισθησίας σε εφαρμογές αισθητήρων.

3.5.6 Αποκατάσταση του γραφιτικού δικτύου και βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η ζώνη στα 1.623 cm^{-1} (εικ.3.12) στο φάσμα του GO είναι μια διφορούμενη ζώνη που έχει λάβει πολλή προσοχή σε σχετικές μελέτες. Έχει αποδοθεί σε α) C=C δόνηση τάσης (δόνηση σκελετική) αρωματικών δεσμών που συνδέονται με το C=O [76], [77], [78] ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$), ή ομάδες OH [79] και / ή β) δόνηση κάμψης του O-H των προσροφημένων ή παρεμβαλλόμενων μορίων νερού [80], [81] (scissor mode). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε μια σχετική μελέτη, [82] η ακριβής θέση της καμπτικής δόνησης των μορίων του νερού, έχει αναφερθεί στα 1.595 cm^{-1} . Επιπλέον στην εικόνα 3.12 φαίνεται η κορυφή στα 1.578 cm^{-1} , που αποδίδεται στο σχηματισμό διακεκριμένων sp^2 γραφιτικών περιοχών στο GO, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες. [83], [84], [85] Υποθέτοντας ότι η ζώνη στα 1.623 cm^{-1} αντιστοιχεί κυρίως στον αρωματικό C=C που συνδέεται με ηλεκτρόνιο που λαμβάνει από τις χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, δηλαδή υποκατεστημένοι γραφιτικοί sp^3 άνθρακες, (χωρίς να αποκλείονται μέρη από τις δονήσεις των προσροφημένων μορίων νερού που συμβάλλουν στην ζώνη), συμπεραίνουμε ότι η συνύπαρξη των δύο κορυφών, στα

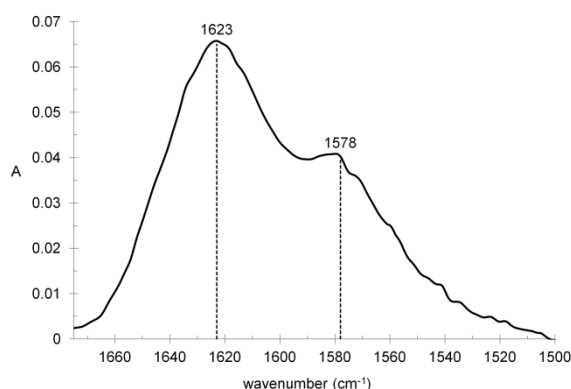
1.623 cm^{-1} και 1.578 cm^{-1} , αποδεικνύει ότι η αρχική ραχοκοκαλιά του GO είναι στην πραγματικότητα ένα μίγμα των sp^2 γραφιτικών ανθράκων και sp^3 υποκατεστημένα αρωματικά άτομα άνθρακα. Επιπλέον, εκμεταλλευόμενοι την προαναφερθείσα υπόθεση, προκειμένου να υπάρξει μια εκτίμηση του ποσοστού των sp^2 υβριδικών ατόμων άνθρακα στο δίκτυο του γραφενίου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση:

$$\% \text{sp}^2 \text{ C} = 100 \times h_1 / (h_1 + h_2) \quad (1)$$

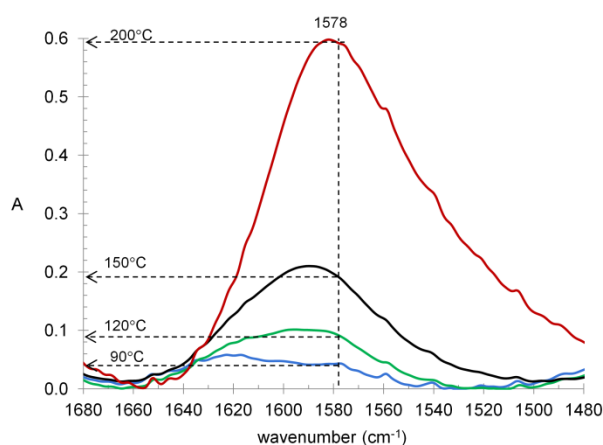
όπου h_1 είναι το ύψος της κορυφής στα 1.578 cm^{-1} και h_2 το ύψος της κορυφής στα 1.623 cm^{-1} .

Στην εικόνα 3.13 φαίνεται η εξέλιξη της ζώνης του δικτύου του άνθρακα μετά από κάθε θερμικό βήμα για 5min χρόνο θέρμανσης. Η κορυφή στα 1.623 cm^{-1} μετατοπίζεται σταδιακά έως τα 1.578 cm^{-1} , μια αλλαγή που υπάρχει στη βιβλιογραφία για τις διακεκριμένες γραφιτικές περιοχές που δημιουργούνται από την αναγωγή του GO. [86], [87]

Αυτή η μετατόπιση κορυφής συναρτηθεί της θερμοκρασίας είναι ανάλογη με την μετατόπιση της κορυφής που παρατηρείται στα πειράματα με UV ακτινοβολία και έχει παρατηρηθεί για όλες τις διάρκειες θέρμανσης.



Εικόνα 3.12. Η 'ζώνη' του δικτύου του άνθρακα του pristine GO σε θερμοκρασία δωματίου σε μεγέθυνση



Εικόνα 3.13. Η κορυφή της απορρόφησης των δεσμών άνθρακα

3.6 Αγωγιμότητα σ

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των GO και των ttGO υμενίων με τη χρήση της τεχνικής ανίχνευσης δύο σημείων (Prober Karl-Suss Micromanipulator 7000 LTE) (Εικόνα 3.14) σε θερμοκρασία δωματίου.

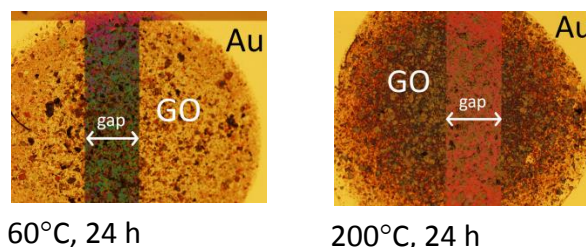


Εικόνα 3.14. Prober Karl-Suss Micromanipulator 7000 LTE

Με τη χρήση μικροπιπέτας στάχθηκαν σταγόνες των 0.1 μL ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού μήκους 1600 μm , τα οποία είχαν τοποθετηθεί σε οξειδίο του πυριτίου πάχους 300nm, με τη μέση απόστασή τους στα 360 μm . Οι μετρήσεις έγιναν με τάση από -2 σε +2V και μέσω της κλίσης των I-V καμπυλών, που ακολουθούσαν γραμμική συμπεριφορά, υπολογίστηκε η R (αντίσταση) των σταγόνων GO με τη βοήθεια του προγράμματος origin. Στη συνέχεια από τις σχέσεις:

$$\rho = \frac{R \cdot L \cdot t}{\text{Gap}} \quad \text{και} \quad \sigma = \frac{1}{\rho},$$

όπου ρ ειδική αντίσταση, R αντίσταση, L μήκος ηλεκτροδίων καλυμμένο με τη σταγόνα GO, t πάχος σταγόνων GO, Gap απόσταση ηλεκτροδίων, σ αγωγιμότητα υπολογίστηκε η αγωγιμότητα των σταγόνων GO.



Εικόνα 3.15. Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο που απεικονίζουν σταγόνες διαλύματος GO οι οποίες στάχθηκαν μεταξύ ηλεκτροδίων χρυσού και θερμάνθηκαν στους 60° C και 200° C για 24h. Το χρώμα της σταγόνας αλλάζει σταδιακά από ανοιχτό καφέ έως σκούρο γκρι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται.

3.6.1 Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στον ατμοσφαιρικό αέρα

Σε θερμοκρασία δωματίου, το GO αποτελείται από εποξικές και υδροξυλικές ομάδες και στις δύο πλευρές του βασικού επιπέδου και καρβονυλικές και καρβοξυλικών ομάδες στις άκρες του GO, ως εκ τούτου, είναι ηλεκτρικά μονωτικό λόγω αυτής της εκτεταμένης ύπαρξης των sp^3 υβριδικών ατόμων άνθρακα. ^[88]

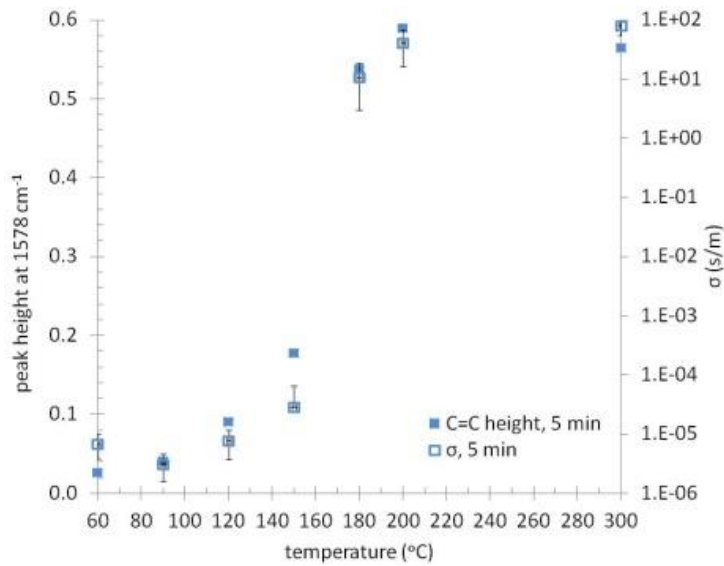
Η αγωγιμότητά του βρίσκεται εντός του εύρους των 10^{-8} - 10^{-5} S/m ^{[89], [90], [91]}, ακόμη και αν έχουν αναφερθεί και υψηλότερες τιμές στη βιβλιογραφία ^[43]. Για τα rGO υμενία, η τιμή της αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη, τουλάχιστον 2 τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή του pristine γραφενίου ($5 - 6,4 \times 10^6$ S/m). ^[92]

Η σύγκριση με το pristine γραφένιο αποδεικνύει ότι οι διαδικασίες όπως χημική ή θερμική αναγωγή επιτρέπουν μόνο τη μερική επιστροφή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, λόγω των προαναφερθέντων σημείων των οξειδωτικών ατελειών που παραμένουν εντός του δισδιάστατου (2D) δικτύου του άνθρακα. ^[43]

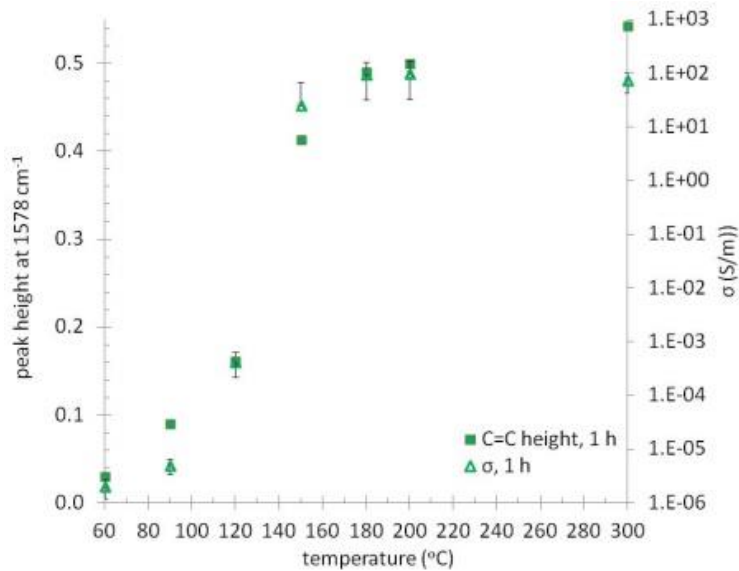
Στα πειράματά μας, ακόμα κι αν η θερμική κατεργασία πραγματοποιείται στον αέρα του περιβάλλοντος, συνεπώς σχηματίζονται ομάδες C=O και C-O-C, μετράται βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των rGO υμενίων σε σχέση με τη θερμοκρασία κυρίως ως συνέπεια της εξάλειψης των ομάδων υδροξυλίου μαζί με την ταυτόχρονη αποκατάσταση του sp^2 δικτύου του γραφενίου. Συνεπώς, η χαμηλότερη θερμοκρασία που παράγεται μια αγώγιμη δομή του rGO είναι οι 120° C για 24h χρόνο θέρμανσης. Επιπλέον, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 3.16, οι καμπύλες δείχνουν την αύξηση της αγωγιμότητας, μαζί με την αύξηση του ύψους της κορυφής στα 1.578 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στο σχηματισμό του δικτύου του γραφενίου και σχεδόν συμπίπτουν μεταξύ τους. Για κάθε χρόνο θέρμανσης, υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία κατωφλίου (150° C για 5min, 120° C για 1h και 90° C για χρόνο θέρμανσης 24h) πάνω από την οποία το GO αλλάζει συμπεριφορά από μη αγώγιμο σε αγώγιμο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την μοριακή δομή του GO. Το GO είναι στην πραγματικότητα ένα μίγμα των sp^2 και sp^3 γραφιτικών περιοχών όπου συγκεντρώνονται οι ομάδες που περιέχουν οξυγόνο. Αν και σε κάποιες περιοχές βρίσκονται ακόρεστα άτομα άνθρακα (γραφιτικές περιοχές σε μέγεθος νανομέτρου), αυτές οι περιοχές διαχωρίζονται από μεγάλες περιοχές των οξειδωμένων ατόμων άνθρακα. Ως εκ τούτου, το GO παραμένει μη αγώγιμο, εκτός αν ομάδες από άτομα γραφίτη μπορούν να αποκατασταθούν με τη θερμική αναγωγή και δημιουργήσουν συνεχή γραφιτικά "μονοπάτια" για τη μεταφορά φορτίου.

Παρ' όλα αυτά, για 24h χρόνο θέρμανσης, παρατηρείται ένα ενδιαφέρον φαινόμενο στους 120° C και τους 150° C: οι τιμές της αγωγιμότητας αυξάνουν ταχύτερα από τις αντίστοιχες τιμές του ύψους της κορυφής, που πιθανότατα σημαίνει ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες το δίκτυο του γραφενίου έχει οργανωθεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε η μεταφορά φορτίου διευκολύνεται. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι ότι κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας το ατμοσφαιρικό οξυγόνο θα μπορούσε να επισκευάσει τις τρύπες χάραξης του πλέγματος που παράγονται από την εξάτμιση των πτητικών προϊόντων, σχηματίζοντας νέες αρωματικές δομές, όπως π.χ. 5 ή 6-μελείς δακτυλίους άνθρακα με ομάδες αιθέρα (φουράνια, πυράνια). Αυτά τα άτομα

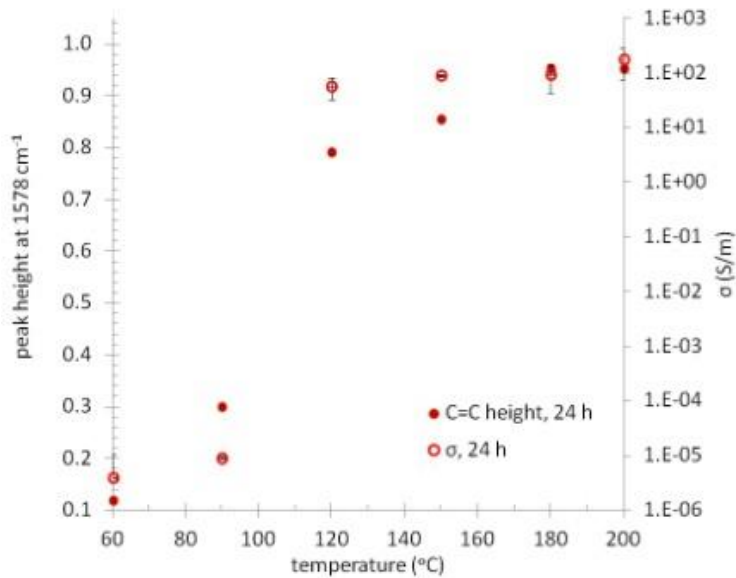
οξυγόνου φυτεύονται μέσα στο σκελετό του άνθρακα και μπορεί είτε να "καθίσουν" στην άκρη του πλέγματος του rGO ή να εξαπλωθούν σε αυτό. Απαιτείται διαλεύκανση των παραπάνω μηχανισμών της ενίσχυσης της αγωγιμότητας στο rGO προκειμένου να γίνουν κατασκευές με βάση τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του rGO.



Εικόνα 3.16 α) Σχηματισμός του δικτύου του γραφενίου σε σχέση με τη θερμοκρασία θέρμανσης για διάφορους χρόνους θέρμανσης και ο συσχετισμός της με την ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για 5 min χρόνο θέρμανσης



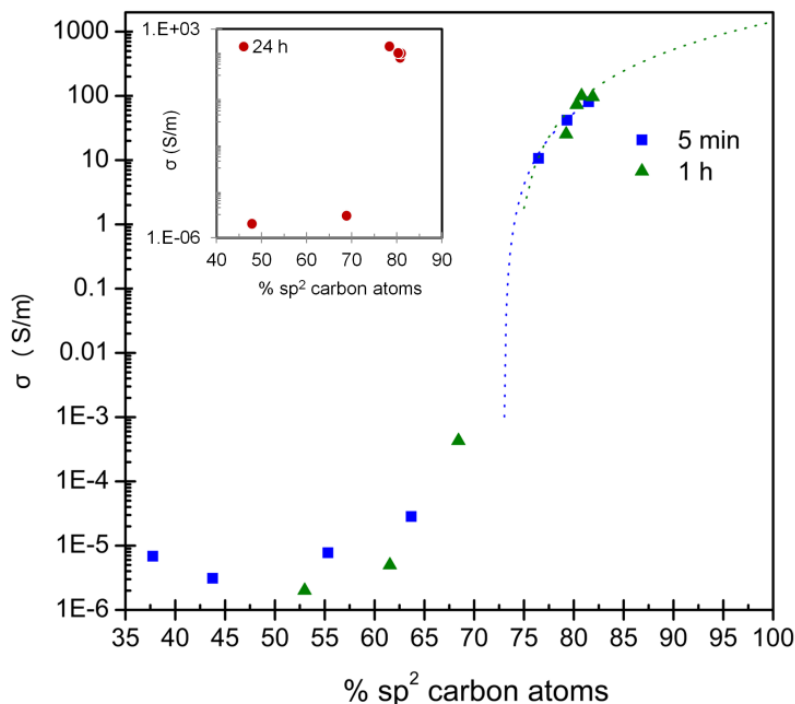
β) για 1 h χρόνο θέρμανσης



γ) για 24 h χρόνο θέρμανσης

Η αύξηση της αγωγιμότητας σε σχέση με το sp^2 υβριδοποιημένο ποσοστό του άνθρακα παρουσιάζει μια συμπεριφορά τύπου κατωφλίου διήθησης (percolation threshold) (Εικόνα 3.17). Τα rGO υμένια παραμένουν μη αγωγά μέχρι να σχηματιστεί ένα κρίσιμο ποσοστό των sp^2 υβριδικών ανθράκων. Αυτή η τιμή κατωφλίου κατά προσέγγιση φαίνεται να είναι $\sim 73\%$ και είναι κοντά στα αποτελέσματα που δημοσιεύτηκαν από τον C. Mattevi et al. [64]

Ωστόσο, σε αντίθεση με αυτά τα αποτελέσματα, δεν παρατηρείται φαινόμενο σήραγγας (tunneling) ή υπερπήδησης (hopping). Αυτό είναι αναμενόμενο επειδή στην περίπτωση των υμενίων (thin films) οι τιμές της κινητικότητας των φορέων είναι συγκρίσιμες με μεμονωμένες τιμές των flakes ενώ για παχύτερα υμένια η μεταφορά φορτίου περιορίζεται από διασταυρώσεις μεταξύ των flakes. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς είναι τύπου percolation μεταξύ των ομάδων sp^2 άνθρακα. Τέλος, η αγωγιμότητα φτάνει μέγιστη τιμή της (180 S/m) για 24h χρόνο θέρμανσης και στο 80% των ατόμων sp^2 άνθρακα.

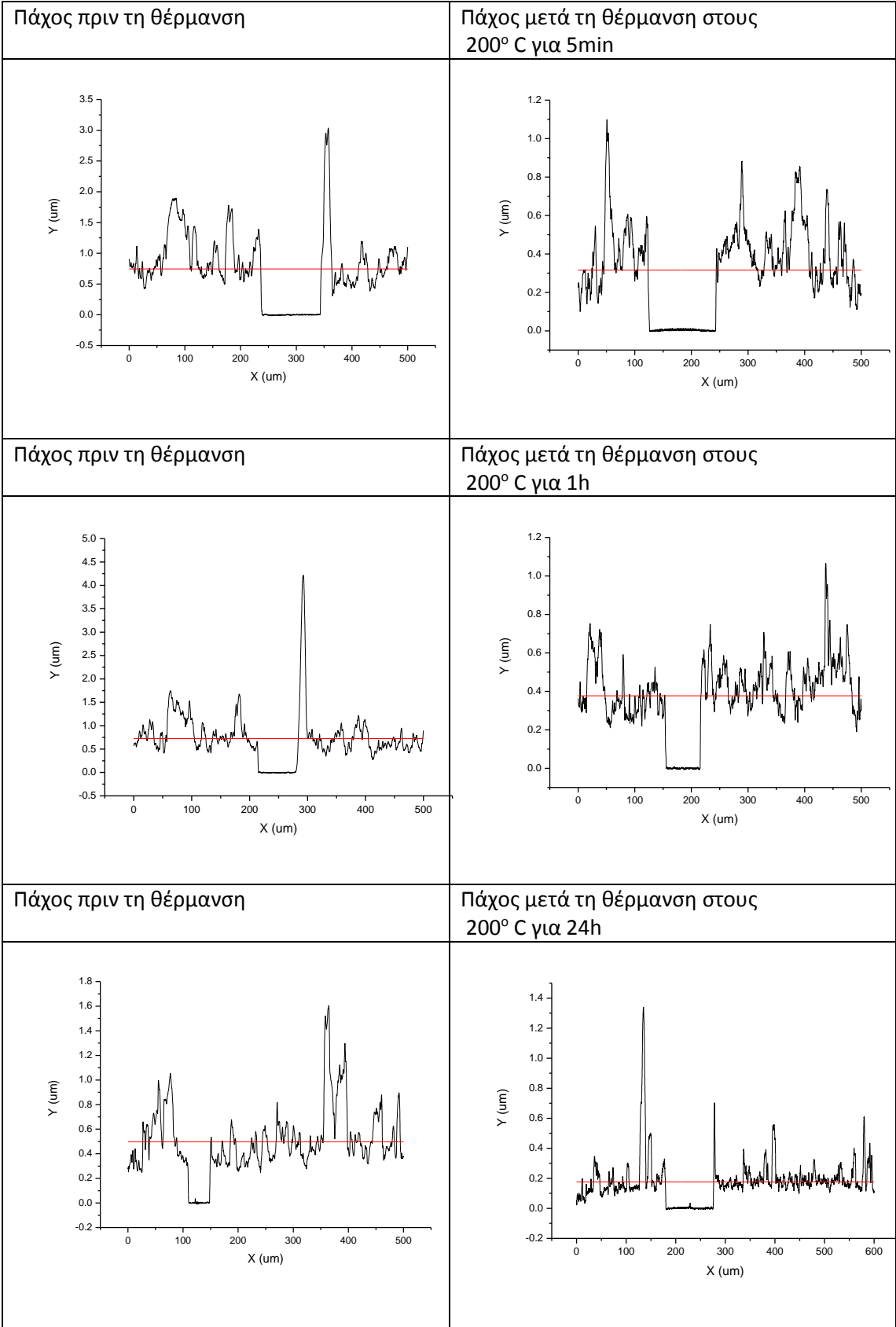


Εικόνα 3.17. Αγωγιμότητα του GO ως συνάρτηση του ποσοστού των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα.

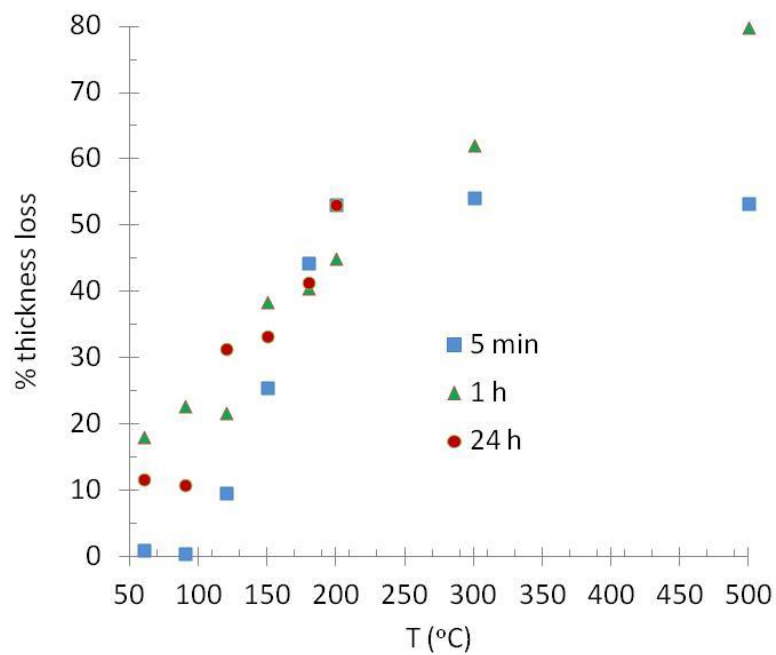
3.7 Πάχος Δειγμάτων

Στον πίνακα 3.5 φαίνονται οι μετρήσεις του πάχους του υμενίου μετά από κάθε στάδιο θερμικής επεξεργασίας για 5 min, 1 h και 24 h. Μέχρι τους 200° C η απώλεια του πάχους είναι σχεδόν γραμμική και απότομη: παρατηρείται μια πτώση ~ 50%, που σημαίνει ότι η απώλεια των μορίων νερού και η διάσπαση των μεγάλων ποσοτήτων των επιφανειακών χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο παρουσιάζεται κάτω από τους 200° C. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα προηγούμενα δεδομένα χημικής αναγωγής που δημοσιεύθηκαν από τον S. Pei et al, και σε καλή προσέγγιση με τα θερμογραφήματα TGA. Πιο συγκεκριμένα, αυτή η αποσύνθεση των film του GO γίνεται πιο γρήγορα μεταξύ 120 ° C και 200° C. Τέλος, ένα πρόσθετο ποσοστό ~ 20% του πάχους χάνεται αργά πάνω από τους 200 ° C έως τους 500 ° C, που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην απομάκρυνση των πιο σταθερών ομάδων οξυγόνου για 1h χρόνο θέρμανσης ενώ δεν παρατηρείται απώλεια για σύντομο χρονικό διάστημα θέρμανσης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά λόγω της εμφανής μείωσης του πάχους κατά τη θέρμανση οι μετρήσεις του πάχους των films στους 200° C πριν και μετά τη θέρμανση για χρόνους 5min, 1h και 24h. Οι υψηλές κορυφές που παρουσιάζονται σε διάφορα σημεία οφείλονται στην τραχεία επιφάνεια των films (flakes, ανομοιόμορφη διάταξη των επιστρώσεων), ενώ αυτές αριστερά και δεξιά της χαραγής οφείλονται στο υλικό που παρασύρθηκε κατά την χάραξή τους. Η κόκκινη γραμμή δείχνει τη μέση τιμή του συνολικού πάχους της μέτρησης.



Πίνακας 3.5. Πάχη δειγμάτων GO και rGO στους 200° C για 5min, 1h, 24h πριν και μετά τη θέρμανση.

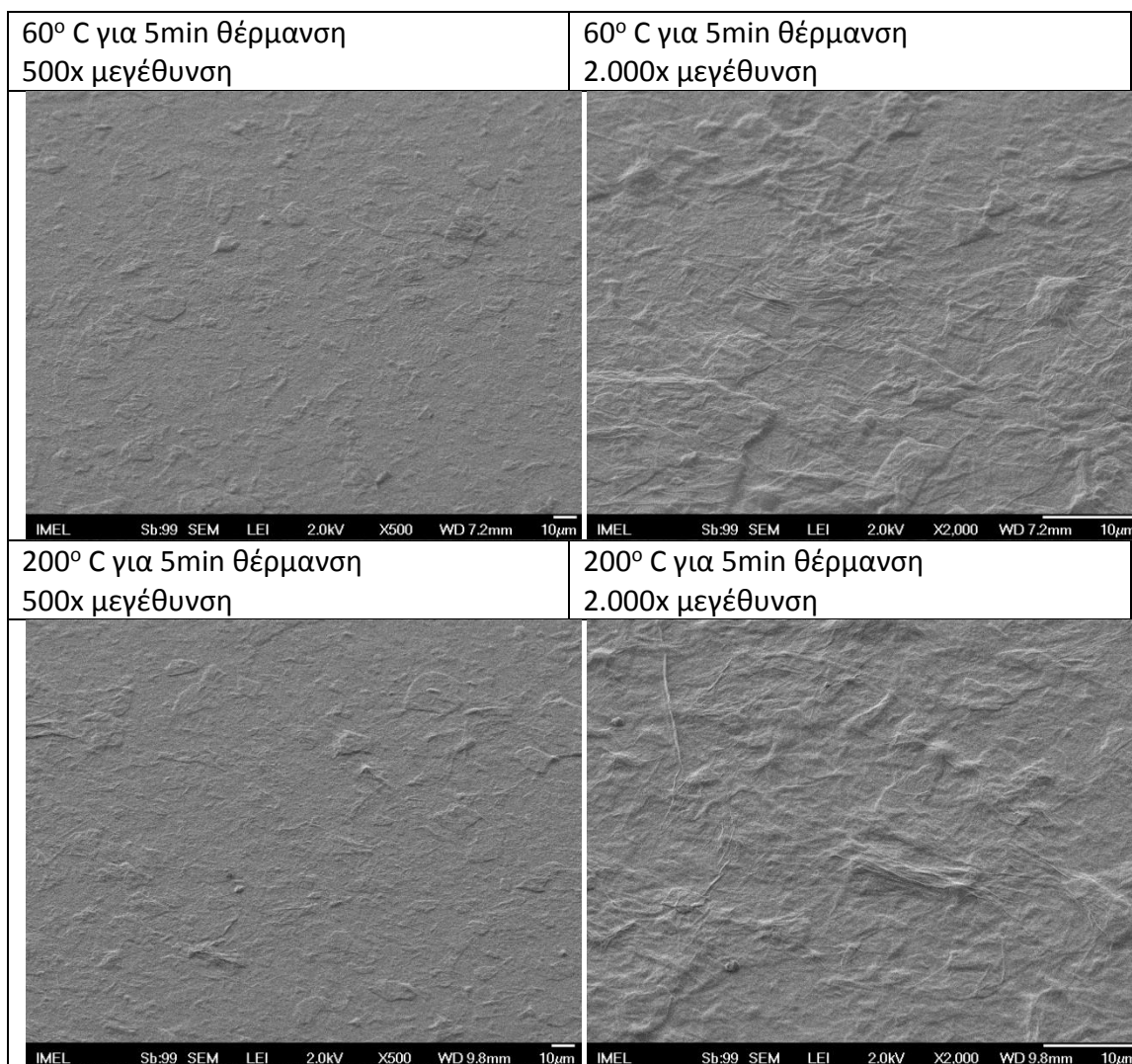


Εικόνα 3.18. Απώλεια πάχους των rGO films ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θέρμανσης σε διαφορετικές χρονικές περιόδους.

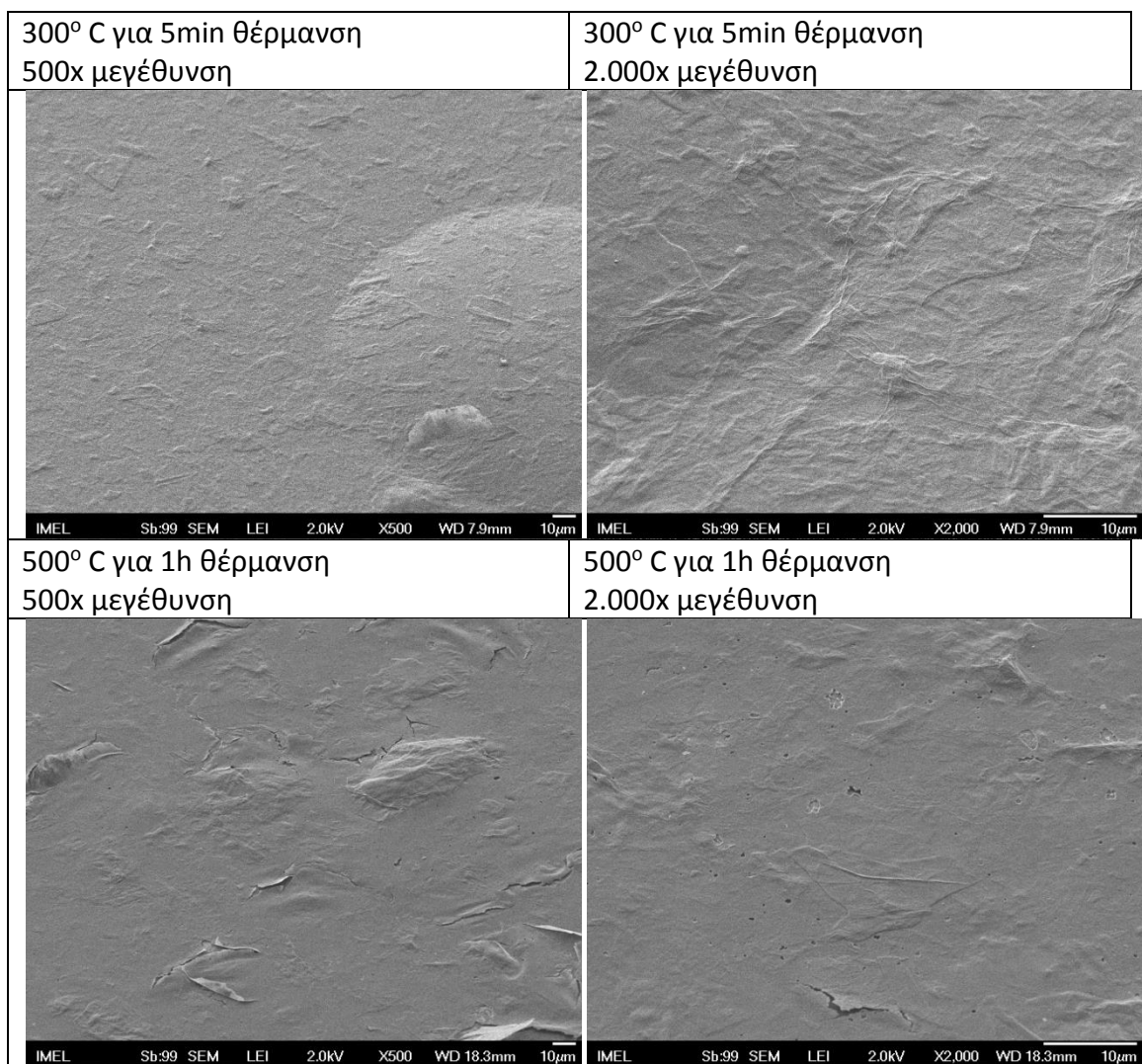
3.8 Φωτογραφίες S.E.M. και Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

3.8.1 Φωτογραφίες S.E.M.

Παρακάτω φαίνονται οι φωτογραφίες για χρόνο θέρμανσης 5 min για 60° C, 200° C και για 300° C και 500° C για 1 h και έχουν τοποθετηθεί με κλίση 45° για να είναι πιο εμφανείς οι αλλαγές στις επιφάνεια των υμενίων.

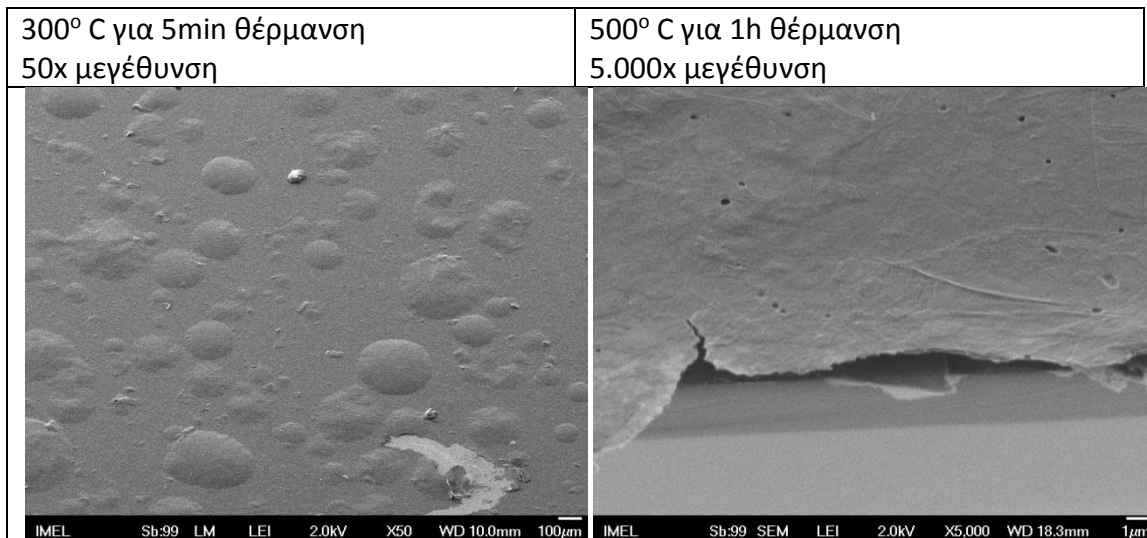


Παρατηρήθηκε ότι για χαμηλές θερμοκρασίες η επιφάνεια των υμενίων εμφανιζόταν πιο τραχεία με μεγαλύτερες ανομοιογένειες και πιο εμφανή την ύπαρξη συσσωματωμάτων (flakes) (ως 120° C) από ότι σε μεγαλύτερες όπου φάνηκε η επιφάνεια να λειαίνεται δίνοντας την αίσθηση σαν ένα «ζαρωμένο σεντόνι» το οποίο τεντώνει (ως 200° C).



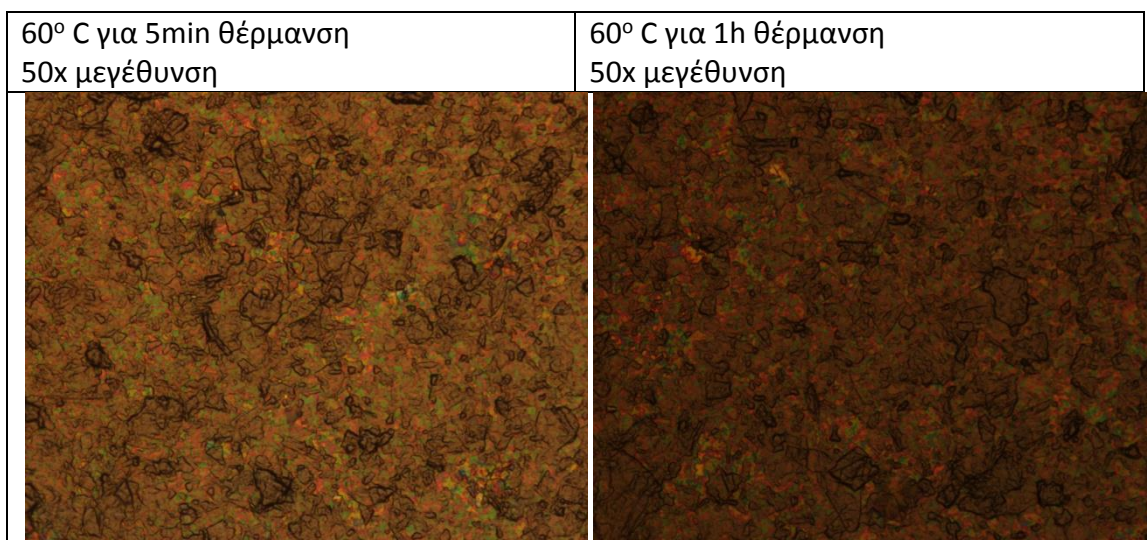
Στους 300° C παρατηρήθηκε ότι λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας η αντίδραση εκτελέστηκε πιο έντονα με συνέπεια την παγίδευση αερίων και τη δημιουργία φουσκαλών στην επιφάνεια του film, που φαίνεται καλύτερα στην παρακάτω φωτογραφία σε χαμηλότερη μεγέθυνση, ενώ παράλληλα είναι εμφανές ότι σε κάποιες περιοχές έχει αρχίσει η καταστροφή του υμενίου.

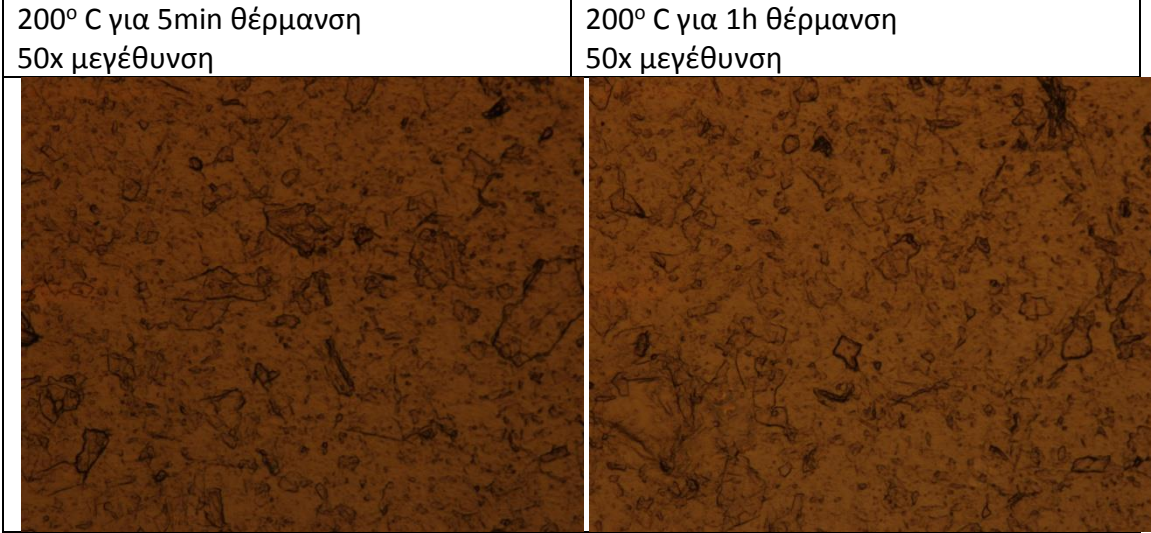
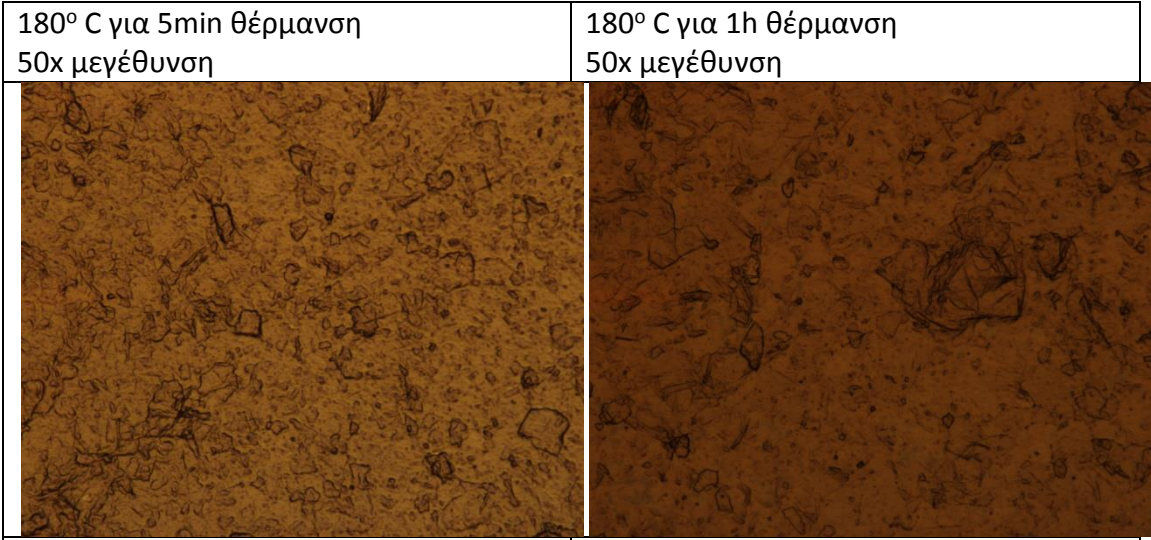
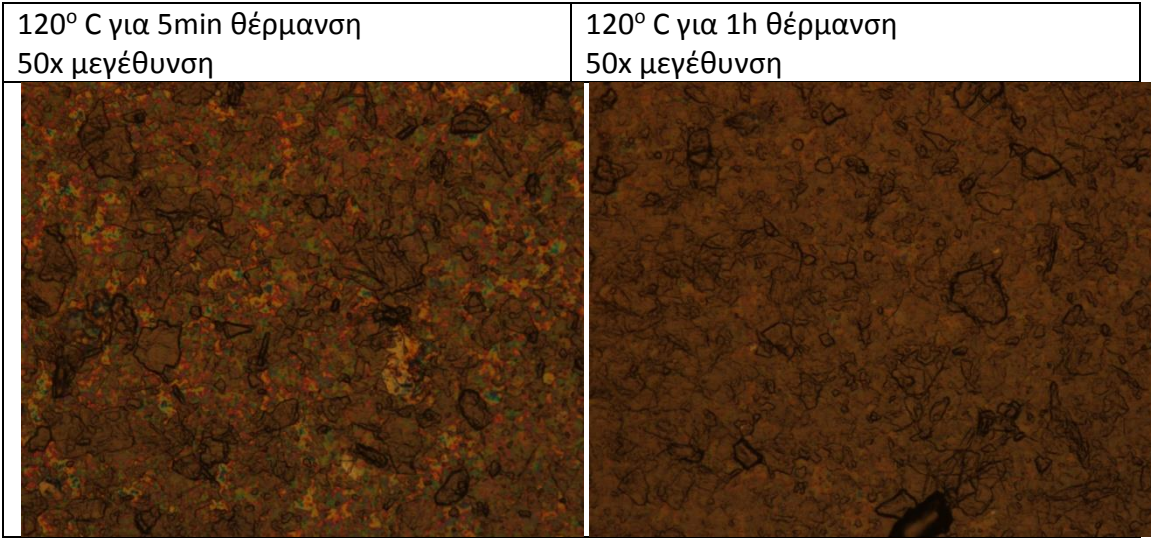
Στους 500° C εμφανίζονται τρύπες από όπου φαίνεται να διαφεύγουν έντονα τα αέρια από τα εσωτερικά στρώματα, καταστρέφοντας το πλέγμα. Παράλληλα στα μεγαλύτερα κομμάτια των δειγμάτων παρατηρείται καταστροφή του υμενίου που ανασηκώνεται από το υπόστρωμα και αναδιπλώνεται.



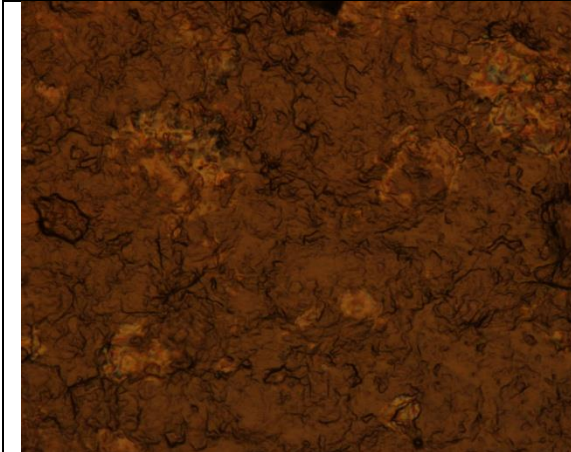
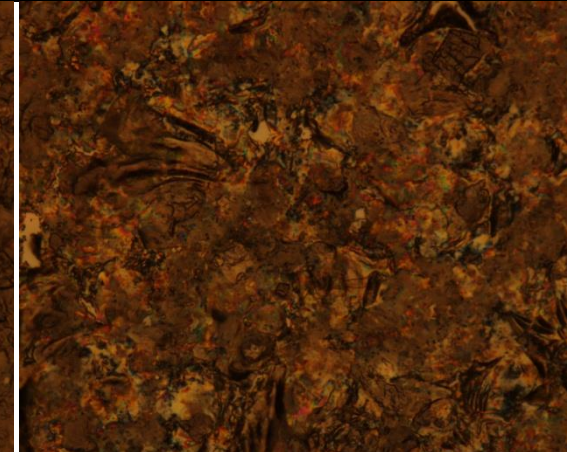


3.8.2 Φωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του καθαρού χώρου του εθνικού κέντρου έρευνας φυσικών επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) Δημόκριτος λήφθηκαν οι παρακάτω φωτογραφίες με μεγέθυνση 50x για χρόνο θέρμανσης 5min και 1h για 60°, 120°, 180°, 200°, 300°, και 500° C με σκοπό την οπτική σύγκριση των επιφανειών. Η επιπλέον πληροφορία σε σχέση με τις φωτογραφίες από το S.E.M. είναι η παρουσία χρώματος για την πληρέστερη μελέτη και κατανόηση της μορφολογίας των επιφανειών των δειγμάτων.





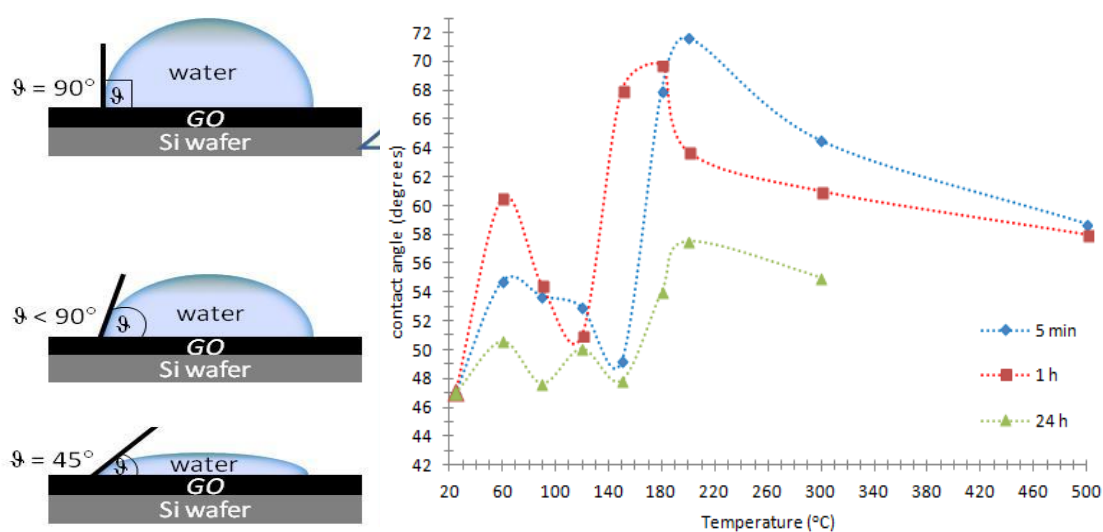
300° C για 5min θέρμανση 50x μεγέθυνση	300° C για 1h θέρμανση 50x μεγέθυνση
	
500° C για 5min θέρμανση 50x μεγέθυνση	500° C για 1h θέρμανση 50x μεγέθυνση
	

Φαίνεται ότι τα συμπεράσματα είναι ανάλογα με αυτά από τις φωτογραφίες S.E.M., δηλαδή καθώς η θερμοκρασία θέρμανσης αυξάνεται η επιφάνεια των GO υμενίων λειαίνεται και τα συσσωματώματα που ήταν αρχικά εμφανή, μετά τους 120° C γίνονται δυσδιάκριτα σε μια πιο 'λασπώδη' επιφάνεια. Στους 300° C φαίνονται οι ανομοιογενείς περιοχές (φουσκάλες) λόγω παγίδευσης αερίων, ενώ στους 500° C για 1h θέρμανσης είναι εμφανής η καταστροφή του υμενίου.

3.9 Contact Angle

Για να επεξηγηθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητα της θερμικής επεξεργασίας όσον αφορά την απομάκρυνση της ομάδας υδροξυλίου και την αποκατάσταση του δικτύου sp^2 , μετρήσαμε τη γωνία επαφής των rGO υμενίων.

Το pristine GO film βρέθηκε να είναι υδρόφιλο με μια τιμή γωνίας επαφής με τη σταγόνα νερού να είναι κοντά στις 47° κυρίως λόγω της παρουσίας των χαρακτηριστικών ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια των φύλλων του GO (Εικόνα 3.19). Επιπλέον, όλα τα rGO υμενία ήταν υδρόφιλα, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της θέρμανσης. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τα δεδομένα των FT-IR φασμάτων που δείχνουν ότι οι χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, εξακολουθούν να υπάρχουν στο πλέγμα του άνθρακα, ακόμη και μετά την αποκατάσταση του δικτύου sp^2 . Ειδικότερα, η γωνία επαφής μετρήθηκε από 49° ως 71° για όλες τις θερμοκρασίες θέρμανσης και για όλες τις χρονικές διάρκειες θέρμανσης. Η μέγιστη τιμή της γωνίας επαφής μετρήθηκε για τα δείγματα που θερμάνθηκαν στους 200°C για 5 min, ενώ για ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μια σταδιακή μείωση. Αυτό εξηγείται λόγω της φθοράς της επιφάνειας των rGO υμενίων (φουσκάλες, τρύπες και ρωγμές) όπως παρατηρήθηκε από τις εικόνες F.E.S.E.M. (βλέπε παραπάνω).



Εικόνα 3.19. Η γωνία επαφής του GO και του rGO film ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για διάφορους χρόνους θέρμανσης. (οι διακεκομμένες γραμμές έχουν τοποθετηθεί για καλύτερη απεικόνιση)

Κεφάλαιο 4 Κατασκευή και χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων

4.1 Ανίχνευση αερίων με γραφένιο και GO

Με βάση τα δομικά χαρακτηριστικά τους, τα υλικά γραφενίου (pristine graphene-PG, GO και RGO) παρουσιάζουν μια ξεχωριστή ικανότητα ανίχνευσης αερίου. Η δισδιάστατη δομή του γραφενίου καθιστά τη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του γραφενίου ευκολότερη με αποτέλεσμα την ιδιαίτερη ευαισθησία του υλικού στην προσρόφηση των μορίων του αερίου. ^[93]

Η προσρόφηση των μορίων του αερίου στην επιφάνεια του γραφενίου οδηγεί σε αλλαγές στην ηλεκτρική αγωγιμότητά του που μπορεί να αποδοθεί στην αλλαγή της τοπικής συγκέντρωσης φορέα που προκαλείται από τις ουσίες που απορροφούνται στην επιφάνεια και δρουν ως δότες ηλεκτρονίων ή δέκτες. ^[94]

Όλα αυτά τα υλικά (PG, GO, RGO) έχουν διαφορετικές ηλεκτρικές αγωγιμότητες και χαρακτηριστικές ομάδες επιφάνειας, που παίζουν σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό ανίχνευσης αερίου. Για παράδειγμα, αφού το PG έχει χαμηλό εγγενή θόρυβο και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ακόμη και σε απουσία φορέων φορτίου, οι λίγοι φορείς φορτίου (που προκαλούνται από τις ουσίες των αερίων που απορροφούνται) οδηγούν σε αξιοσημείωτες αλλαγές στην πυκνότητα φορτίου φορέα. Αυτό το γεγονός έχει ως αποτέλεσμα ανιχνεύσιμες αλλαγές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα.

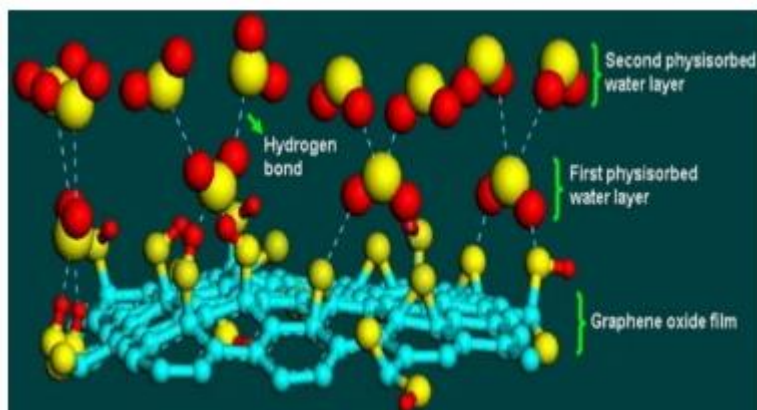
Επίσης ακόμα κι αν το GO είναι ηλεκτρικά μονωτικό, λόγω των πολλών χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, η αγωγιμότητα μπορεί να αποκατασταθεί σε πολλές τάξεις μεγέθους, με την απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου. Αυτή η απομάκρυνση γίνεται με χρήση χημικής ή θερμικής αναγωγής, η οποία δεν παράγει το PG, λόγω των υπολειμματικών ομάδων οξυγόνου που παραμένουν στην επιφάνεια του RGO. Έτσι, το RGO διαθέτει χημικά αντιδραστικές θέσεις οξυγόνου λόγω ατελειών και μεγαλύτερη αγωγιμότητα από το GO, που το καθιστά ιδιαίτερα ελπιδοφόρο υλικό για ανίχνευση αερίων. ^[95]

Τα GO υμένια έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε εφαρμογές ανίχνευσης υγρασίας. ^[96]

Ο Βι και οι συνεργάτες του έχουν χρησιμοποιήσει GO για την κατασκευή ενός χωρητικού αισθητήρα υγρασίας σε μικροκλίμακα. Έχει αναφερθεί ότι σε σύγκριση με τους συμβατικούς χωρητικούς αισθητήρες υγρασίας, ο αισθητήρας υγρασίας που βασίζεται σε GO έχει μία ευαισθησία έως 37,8%, που είναι περισσότερο από 10 φορές υψηλότερη από εκείνη του καλύτερου συμβατικού αισθητήρα σε περιεκτικότητα σχετικής υγρασίας 15-95%. Η εξαιρετική ικανότητα ευαισθησίας του GO στην υγρασία αποδίδεται στην υδροφιλικότητά του. ^[97]

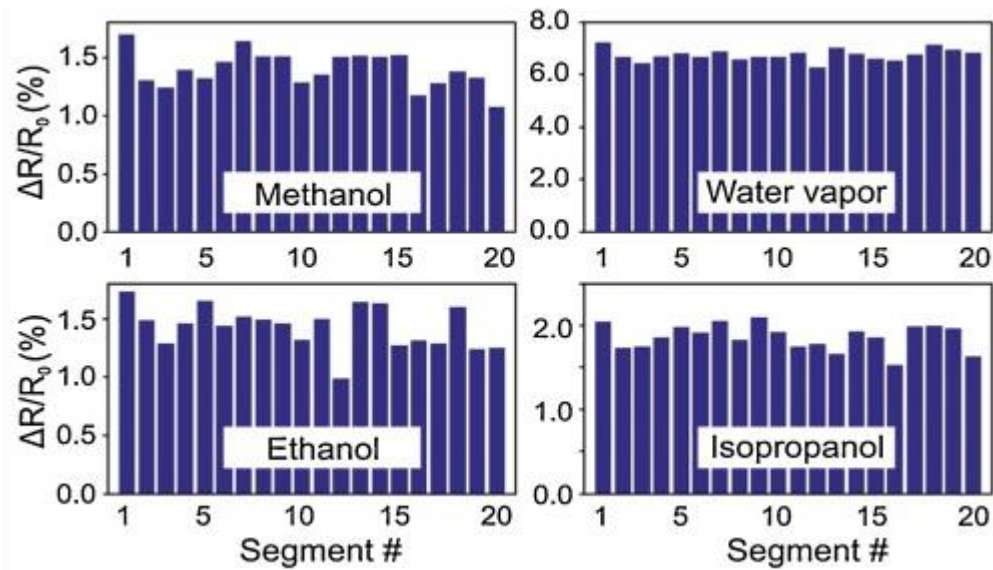
Ο μηχανισμός περιλαμβάνει, σε χαμηλή σχετική υγρασία, τα μόρια του νερού που απορροφώνται κυρίως πάνω στις διαθέσιμες ενεργές θέσεις (υδρόφιλες ομάδες, κενές θέσεις) της επιφάνειας του GO μέσω του διπλού δεσμού υδρογόνου, το πρώτο στρώμα ρόφησης του νερού (εικόνα 4.1). Σε αυτές τις συνθήκες, τα μόρια του νερού δεν μπορούν να κυκλοφορούν ελεύθερα λόγω του περιορισμού από το διπλό δεσμό υδρογόνου. Η hopping μεταφορά των πρωτονίων μεταξύ γειτονικών υδροξυλικών ομάδων στο πρώτο στρώμα φυσικής προσρόφησης του νερού απαιτεί πολύ ενέργεια, και για το λόγο αυτό, τα GO υμένια παρουσιάζουν ισχυρή ηλεκτρική αντίσταση. Ως εκ τούτου, τα υλικά με βάση το GO μπορεί να είναι ιδανικά υλικά για

την κατασκευή αισθητήρων υγρασίας με υπερβολικά υψηλή ευαισθησία για διαδεδομένες εφαρμογές.



Εικόνα 4.1. Μια διαδικασία 2-στρωμάτων χαρακτηρίζει την προσρόφηση των μορίων του νερού σε ένα GO film. Το πρώτο στρώμα-μορίων νερού συνδέονται με το GO film μέσω δύο δεσμών υδρογόνου. Αντίθετα, το δεύτερο στρώμα των μορίων του νερού προσροφάται μέσω ενός μόνο δεσμού υδρογόνου.

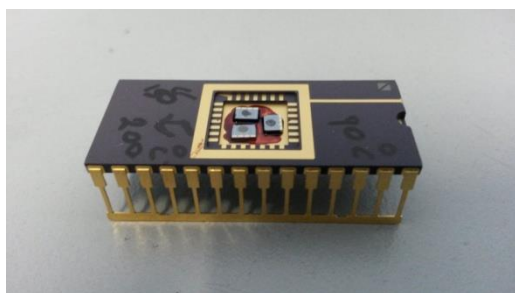
Η μοριακή προσρόφηση των αερίων πάνω στο RGO με χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, που δρουν ως θέσεις πρόσδεσης υψηλότερης ενέργειας, είναι μη επανανακτώμενη χωρίς εξωτερική βοήθεια, λόγω ισχυρότερης δέσμησης των αερίων σε αυτές τις περιοχές. Αυτό υποβαθμίζει την απόδοση ανίχνευσης αφού η αλλαγή στην αγωγιμότητα κατά τη διάρκεια του κύκλου ανίχνευσης δεν επιστρέφει πίσω στην αρχική τιμή, ακόμη και μετά την αφαίρεση της ροής του αερίου στόχου και αυτή η αλλαγή περνά στον επόμενο κύκλο ανίχνευσης. Ο συμβατικός ορισμός ευαισθησίας δηλαδή η κανονικοποιημένη απόκριση ανίχνευσης ποικίλλει εντός μιας ευρείας περιοχής, όταν ο χρόνος απόκρισης που απαιτείται για την αντίστροφη πορεία της απορρόφησης διαφέρει από λίγα λεπτά για τη μερική ανάκτηση ως και λίγες ημέρες για την πλήρη ανάκτηση. Αυτή η συμπεριφορά καθιστά την απόκριση του αισθητήρα μη επαναλήψιμη ακόμη και κάτω από τις ίδιες συγκεντρώσεις του αναλύτη στόχου. Επιπλέον, η ευαισθησία όλων των συσκευών που βασίζονται σε υλικά γραφενίου/RGO που παράγονται από ίδια διαδικασία κατασκευής και από την ίδια παρτίδα μπορεί να είναι διαφορετική. Ο Lu και οι συνεργάτες του πρότεινε μια νέα μέθοδο επεξεργασίας σήματος για αυτές τις συσκευές που υποδηλώνει ότι η κλίση στη γραφική παράσταση της διαφοράς $R_a - R_g$ έναντι της R_a είναι πιο αξιόπιστος δείκτης της συγκέντρωσης αερίου από τη χρήση του λόγου αντίστασης πριν και μετά την ανίχνευση, όπου R_{air} ορίζεται η αντίσταση της συσκευής στον αέρα και R_{gas} η αντίσταση της συσκευής στο αέριο στόχο. ^[98]



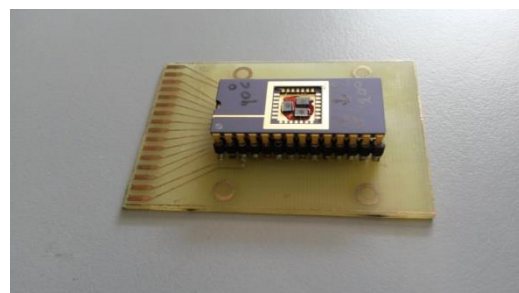
Εικόνα 4.2. Κατανομή αποκρίσεων αερίων από τμήματα (segment) RGO σε διαφορετικούς αναλύτες.^[99]

4.2 Κατασκευή Αισθητήρα και μετρήσεις

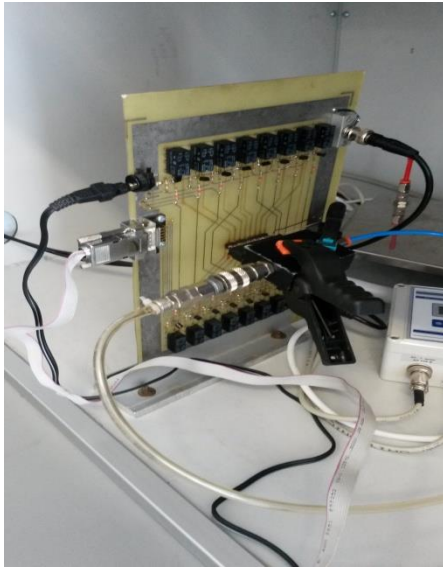
Σε ηλεκτρόδια χρυσού, στάχθηκαν σταγόνες GO και θερμάνθηκαν σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες (120°C, 150°C, 180°C, 200°C και 300°C) για χρόνο θέρμανσης 1 h. Στη συνέχεια τα rad στερεοποιούνται με τη βοήθεια ρητίνης πάνω στον αισθητήρα (Εικόνα 4.3) και η διάταξη θερμαίνεται εκ νέου για 30min για τη σταθεροποίηση της ρητίνης. Αφού συνδεθούν με wire bonding τα ηλεκτρόδια με τον αισθητήρα, τον τοποθετούμε στην πλακέτα όπως φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 4.3β και αυτή στην πειραματική διάταξη Εικόνα 4.3γ στο θάλαμο μέτρησης Εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.3. α. Διάταξη αισθητήρα



β. Τοποθέτηση στην πλακέτα

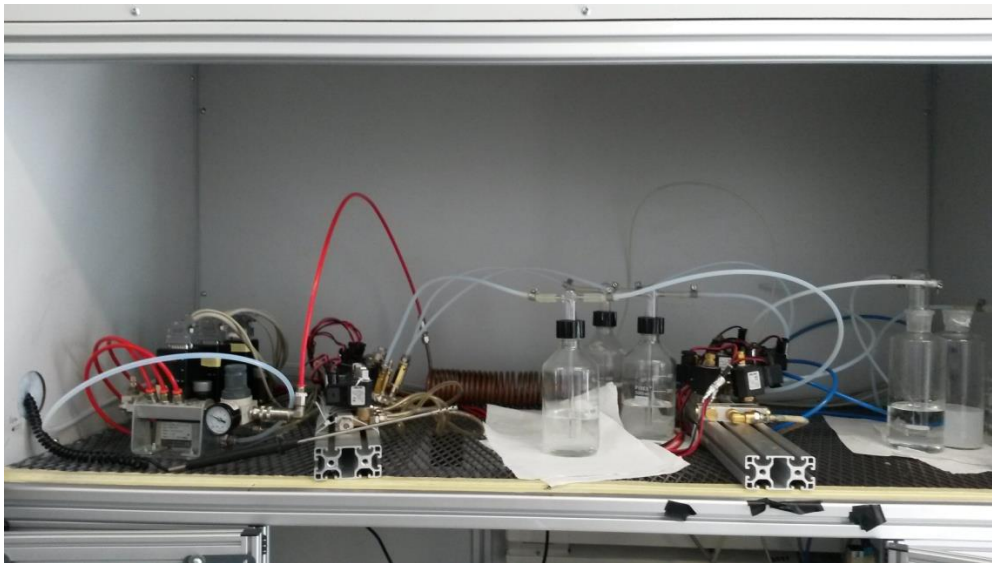


γ. Πειραματική διάταξη



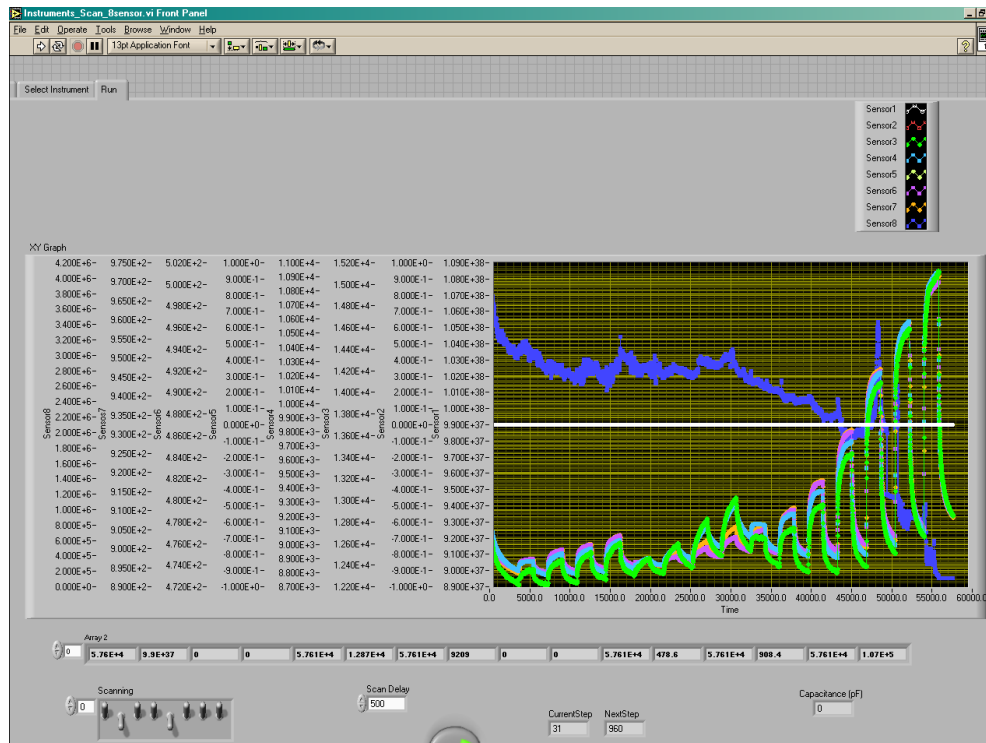
δ. Όργανα μετρήσεων

Φιάλες με τα αέρια που θα χρησιμοποιηθούν (υδρατμοί H_2O) συνδέονται με τη διάταξη και αυτή με τα όργανα μετρήσεων.



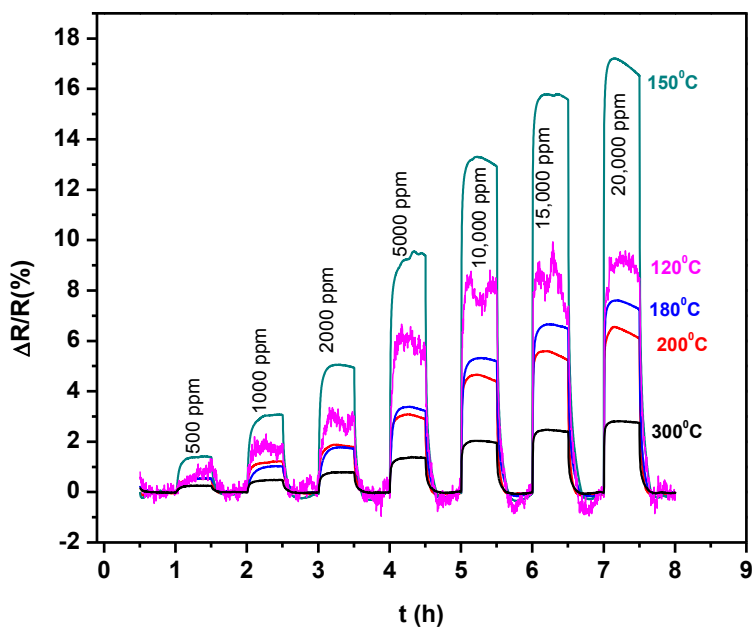
Εικόνα 4.4. Θάλαμος μετρήσεων των αισθητήρων κατά την έκθεσή τους σε διάφορα αέρια.

Διαμορφωμένο πρόγραμμα LabView χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των δεδομένων. Όπως βλέπουμε παρακάτω η απόκριση του αισθητήρα παρουσιάζεται στην εικόνα 4.5.



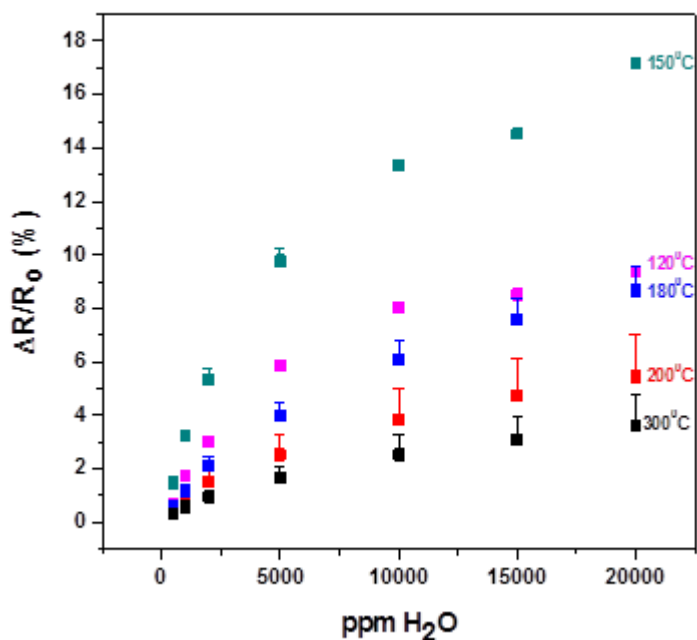
Εικόνα 4.5. Πρόγραμμα Labview για τη λήψη των δεδομένων

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα του πειράματος της μεταβολής του ποσοστού $\Delta R/R$ σε σχέση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις των υδρατμών που εισάγαμε. Χρησιμοποιήθηκε ξηρό άζωτο ($dry N_2$) ανάμεσα από τα διαστήματα εισαγωγής των υδρατμών στο θάλαμο, για να επιτρέψει στα μόρια του νερού να αποκολληθούν από το δείγμα και στον αισθητήρα να επιστρέψει στην αρχική κατάσταση.



Εικόνα 4.6. Απόκριση αισθητήρα για διαφορετικές συγκεντρώσεις υδρατμών

Ο υπολογισμός του ποσοστού $\Delta R/R$ έγινε αφού οι μετρήσεις του αισθητήρα κανονικοποιήθηκαν με τη χρήση του προγράμματος OriginPro (baseline).

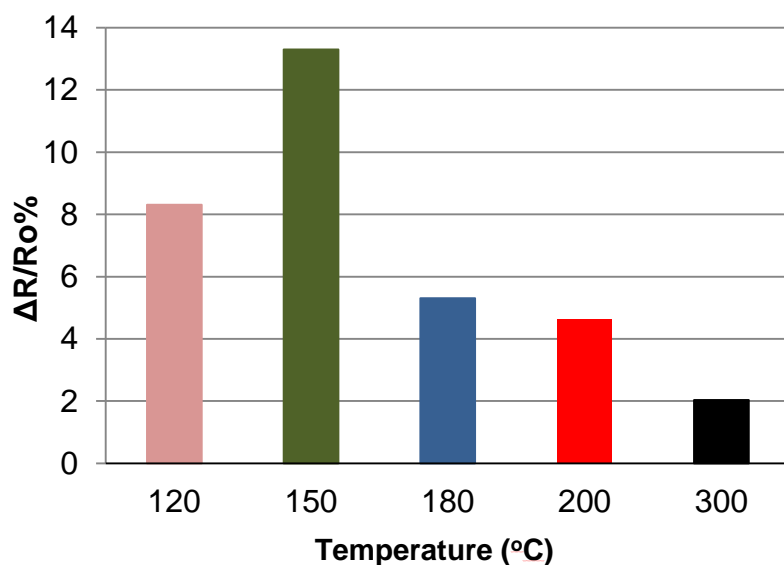


Εικόνα 4.7. Το ποσοστό $\Delta R/R$ σε σχέση με τη συγκέντρωση των υδρατμών

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η γραφική παράσταση του ποσοστού της απόκρισης του αισθητήρα σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των υδρατμών που

εισάγονται στο θάλαμο μετρήσεων. Παρατηρούμε την σταδιακή αύξηση του ποσοστού απόκρισης για κάθε θερμοκρασία θέρμανσης των δειγμάτων καθώς η συγκέντρωση των υδρατμών αυξάνεται. Μια γρηγορότερη αύξηση της απόκρισης παρατηρείται μέχρι τη συγκέντρωση των 5.000 rpm, ενώ μια πιο αργή για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις.

Στη συνέχεια, για τη συγκέντρωση των 10.000 rpm, που είναι μια ενδιάμεση συγκέντρωση του πειράματος, παρουσιάζεται το ποσοστό $\Delta R/R$ σε σχέση με τη θερμοκρασία θέρμανσης των δειγμάτων με GO στην εικόνα 4.8.



Εικόνα 4.8. Το ποσοστό $\Delta R/R$ σε σχέση με τη θερμοκρασία θέρμανσης των δειγμάτων με GO

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μπορούν να εξηγηθούν αν λάβουμε υπόψη την εξέλιξη των χαρακτηριστικών ομάδων του GO που ανιχνεύθηκαν στα φάσματα FT-IR. Παρατηρούμε ότι η υψηλότερη απόκριση του αισθητήρα επιτυγχάνεται όταν η δομή του rGO διαμορφώνεται για πρώτη φορά, η οποία συμπίπτει με την ακριβή θερμοκρασία, όταν η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται απότομα, δηλαδή τους 150°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία, το rGO έχει γίνει αρκετά αγωγίμο, αλλά ταυτόχρονα διατηρεί μικρότερη ποσότητα των ομάδων OH, και μεγαλύτερη ποσότητα C = O και C-O-C ομάδων από την αρχική δομή του GO. Από την άλλη πλευρά, η απόκριση στους 300°C φαίνεται να είναι η χαμηλότερη. Υποθέτουμε ότι καθώς οι ομάδες του υδροξυλίου εξαλείφονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες θέρμανσης, τα flakes στο rGO γίνονται πυκνότερα. Ως εκ τούτου, σε σύγκριση με την αρχική τρισδιάστατη (3D) δομή GO, τα μόρια του αερίου διεισδύσουν στα εσωτερικά στρώματα του rGO με μεγαλύτερη δυσκολία καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία θέρμανσης. Με αυτό τον τρόπο μπορεί επίσης να εξηγηθεί και η αυξημένη αλλά με θόρυβο απόκριση του αισθητήρα για τη θερμοκρασία των 120°C. Δηλαδή, οι δομές χαμηλής αγωγιμότητας είναι πιθανό να παρουσιάσουν απόκριση με θόρυβο, καθώς οι υδρόφιλες 3D δομές αλληλεπιδρούν έντονα με τους υδρατμούς και η αντίδραση είναι έντονη.

Όπως αναλύθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο για κάθε χρόνο θέρμανσης, υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία κατωφλίου (150° C για 5min, 120° C για 1h και 90° C για χρόνο θέρμανσης 24h) πάνω από την οποία το GO αλλάζει συμπεριφορά από μη αγώγιμο σε αγώγιμο. Πάνω από μια θερμοκρασία για κάθε χρόνο ψησίματος εξαλείφονται τόσες χαρακτηριστικές ομάδες, που το υλικό είναι μεν αγώγιμο, αλλά δεν διευκολύνεται η αλληλεπίδραση μεταξύ του αερίου που εισάγεται και της επιφάνειας του GO, ώστε ο αισθητήρας να έχει καλή απόκριση. Έτσι, η βέλτιστη θερμοκρασία αναγωγής του GO βρίσκεται όπου η δομή του rGO είναι αρκετά αγώγιμη, ωστόσο ακόμη υδρόφιλη και δεν είναι πολύ συμπαγής.

Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χημική δομή των υμενίων με οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide - GO) σε διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης (60 °C - 500 °C) για τρεις διάρκειες χρόνου θέρμανσης (5 λεπτά, 1 ώρα και 24 ώρες) στον αέρα του περιβάλλοντος με τη χρήση UV-Vis και FT-IR φασματοσκοπίας. Η θερμική επεξεργασία ανάγει το GO καθώς αφαιρεί το υδροξύλιο και τις ομάδες έποξυ του GO στο επίπεδο, και αποκαθιστά τους δεσμούς sp^2 C=C (πάνω από 80%). Ταυτόχρονα, η παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου προάγει την οξείδωση του GO σχηματίζοντας δεσμούς C=O και C-O-C που περιέχουν χαρακτηριστικές ομάδες που παραμένουν στο τελικό υλικό. Λόγω της κινητικής της αντίδρασης η τελική δομή του RGO (reduced graphene oxide) παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για υψηλότερους χρόνους θέρμανσης: στους 180 °C για 5 min, στους 150 °C για 1 h, και στους 120 °C για 24 h. Τα ευρήματα των φασματοσκοπικών απορροφήσεων χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκριτική αξιολόγηση των RGO υμενίων ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Ειδικότερα, καταγράφηκε η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (έως 180 S/m) με τις παρακάτω μεθόδους:

- α) την $\pi \rightarrow \pi^*$ μετατόπιση προς το ερυθρό από την UV-Vis φασματοσκοπία,
- β) το ύψος της κορυφής του δικτύου του άνθρακα στα 1578 cm^{-1} , και
- γ) το ποσοστό των sp^2 περιοχών, όπως εκτιμήθηκε από την FT-IR φασματοσκοπία.

Με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας και του χρόνου της θερμικής επεξεργασίας μπορεί να ελεγχθεί αποτελεσματικά η εξέλιξη της αναγωγής και των χαρακτηριστικών ομάδων. Με αυτόν τον τρόπο διευκολύνεται ο σχεδιασμός υλικών με βάση το γραφένιο με λειτουργικές θέσεις στο πλέγμα, σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Επίσης μελετήθηκε η επιφάνεια των υμενίων για διάφορες θερμοκρασίες θέρμανσης με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.). Παρατηρήθηκε ότι για χαμηλές θερμοκρασίες (ως 120° C) η επιφάνεια των υμενίων εμφανιζόταν πιο τραχεία με μεγαλύτερες ανομοιογένειες και πιο εμφανή την ύπαρξη συσσωματωμάτων (flakes) από ότι σε μεγαλύτερες (ως 200° C) όπου φάνηκε να λειαίνεται. Στους 300° C παρατηρήθηκε ότι λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας η αντίδραση εκτελέστηκε πιο έντονα με συνέπεια την παγίδευση αερίων και τη δημιουργία φουσκαλών στην επιφάνεια των υμενίων, ενώ παράλληλα σε κάποιες περιοχές είχε αρχίσει η καταστροφή τους. Στους 500° C εμφανίζονταν τρύπες από όπου φαίνεται να διαφεύγουν έντονα τα αέρια από τα εσωτερικά στρώματα, καταστρέφοντας το πλέγμα και στα μεγαλύτερα κομμάτια των δειγμάτων παρατηρείται καταστροφή των υμενίων του GO που ανασηκώνεται από το υπόστρωμα και αναδιπλώνεται.

Για να επεξηγηθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητα της θερμικής επεξεργασίας όσον αφορά την απομάκρυνση της ομάδας υδροξυλίου και την αποκατάσταση του δικτύου sp^2 , μετρήθηκε η γωνία επαφής των υμενίων. Το υμένιο με GO σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε να είναι υδρόφιλο με μια τιμή γωνίας επαφής κοντά στις 47° κυρίως λόγω της παρουσίας των χαρακτηριστικών ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια των φύλλων του GO. Γενικά, όλα τα υμένια rGO ήταν υδρόφιλα, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της θέρμανσης. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τα δεδομένα των FT-IR φασμάτων που δείχνουν ότι οι χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, εξακολουθούν να υπάρχουν στο

πλέγμα του άνθρακα, ακόμη και μετά την ανάκτηση του δικτύου sp^2 . Ειδικότερα, η γωνία επαφής μετρήθηκε από 49° ως 71° για όλες τις θερμοκρασίες θέρμανσης και για όλες τις χρονικές διάρκειες θέρμανσης. Η μέγιστη τιμή της γωνίας επαφής μετρήθηκε για τα δείγματα που θερμάνθηκαν στους 200°C για 5 min, ενώ για ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μια σταδιακή μείωση. Αυτό εξηγείται λόγω της φθοράς της επιφάνειας των υμενίων (φουσκάλες, τρύπες και ρωγμές) όπως παρατηρήθηκε και από τις εικόνες F.E.S.E.M.

Τέλος, σε ηλεκτρόδια χρυσού στάχθηκαν σταγόνες GO και θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και στερεοποιήθηκαν σε διάταξη αισθητήρα με τη βοήθεια ρητίνης. Στο θάλαμο μετρήσεων εισάγαμε υδρατμούς (H_2O) και βρέθηκε ότι η καλύτερη θερμοκρασία απόκρισης ήταν στους 150°C . Αυτό εξηγείται από τη μοριακή δομή του GO, η οποία είναι ένα μίγμα των sp^2 και sp^3 γραφιτικών περιοχών όπου συνδέονται χαρακτηριστικές οξυγονούχες ομάδες. Από τα ευρήματα της FT-IR φασματοσκοπίας, όπου το GO γίνεται αγωγίμο πάνω από τους 120°C για χρόνο θέρμανσης 1 h και 150°C για 5 min, σε συνδυασμό με την εξάλειψη πολλών χαρακτηριστικών ομάδων σε υψηλές θερμοκρασίες, συμπεραίνουμε ότι το GO είναι καταλληλότερο για ανίχνευση αερίων σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει γιατί η ύπαρξη των λειτουργικών ομάδων διευκολύνει την πρόσδεση των μορίων των αερίων στην επιφάνεια του υλικού, όπου αλλάζοντας την αντίσταση στη διάταξη πραγματοποιείται η ανίχνευσή του αερίου, αλλά είναι επίσης αναγκαίο το υλικό να έχει γίνει ηλεκτρικά αγωγίμο.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) V. I. Kasatochkin, M. E. Kasakov, V. A. Savransky, A. P. Nabatnikov, and N. P. Radimov, Use of a scanning electron microscope to study the structure of carbonized fibres of polyacrylonitrile, Dokl. Akad. Nauk., USSR 201, 1104, (1971).
- 2) Novoselov, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. Reviews of Modern Physics. 2011, vol. 83.
- 3) Brodie. On the Atomic Weight of Graphite. Proceedings of the Royal Society of London. 1854, vol. 10.
- 4) Zala Lenarcic, Landau Levels in Graphene, University of Ljubljani, Ljubljana, (2010).
- 5) A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of grapheme", Nature Materials, 6,183 (2007).
- 6) Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, Graphene based materials: Past, present and future, Progress in Materials Science, 56(8), pp. 1178-1271, (2011).
- 7) Yanwu Zhu , Shanthi Murali , Weiwei Cai , Xuesong Li , Ji Won Suk , Jeffrey R. Potts , and Rodney S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, Advanced. Materials. 2010
- 8) Graphenea. Graphene Properties. http://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.VCgicvl_uUQ.
- 9) S. Bae et al. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," Nature Nanotechnology 5, 574-578, (2010).
- 10) Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport. Eva Y Andrei, Guohong Li, Xu Du. Reports on Progress in Physics, 2012, vol. 75.
- 11) Thermal Conductivity of some common Materials and Gases. The Engineering ToolBox. http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html.
- 12) Saito, R, Dresselhaus, G.Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press.
- 13) http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis/Chapter_01%3A_Chapter_1%3A_Introduction_to_organic_structure_and_bonding_I/Section_1.5%3A_Valence_bond_theory%3A_sp,_sp2,_and_sp3_hybrid_orbitals
- 14) Computer Information Systems. Payap University. <http://cis.payap.ac.th/?p=3666>.
- 15) Φιλατζικιώτη Αναστασία – Σοφία, διπλωματική εργασία, Χαρακτηρισμός Στρωμάτων Γραφενίου που παρασκευάστηκαν μέσω Μικρομηχανικής Αποφλοίσωσης Γραφίτη, Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014
- 16) Rand, Brian. Graphite: Structure, properties and manufacture. University of Pretoria, 2009
- 17) About Graphite. Nippon Graphite Industries, ltd. 2000. <http://www.n-kokuen.com/e/whatis/>
- 18) Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. Nijmegen, The Netherlands : Institute for Molecules and Materials, Radboud University.
- 19) Modulus of Elasticity - Young Modulus for some common Materials. The Engineering ToolBox. http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html.
- 20) Tsang, Michael. Graphene - Optical Properties for monolayers. UC Berkley, 2013.
- 21) J. Potts, R. Ruoff, Graphene and Graphene oxide: Synthesis Properties and applications, Advanced Materials 22, 3906-3924, (2010).
- 22) A.K. Geim K.S.Novoselov "The rise of graphene" Nature 6 (2007).
- 23) C. N. R. Rao, Urmimala Maitra, H. S. S. Ramakrishna Matte. Synthesis, Characterization, and Selected Properties of Graphene. Wiley
- 24) Rodney S. Ruoff "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", Science 324, 1312 (2009).
- 25) P. Blake et al., Appl. Phys. Lett. 91, 063124 (2007).
- 26) Λάμπρος, Σερεμέτης. Μελέτη της αλληλεπίδρασης Γραφενίου/Πολυμερικού Υποστρώματος μέσω Φασματοσκοπίας Raman. Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, 2013.
- 27) Zakharchenko, K. V. Katsnelson, M. I.; Fasolino, A. Finite, "Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation" Phys. Rev. Lett.2009, 102(4), 046808

- 28) . Graphene-Synthesis, characterization, properties and applications, J. Gong, Intech, Croatia, (2011).
- 29) Ειρήνη, Λαρίου. Μεταπτυχιακή εργασία: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη του Γραφενίου σαν Υπόστρωμα SERS. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013.
- 30) Παπάζογλου, Σίμος. Διεργασίες laser στο γραφένιο. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013.
- 31) Holst, U., και Hofmann. 1939. Ber. Dtsch. Chem. Ges.B, 754–771.
- 32) Ruess, G. 1946. Monatsh. Chem, 381–417
- 33) Clauss, A., R. Plass, H. P. Boehm, and Hofmann. 1957. U. Z. Anorg. Allg Chem, 205
- 34) Boehm, W., Scholz, and H. P. 1969. Z. Anorg. Allg. Chem, 327–340..
- 35) T. Nakajima, A. Mabuchi, και R. Hagiwara. 1988. Carbon, 357–361.
- 36) Matsuo, T., και Nakajima. 1994. Carbon, 469–475.
- 37) Szabo, T., O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y.Petridis, D. Sanakis, and I. Dekany. 2006.Chem. Mater.
- 38) Lurf, A., J. Klinowski, H. He, and T. Riedl. 1996. J. Phys. Chem, 19954–19958
- 39) Lurf, A., H. He, M. Forster, and J. Klinowski. 1998. J. Phys. Chem. B, 4477–4482
- 40) Dreyer, D. R., S. Park, C. W. Bielawski, and R. S Ruoff. 2010. "The chemistry of graphene oxide." Chemical Society Reviews, 228–240.
- 41) Liu, Lin, Bin Gao, Lei Wub, Veronica L. Morales, Liuyan Yang, Zuhao Zhou, and Hao Wang, Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media. Chemical Engineering Journal, 2013, 444-449
- 42) Elias, D. C., R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, et al. 2009. Science.
- 43) C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, Nano Lett., Vol. 7, No. 11, 2007 =54
- 44) Eda, G., Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen, and M.Chhowalla. 2010. Adv. Mater.
- 45) Schniepp, H. C., J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. HerreraAlonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, and I. A. Aksay. 2006. J. Phys. Chem. B, 8535.
- 46) Cote, L. J., F. Kim, and J. X. Huang. 2008. J. Am. Chem. Soc.
- 47) Erickson, K., R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl. 2010. Adv.
- 48) Gomez-Navarro, C., J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, και U Kaiser. 2010. Nano Lett, 1144
- 49) Σωτηρέλης Νικόλαος, Μελέτη της αλληλεπίδρασης του οξειδίου του γραφενίου με την άμμο, Πολυτεχνείο Κρήτης Ιούλιος 2014
- 50) Griffiths, P. R.; de Haseth, J. A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy; Wiley & Sons: New York, 1986.
- 51) Ε. Ι. Καμιτσος, Γ. Δ. Χρυσικός «Στοιχεία Φασματοσκοπίας Υπερύθρου» Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, 1999.
- 52) Τσιάπα Ειρήνη, Φασματοσκοπία Υπερύθρου και εφαρμογές της στην οφθαλμολογία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Μάρτιος 2008
- 53) Harris. D.C. (2009). Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Α, (Ν. Χανιωτάκης, Μ. Φουσκάκη, Κ. Περδικάκη, Β. Βαμβάκη, Μ. Χατζημαρινάκη, Μεταφρ.). Ηράκλειο: Κρήτης
- 54) Μαρία Αντωνίου, UV/Vis και FTIR μελέτη της αιμοσφαιρίνης και της υπεροξειδάσης της λιγνίνης, Λεμεσός 2013
- 55) Ανατομία SEM.Γεώργιος Κυριακίδης ,Βασίλειος Μπίνας, Πανεπιστήμιο κρήτης 2014, Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία
- 56) <http://www1.coe.neu.edu/~smuftu/lab.html>
- 57) Σβάρνας Παναγιώτης Πειραματική μελέτη της επίδρασης ψυχρού πλάσματος (N₂,O₂, Ar, Air) δημιουργούμενου μέσα σε μια εκκένωση αίγλης γεωμετρίας ακίδας-επιπέδου πάνω στις ιδιότητες της επιφάνειας πολυμερών υλικών: εφαρμογή της επεξεργασίας σε λεπτά υμένα PS. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πολυτεχνική Σχολή, τμ. Ηλεκτρολόγων Μηχ/κών & Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πάτρα, 2004.
- 58)) <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/static-contact-angle/>
- 59) <https://en.wikipedia.org/wiki/Profilometer>

- 60) Γεωργοπούλου Στυλιανής, διπλωματική εργασία, Επίδραση ψυχρού πλάσματος πάνω σε βιοϋλικά και βιοσυστήματα, Πάτρα, Ιούλιος 2012
- 61) Shuangling Jin, Qian Gao, Xiangying Zeng, Rui Zhang, Kejia Liu, Xia Shao, Minglin Jin, Effects of reduction methods on the structure and thermal conductivity of free-standing reduced grapheme oxide films, *Diamond and Related Materials* Volume 58, September 2015, Pages 54–61
- 62) Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, The reduction of graphene oxide, *CARBON* 50 (2012) 3210 – 3228
- 63) Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys* 1970;53(3):1126–30.
- 64) Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan KA, Celik O, et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv Funct Mater* 2009;19(16):2577–83.
- 65) Boukhvalov DW, Katsnelson MI. Modeling of graphite oxide. *J Am Chem Soc* 2008;130(32):10697–701.
- 66) Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal YJ, Chhowalla M, Shenoy CB. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat Chem* 2011;2(7):581–7.
- 67) Paredes J. I.; Villar-Rodil S.; Martinez-Alonso A.; Tascon J. M. D., Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir* 2008, 24, 10560-10564.
- 68) Janegitz B. C.; dos Santos F. A.; Faria R. C.; Zucolotto V., Electrochemical determination of estradiol using a thin film containing reduced graphene oxide and dihexadecylphosphate, *Materials Science and Engineering C* 2014, 37 14–19.
- 69) . Li D.; Gilje S.; Muller M.; Kaner R. B; Wallace G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 101-105
- 70) Acik M., Lee G.; Mattevi C.; Chhowalla M.; Cho K.; Chabal Y. J., Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide, *Nat. Mater.* 2010, 9, 840-845
- 71) S. H. Huh, Thermal Reduction of Graphene Oxide, *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, 2011, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.), ISBN: 978-953-307-217-3, InTech, DOI: 10.5772/14156. Available from: <http://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/thermal-reduction-of-graphene-oxide>.
- 72) Park H.; Ahn H.; Chung Y.; Cho S. B.; Yoon Y. S.; Kim D.-J., Transition of gas sensing behavior in non-reduced graphene oxides with thermal annealing, *Materials Letters* 2014, 136, 164–167.
- 73) Acik M.; Lee G.; Mattevi C.; Pirkle A.; Wallace R. M.; Chhowalla M.; Cho K.; Chabal Y., The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 19761–19781.
- 74) A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, Chhowalla M. and V. B. Shenoy, Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide, *Nature Chem.* 2, 581–587 (2010).
- 75) Sánchez A. and Mondragón F., Role of the epoxy group in the heterogeneous CO₂ evolution in carbon oxidation reactions, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 612–617
- 76) Cataldo F., Structural Analogies and Differences Between Graphite Oxide and C60 and C70 Polymeric Oxides (Fullerene Ozopolymers), *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2003, 11, 1–13
- 77) Akhter M. S.; Keifer J. R.; Chughtai A. R.; Smith D. M., The absorption band at 1590 cm⁻¹ in the infrared spectrum of carbons, *Carbon* 1985, 23, 589-591
- 78) Krishnamoorthy K.; Veerapandian M.; Yun K.; Kim S.-J., The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon* 2013, 53, 38 –49
- 79) Fuente E.; Menendez J. A.; Diez M. A.; Suarez D.; Montes-Moran M. A., Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 6350-6359.
- 80) Mermoux M., Chabre Y., Rousseau A., FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide, *Carbon* 1991, 29, 469-474.
- 81) Ren P.- G.; Yan D.-X.; Ji X.; Chen T.; Li Z.-M, Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate, *Nanotechnology*, 2011,22, 055705.
- 82) Zobov N. F., Polyansky O. L., Le Sueur C. R., Tennyson J., Vibration-rotation levels of water beyond the Born-Oppenheimer approximation, *Chemical Physics Letters* 1996, 260, 381-387.

- 83) Kumar P. V.; Bardhan N. M.; Tongay S.; Wu J.; Belcher A. M.; Grossman J. C., Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation, *Nature Chemistry* 2014, 6, 151–158.
- 84) Zhang C.; Tjiu W. W.; Fan W.; Huang S.; Liu T., A novel approach for transferring water-dispersible graphene nanosheets into organic media, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 11748–11754.
- 85) Sun P.; Wang Y.; Liu H.; Wang K.; Wu D.; Xu Z.; Zhu H., Structure evolution of graphene oxide during thermally driven phase transformation: Is the oxygen content really preserved?, *PLOS ONE* (www.plosone.org), 2014, 9, e111908,
- 86) Acik M.; Mattevi C.; Gong C.; Lee G.; Cho K.; Chhowalla M.; Chabal Y. J., The role of intercalated water in multilayered graphene oxide, *ACS Nano* 2010, 4, 5861–5868.
- 87) P. V. Kumar, N. M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A. M. Belcher, and J. C. Grossman, Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation, *Nature Chemistry* DOI: 10.1038 / NCHEM.1820.
- 88) Lu G., Ocola L. E., Chen J., Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets, *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 083111-1-3.
- 89) Tian X.; Sarkar S.; Pekker A.; Moser M. L.; Kalinina I.; Bekyarova E.; Itkis M. E.; Haddon R. C., Optical and electronic properties of thin films and solutions of functionalized forms of graphene and related carbon materials, *Carbon* 2014, 72, 82–88.
- 90) Schniepp H. C.; Li J.-L.; McAllister M. J.; Sai H.; Herrera-Alonso M.; Adamson D. H.; Prud'homme R. K.; Car R.; Saville D. A.; Aksay I. A., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 8535-8539
- 91) Shin H. J.; Kim K. K.; Benayad A.; Yoon S. M.; Park H. K.; Jung I. S.; Jin M. H.; Jeong H. K.; Kim J. M.; Choi; Lee Y. H., Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1987–1992
- 92) Krupka J. and Strupinski W., Measurements of the sheet resistance and conductivity of thin epitaxial graphene and SiC films, *Applied Physics Letters* 2010, 96, 082101.
- 93) G.H. Lu, L.E. Ocola, J.H. Chen, Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors *Nanotechnology*, 20 (2009), pp. 445502–4455011
- 94) F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, *et al.* ,Detection of individual gas molecules adsorbed on grapheme, *Nat. Mater.*, 6 (2007), pp. 652–655
- 95) F. Yavari, N. Koratkar, Graphene-based chemical sensors, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 (2012), pp. 1746–1753
- 96) H.C. Bi, K.B. Yin, X. Xie, J. Ji, S. Wan, L.T. Sun, *et al.*, Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide, *Sci. Rep.*, 3 (2013), p. 2714
- 97) Seba S. Varghese, Sunil Lonkar, K.K. Singh, Sundaram Swaminathan, Ahmed Abdala, Recent advances in graphene based gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 218, 31 October 2015, Pages 160–183
- 98) G.H. Lu, S. Park, K.H. Yu, R.S. Ruoff, L.E. Ocola, D. Rosenmann, *et al.*, Toward practical gas sensing with highly reduced graphene oxide: A new signal processing method to circumvent run-to-run and device-to-device variations, *ACS Nano*, 5 (2011), pp. 1154–1164
- 99) A. Lipatov, A. Varezchnikov, P. Wilson, V. Sysoev, A. Kolmakov, A. Sinitskii, Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide, *Nanoscale*, 5 (2013), pp. 5426–5434.