



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών
υλικών Χαλκογενιδίων και Οξειδίου του
Γραφενίου*

ΠΑΓΚΡΑΤΗ ΑΝΤΙΓΟΝΗ

Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. Κορδάτος, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών
υλικών Χαλκογενιδίων και Οξειδίου του
Γραφενίου*

ΠΑΓΚΡΑΤΗ ΑΝΤΙΓΟΝΗ

Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. Κορδάτος, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις 8 Νοεμβρίου 2016:

.....

Κ. Κορδάτος

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Α. Τσετσέκου

Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

.....

Α. Μουτσάτσου

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στον
άνθρωπο που με στηρίζει από τα πρώτα
μου βήματα και μου έμαθε πως
οτιδήποτε παρουσιάζεται το
αντιμετωπίζουμε πάντα με χαμόγελο.

Στον αδελφό μου, Μενέλαο... του το
οφείλω!

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία με τίτλο "Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών Χαλκογενιδίων και Οξειδίου του Γραφενίου" εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια της ολοκλήρωσης του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών".

Θα ήθελα, πρωτίστως, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αν. Καθηγητή Κ. Κορδάτο, για την ευκαιρία που μου έδωσε, ώστε να υλοποιήσω την παρούσα μελέτη, για την εμπιστοσύνη του και τη βοήθεια του κατά τη χρονική διάρκεια υλοποίησης της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Α. Ντζιούνη για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε, σε όλα τα στάδια της μεταπτυχιακής εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και όσα άτομα της πολυτεχνειακής κοινότητας συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, με την πραγματοποίηση των αναλύσεων.

Φθάνοντας στο τέλος, νοιώθω την ανάγκη να πω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, η οποία αν και μακριά, δεν σταμάτησαν ούτε στιγμή να μου συμπαραστέκονται, να υποστηρίζουν τις επιλογές μου, να με αγαπούν και να με συμβουλεύουν. Τους φίλους μου, που συνεχίζουν να με ανέχονται ύστερα από τόσα χρόνια και τον Γιώργο, ο οποίος ακόμη και μετά από δυο διπλωματικές εργασίες, είναι δίπλα μου και με στηρίζει απόλυτα. Είναι πολύ σημαντικό να έχεις δίπλα σου τόσους ανθρώπους που σου κάνουν καλύτερη την ημέρα.

*"δαν βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη, να εύχεσαι να είναι
μακρύς ο δρόμος, γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις"*

Αθήνα, Νοέμβριος 2016

Παγκράτη Αντιγόνη

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	8
Abstract	11
Κεφάλαιο 1.....	13
Άνθρακας και αλλοτροπικές μορφές.....	13
1.1 Διαμάντι.....	14
1.2 Γραφίτης.....	15
1.3 Φουλερένια.....	16
1.4 Νανοσωλήνες άνθρακα	18
1.5 Γραφένιο.....	23
1.6 Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	24
Κεφάλαιο 2.....	25
Το γραφένιο και το οξείδιο του (GO).....	25
2.1 Δομή του γραφενίου.....	26
2.2 Σύνθεση του γραφενίου.....	27
2.2.1 Μηχανική αποφλοΐωση γραφίτη	28
2.2.2 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)	29
2.2.3 Επιταξιακή ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC)	29
2.2.4 Χημική τομή (unzipping) νανοσωλήνων άνθρακα.....	30
2.2.5 Αποφλοΐωση υγρής φάσης (Liquid-phase exfoliation)	31
2.2.6 Άλλες μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου	31
2.3 Ιδιότητες γραφενίου	32
2.3.1 Φυσικές ιδιότητες.....	32
2.3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	33
2.3.3 Μηχανικές ιδιότητες.....	33
2.3.4 Οπτικές ιδιότητες.....	34
2.3.5 Θερμικές ιδιότητες	34
2.4 Εφαρμογές του γραφενίου.....	34
2.5 Το Οξείδιο του Γραφενίου (Graphene Oxide, GO).....	35
2.6 Παραγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου	36
2.7 Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου	38
2.8 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου	42
2.9 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου	43
2.9.1 Χημικές Μέθοδοι	44
2.9.2 Θερμικές Μέθοδοι.....	45

2.10 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου	46
2.11 Εφαρμογές του Οξειδίου του Γραφενίου	47
Κεφάλαιο 3:	48
Χαλκογενίδια και Σεληνίδιο του Ψευδαργύρου (ZnSe).....	48
3.1 Το σελήνιο και ο ψευδάργυρος	50
3.2 Σεληνίδιο του ψευδαργύρου (ZnSe).....	51
3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων ZnSe	53
3.3.1 Υδροθερμική/ Διαλυτοθερμική μέθοδος	54
3.3.2 Καταβύθιση	55
3.3.3 Hot-injection μέθοδος.....	56
3.3.4 Μικρογαλακτώματα	57
3.3.5 Με μικροκυματική ακτινοβολία (Microwave, MW).....	58
3.3.6 Άλλες μέθοδοι σύνθεσης	59
3.4 Εφαρμογές σεληνιδίου του ψευδαργύρου	60
Κεφάλαιο 4:	61
Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO	61
4.1 Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO -πολυμερών	62
4.2 Νανοϋβριδικά γραφενίου/GO-ανόργανων δομών.....	62
4.3 Παρασκευή σύνθετων γραφενίου/GO και ανόργανων δομών	65
4.3.1 Ex situ υβριδοποίηση	65
4.3.2 In situ κρυστάλλωση	66
4.4 Εφαρμογές νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/GO-ανόργανων δομών	71
4.5 Σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων GO/ZnSe.....	73
Κεφάλαιο 5:	75
Σύνθεση υποβοηθούμενη με μικροκύματα και ιοντικά υγρά.....	75
5.1 Θέρμανση με μικροκύματα	76
5.1.1 Μικροκυματική Χημεία: Βασικές αρχές	78
Μικροκυματικά Φαινόμενα.....	82
5.1.2 Πλεονεκτήματα μικροκυματικής ακτινοβολίας	83
5.2 Ιοντικά υγρά	85
5.2.1 Δομή Ιοντικών Υγρών	88
5.2.2 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών	90
5.3 Σύνθεση υλικών με την μέθοδο MAILs	94
Κεφάλαιο 6:	99
Πειραματικό μέρος.....	99
6.1 Πρώτες ύλες: παρουσίαση και χαρακτηρισμός.....	100

6.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	104
6.2.1 Περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD).....	104
6.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy).....	106
6.2.3 Φασματοσκοπία Raman	109
6.2.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	112
6.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM)	113
6.2.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (<i>X-Ray Fluorescence, XRF</i>)	114
6.3 Πειραματικές σειρές.....	115
6.4 Πειραματικές διεργασίες και μεθοδολογία.....	116
6.4.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....	116
6.4.2 Σύνθεση υβριδικών NPs Οξειδίου του Γραφενίου (GO) - ZnSe.....	119
6.4.2.1 Σύνθεση υβριδικών NPs GO/ZnSe με τη μέθοδο MAILs	120
6.4.2.2 Σύνθεση υβριδικών NPs GO/ZnSe με διαλυτοθερμική μέθοδο.....	123
6.5 Δεδομένα Πειραμάτων	125
6.5.1 Παρασκευή GO	125
6.5.2 Σύνθεση υβριδικών NPs GO/ZnSe.....	125
6.6 Μηχανισμοί αντιδράσεων	128
6.6.1 Μηχανισμός οξείδωσης του γραφίτη και παρασκευής του GO	128
6.6.2 Μηχανισμός σύνθεσης υβριδικών νανοσωματιδίων GO/ZnSe	130
Κεφάλαιο 7:.....	133
Παρουσίαση αποτελεσμάτων	133
7.1 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X	134
7.2 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD)	137
7.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR)	141
7.4 Απεικονίσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (FESEM)	147
7.5 Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA).....	158
7.6 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας σκέδασης Raman	161
Συμπεράσματα.....	171

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικού υλικού, το οποίο αποτελείται από οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide, GO) και σωματίδια της οικογένειας των χαλκογενιδίων, συγκεκριμένα του σεληνιδίου του ψευδαργύρου (Zinc Selenide, ZnSe).

Το γραφένιο είναι ένα μονοστρωματικό υλικό στο οποίο τα άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 υβριδισμούς και είναι διατεταγμένα σε εξαγωνικό κυψελοειδές πλέγμα δυο διαστάσεων (2D). Έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον από τις πρώτες μέρες της ανακάλυψης του, εξαιτίας των εξαιρετικών του ιδιοτήτων και της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας, χαρακτηριστικά τα οποία αποδίδονται στη δισδιάστατη δομή του και το έχουν καταστήσει ιδανικό υλικό για πληθώρα εφαρμογών στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής, της κατάλυσης και της βιοϊατρικής. Το οξείδιο του γραφενίου έχει παρόμοια δομή με το γραφένιο, με τη διαφορά ότι στην επιφάνεια του υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υδροφιλικών λειτουργικών ομάδων, όπως εποξυ-, υδροξυλ και καρβοξυλ- ομάδες, οι οποίες του προσδίδουν πολύ καλή διασπορά στο νερό. Ωστόσο, η αναγωγή του GO, του προσδίδει παρόμοιες ιδιότητες με το γραφένιο. Για αυτό το λόγο, το GO αποτελεί την πρώτη επιλογή ως υλικό για την παρασκευή νανοϋβριδικών που βασίζονται στο γραφένιο. Τέλος, το rGO παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλη ευελιξία και καλή οπτική διαφάνεια, επομένως είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

Το σεληνίδιο του ψευδαργύρου αποτελεί ένα σημαντικό ημιαγωγό τύπου II-IV με ευρύ ενεργειακό χάσμα ~ 2.7 eV και υψηλή ενέργεια εξιτονίων (~ 21 meV) σε θερμοκρασία δωματίου. Παρουσιάζει ως υλικό μεγάλη διαπερατότητα, υψηλή φωτεινή απόδοση και χαμηλό συντελεστή απορρόφησης. Όλες αυτές οι ιδιότητες, το καθιστούν ένα υλικό με πολλές πιθανότητες σε εφαρμογές που αφορούν

φωτοκατάλυση, αισθητήρες, οπτοηλεκτρονικές, φωτοχημικές και σε πολλά ακόμη πεδία.

Την τελευταία δεκαετία, τα νανοδομημένα υλικά του GO και του ZnSe έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον και αποτελούν αντικείμενο έρευνας, εξαιτίας των νέων και βελτιωμένων λειτουργιών που παρουσιάζουν, οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν από κάθε συστατικό ξεχωριστά, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική, στην κατάλυση, στις μπαταρίες ιόντων Li (LIBs), στις εκπομπές πεδίου και σε άλλες.

Το πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας αποτελείται από το θεωρητικό μέρος και αφορά τη βιβλιογραφική προσέγγιση του θέματος. Ενώ στο δεύτερο μέρος, περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική έρευνα που πραγματοποιήθηκε για την παρασκευή του νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnSe, όπου αναφέρονται οι πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του GO, με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, με χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων και στη συνέχεια ο σχηματισμός των σωματιδίων ZnSe πάνω στα νανοφύλλα του GO. Για την παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών εξετάστηκαν δυο μέθοδοι σύνθεσης, η υποβοηθούμενη από μικροκυματική ακτινοβολία και ιοντικά υγρά (Microwave-Assisted Ionic Liquids, MAILs) μέθοδος και η διαλυτοθερμική (solvothermal) μέθοδος. Η μέθοδος MAILs είναι μια γρήγορη, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, η οποία συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της μικροκυματικής ακτινοβολίας και των ιοντικών υγρών. Η σύνθεση με τη μέθοδο MAILs πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων, ενώ με τη διαλυτοθερμική μέθοδο χρησιμοποιήθηκε συσκευή αυτόκλειστο.

Εκτός από την έρευνα για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως της θερμοκρασίας, της ποσότητας της πρόδρομης ένωσης Zn και της απουσίας του ιοντικού υγρού [Bmim][BF₄], στη σύσταση του τελικού προϊόντος.

Για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ενόργανες χημικές μέθοδοι ανάλυσης, όπως Περίθλαση Ακτίνων X (XRD), Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM),

Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TG Analysis) και Φασματοσκοπία Raman. Με τις παραπάνω αναλύσεις πιστοποιήθηκε ο επιτυχημένος σχηματισμός των σωματιδίων ZnSe στα νανοφύλλα GO και ελήφθησαν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή και το μέγεθος των σωματιδίων, τη δομή, τη σύσταση, τη μορφολογία και τη θερμική σταθερότητα των σύνθετων νανοϋβριδικών τελικών προϊόντων.

Abstract

The objective of this master thesis is the synthesis and characterization of nanohybrids materials consisting of graphene oxide (GO) and chalcogenide particles, specifically of zinc selenide (ZnSe).

Graphene is consisted of a single layer of sp^2 -hybridized carbon atoms, which are densely arranged in a two-dimensional (2D) hexagonal honeycomb lattice. It has attracted great interest since its discovery, because of its excellent properties and high specific surface area, characteristics that are attributed to the two-dimensional structure and made it an ideal material for numerous applications, such as in the field of optoelectronics, catalysis and biomedicine. Graphene oxide has a similar structure to graphene, except that the surface of GO has a large number of hydrophilic functional groups, such as epoxy, hydroxyl and carboxyl groups, that provide to GO a very good dispersity in water. However, the reduction of GO leads to a material (rGO) with similar properties with that of graphene. Therefore, GO has become the first choice for many preparation of graphene-based on nanohybrids material. Finally, rGO due to its good conductivity, great flexibility and good optical transparency is a potential material for electric and optoelectronic devices.

Zinc selenide is an important semiconductor material of type II-IV, with a wide band gap (~ 2.7 eV) and a large exciton binding energy of 21 meV at room temperature. With a wide range of pervious light, high luminous efficiency and low absorption coefficient is a potential material for wide application prospects in photocatalysis, sensors, optoelectronics, photochemical and other fields.

During the past decade nanostructured materials of GO and ZnSe have attracted significant interest because of their improved properties when combined instead of using each material separately. Thus the nanostructured GO/ZnSe is a promising material for optoelectronics, catalysis, Li-ion batteries (LIBs), field emission and other fields.

The first part of the present thesis consists of the theoretical analysis and referring to literature approach while the second part describes step by step the experimental process and techniques used for the synthesis of nanohybrids material GO/ZnSe. It also includes the experimental results as well as the conclusions withdrawn from this research.

At first GO was produced, with the modified Hummers method, by oxidation of graphite using strong oxidizing reagents. Then the ZnSe particles were formed in-situ onto GO nanosheets. The nanohybrid materials were synthesized using two different ways. The first method was the Microwave-Assisted Ionic Liquids (MAILs), in which the synthesis of the material took place in a microwave reactor; the other one was a solvothermal method, in which we used a stainless steel autoclave for the synthesis. MAILs is a quick, economic and environmentally friendly method, which combines the advantages of microwave irradiation and ionic liquids.

Besides the research on nanohybrids GO/ZnSe synthesis, it was also studied how a variety of factors, such as temperature, zinc precursor reagent and absent of the ionic liquid [Bmim][BF₄], affects the composition of the final material.

The samples characterization occurred by various instrumental chemical methods of analysis, such as X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), ThermoGravimetric Analysis (TGA) and Raman Spectroscopy. The successful formation of ZnSe nanoparticles onto GO nanosheets was verified by the above methods analysis' results. Also significant data about distribution and size of particles, chemical structure, morphology and thermal stability of the final material were collected by the previous mentioned results.

Κεφάλαιο 1

Άνθρακας και αλλοτροπικές μορφές

Ο άνθρακας (C) με ατομικό αριθμό 6, είναι το 4^ο σε αφθονία χημικό στοιχείο (κατά μάζα) στο σύμπαν, μετά το υδρογόνο, το οξυγόνο και το ήλιο, είναι γνωστό από την αρχαιότητα και αδιαμφισβήτητα ένα από τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα¹. Ανήκει στην τέταρτη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και η ηλεκτρονιακή του δομή είναι $1s^2 2s^2 2p^2$. Ο C μπορεί να ενωθεί με άτομα άλλων στοιχείων και να σχηματίσει αναρίθμητες οργανικές ενώσεις, καθώς στην εξωτερική του στιβάδα διαθέτει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια².

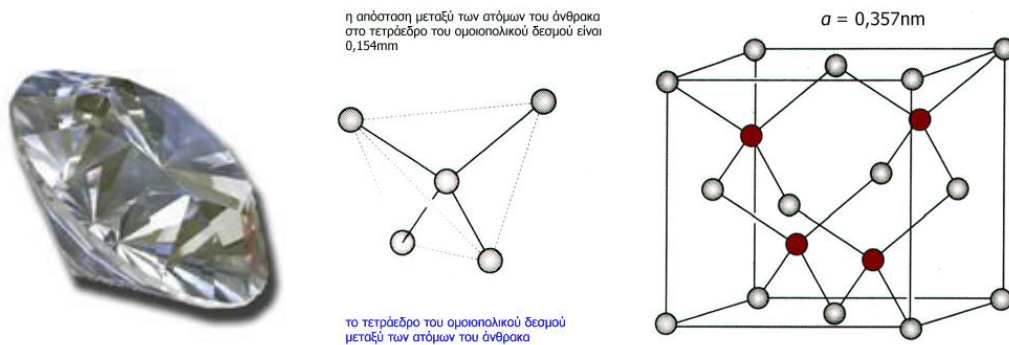
Ένα από τα πιο ξεχωριστά χαρακτηριστικά του C είναι ότι εμφανίζεται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές, που είναι πολύ σταθερές χημικά και απαιτούν υψηλή θερμοκρασία ούτως ώστε να αντιδράσουν με το οξυγόνο ή με άλλα στοιχεία και ενώσεις. Ο άνθρακας στη φύση βρίσκεται με δύο αλλοτροπικές μορφές, αυτές του διαμαντιού και του γραφίτη. Τουλάχιστον, αυτό ήταν γνωστό μέχρι το 1985, όπου άρχισαν να ανακαλύπτονται και άλλες αλλοτροπικές μορφές του.

Ο άνθρακας δεν είναι το μοναδικό στοιχείο που παρουσιάζει αλλοτροπικές (allotropic) μορφές, καθώς και άλλα στοιχεία της τέταρτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν αυτή την ιδιότητα, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο. Ωστόσο, είναι το μοναδικό στοιχείο που παρουσιάζει τόσο μεγάλο αριθμό αλλοτροπικών μορφών.

Στην συνέχεια της συγκεκριμένης ενότητας παρουσιάζονται συνοπτικά οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.

1.1 Διαμάντι

Κάθε άτομο άνθρακα του διαμαντιού ενώνεται με τα γειτονικά του με υβριδικούς sp^3 δεσμούς, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες (Σχήμα 1.1). Οι ιδιότητες του διαμαντιού οφείλονται στον τύπο αυτών των δεσμών.³ Τα άτομα ισαπέχουν μεταξύ τους με μήκος δεσμού 0,154 nm, το οποίο αντιστοιχεί στο μήκος ενός απλού δεσμού, και ενέργεια 711 J/mol. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού είναι εδροκεντρωμένη κυβική, ανάλογη με αυτήν του σφαιλερίτη.² Κάθε μοναδιαία κυψελίδα διαμαντιού έχει επομένως 8 άτομα. Επιπλέον, η πυκνότητα του, ίση με $3,515 \text{ g/cm}^3$, είναι μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, ίση με $2,26 \text{ g/cm}^3$.



Σχήμα 1.1: Το διαμάντι και η κρυσταλλική δομή του.

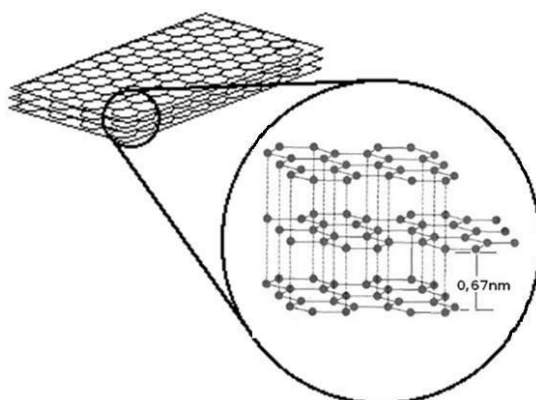
Το διαμάντι είναι μονωτής και χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές ιδιότητες⁴:

- Έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από οποιοδήποτε άλλο στερεό σε θερμοκρασία δωματίου
- Είναι το σκληρότερο γνωστό υλικό (σκληρότητα 10 στην κλίμακα Mohs)
- Υψηλή θερμοκρασία εξάχνωσης
- Μειωμένη χημική δραστηριότητα
- Πολύ υψηλό σημείο τήξης
- Έχει ασυνήθιστα υψηλό δείκτη διάθλασης, που το καθιστά ιδανικό οπτικό υλικό

1.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης (graphite) είναι ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα. Η ονομασία του προέρχεται από το αρχαίο ελληνικό ρήμα “γράφειν”, εξαιτίας της ιδιότητά του να αφήνει σκούρα ίχνη κατά την τριβή του με μια επιφάνεια. Ο γραφίτης αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή του άνθρακα και είναι η πιο σταθερή δομή του υπό κανονικές συνθήκες.⁵

Καθώς τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους, σχηματίζουν ένα εξαγωνικό πλέγμα. Έτσι δημιουργούνται τα επίπεδα φύλλα γραφίτη, τα οποία είναι παράλληλα το ένα πάνω από το άλλο, τα οποία συγκρατούνται με ασθενείς δυνάμεις van der Waals (Σχήμα 1.2). Εξαιτίας αυτού, ο γραφίτης παρουσιάζει μια μαλακότητα και σχίζεται σε φυλλάκια (νιφάδες) πολύ εύκολα. Συνήθως οι μετασχηματισμοί του στην δύση είναι πλακώδεις, ωστόσο έχουν παρατηρηθεί σε στηλοειδής, ακτινωτές και ακανόνιστες μάζες.⁶



Σχήμα 1.2: Η δομή του γραφίτη (παράλληλα φύλλα το ένα πάνω από το άλλο).

Στον γραφίτη οι δεσμοί C-C παρουσιάζει sp^2 υβριδισμό. Κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται ομοιοπολικά με τρία άτομα άνθρακα, δημιουργώντας έτσι μια τριγωνική διάταξη. Η γωνία μεταξύ του δεσμού C-C είναι 120° . Τα τρία ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα σχηματίζει δεσμό με τρία άτομα άλλου άνθρακα, ενώ το τέταρτο ηλεκτρόνιο παραμένει ελεύθερο να κινηθεί μέσα στη δομή του γραφίτη. Τριγωνικές μονάδες ενώνονται με αποτέλεσμα την δημιουργία εξαγωνικού δακτυλίου.²

Στον εξαγωνικό δακτύλιο, το μήκος του δεσμού C-C είναι $1,42 \text{ \AA}$. Οι δακτύλιοι αυτοί σχηματίζουν επίπεδα, παράλληλα μεταξύ τους, τα οποία μπορούν να ολισθαίνουν το ένα πάνω στο άλλο. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι $3,45 \text{ \AA}$.

Ο γραφίτης άγει τον ηλεκτρισμό, εξαιτίας του τέταρτου ηλεκτρονίου κάθε ατόμου άνθρακα, το οποίο σχηματίζει απεντοπισμένους π-δεσμούς.²

Μερικές από τις ιδιότητες που παρουσιάζει ο γραφίτης είναι οι εξής: είναι κρυσταλλικό στερεό με σκούρο γκρι χρώμα, μαλακό υλικό, χημικά αδρανές, καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και ανθεκτικό στη διάβρωση. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λιπαντικό, σε επικαλύψεις υψικαμίνων και χημικών αντιδραστηρίων καθώς και στην προετοιμασία ηλεκτροδίων. Βέβαια, η πιο γνωστή του εφαρμογή είναι στα μολύβια.⁷

Ο γραφίτης λαμβάνεται από φυσικές αποθέσεις, ύστερα από καθαρισμό με επίπλευση και ελάττωση μεγέθους. Ωστόσο, το 1895 πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η παραγωγή συνθετικού γραφίτη με εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας (2700 °C) σε μείγμα άμορφου άνθρακα (κωκ) και συνδετικών υλικών (πίσσας).²

1.3 Φουλερένια

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους H. W. Kroto, R. F. Curl και R. E. Smalley.⁸ Για την ανακάλυψη τους αυτή το 1996 τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν πως κατά την εξάχνωση του γραφίτη υπό την επίδραση μιας δέσμης λέιζερ μέσα σε ρεύμα ηλίου δημιουργούνται μόρια, αρκετά σταθερά, τα οποία αποτελούνται από έναν μεγάλο αριθμό (32-90) ατόμων άνθρακα. Ωστόσο, η ανακάλυψή των φουλερενίων από τους Kroto, Curl και Smalley μπορεί να θεωρηθεί τυχαίο γεγονός. Καθοριστικό σημείο για την επιβεβαίωση της ύπαρξης των φουλερενίων καθώς και την απαρχή για έρευνα στον πεδίο τους, ήταν το 1990 όταν οι W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos και D. R. Huffman απομόνωσαν για πρώτη φορά το C₆₀ και πραγματοποίησαν το χαρακτηρισμό τους με φασματοσκοπία υπερύθρου και περίθλαση ακτίνων X.¹⁰ Η τεχνική που ακολούθησαν βασίστηκε στην θέρμανση ράβδων γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες σε μερική ατμόσφαιρα ηλίου κατάλληλης πίεσης και το προϊόν απομονώθηκε με εξάχνωση ή εκχύλιση με βενζόλιο.

Σε αντίθεση με το διαμάντι και το γραφίτη, τα μόρια του άνθρακα στα φουλερένια συνδέονται μεταξύ τους σε μορφή κλωβού (cluster) και έχουν μοριακό τύπο C_n, με το n να έχει διάφορες τιμές όπως 60, 70, 76, 82 κ.α. Τα φουλερένια είναι

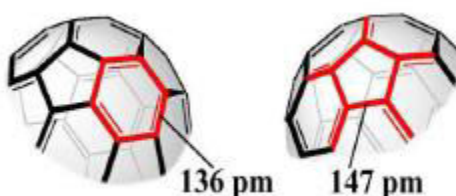
συμμετρικά μόρια και αποτελούνται από ένα συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων. Οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι υπεύθυνοι για την καμπυλότητά τους.

Το πιο σύνηθες και το πιο σταθερό όλων φουλερένιο είναι το C₆₀, το οποίο έχει σχήμα περικεκομμένου εικοσαέδρου (ή μπάλας ποδοσφαίρου). Και τα 60 άτομα άνθρακα είναι ισοδύναμα και καταλαμβάνουν τις 60 κορυφές ενός εικοσαέδρου, το οποίο αποτελείται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα (Σχήμα 1.3). Κάθε πεντάγωνο είναι απομονωμένο από τα άλλα πεντάγωνα, καθώς περικυκλώνεται από πέντε εξάγωνα. Το φουλερένιο C₆₀ το ονόμασαν buckminsterfullerene προς τιμήν του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller που είχε κατασκευάσει παρόμοιες δομές.²



Σχήμα 1.3: Το μοριακό μοντέλο του C₆₀ ή buckminsterfullerene.

Σύμφωνα με το θεώρημα του Euler, οι αριθμοί των ακμών (A), των εδρών (E) και των κορυφών (K) ενός πολυέδρου συνδέονται με την σχέση: $E+K-A=2$. Στην περίπτωση του C₆₀ ισχύει: $E=32$, $K=60$ και $A=90$. Αυτό σημαίνει πως στο μόριο του C₆₀ υπάρχουν 90 δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, από τους οποίους οι 60 είναι απλοί δεσμοί μεγάλου μήκους (1,47 Å) και 30 διπλοί δεσμοί μικρού μήκους (1,36 Å)(Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Αναπαράσταση δεσμών στο μόριο του φουλερενίου.

Ο συνδυασμός των μοναδικών δομικών, φυσικοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των φουλερενίων σε συνδυασμό με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των

ομάδων που μπορούν να προστεθούν κατά τη χημική τροποποίηση τους μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων υλικών με τεράστια δυναμική σε ευρέως διαδεδομένες και εντυπωσιακές τεχνολογικές και βιολογικές εφαρμογές. Έχει παρασκευαστεί πλήθος οργανοφουλερενικών υλικών με ευαίωτες προοπτικές αναφορικά με εφαρμογές στη νανοτεχνολογία και τη βιοτεχνολογία, όπως σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, φωτοβολταϊκά, LEDs (light emitting diodes), θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, αισθητήρες, μέσα αποθήκευσης της πληροφορίας, καθώς και στη φωτοδιάσπαση του DNA, στην παρεμπόδιση της HIV πρωτεΐνης, της φωτοδυναμικής θεραπείας του καρκίνου και την πυρηνική ιατρική.^{10,11}

1.4 Νανοςωλήνες άνθρακα

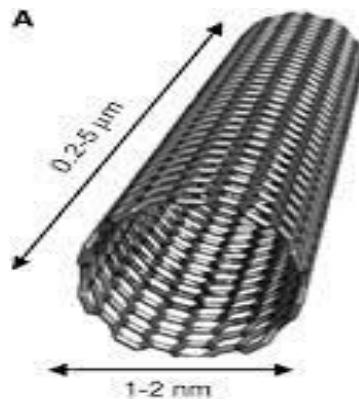
Οι νανοςωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs), ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Dr. Sumio Iijima ως προϊόν εκκένωσης τόξου πάνω σε ηλεκτρόδια γραφίτη.¹² Ουσιαστικά ο Iijima επανέλαβε το πείραμα των W. Kratschmer, και D. R. Huffman για την παραγωγή του C₆₀, με τη διαφορά ότι αντί να εξετάσει τη σχηματιζόμενη αιθάλη, μελέτησε το υλικό εναπόθεσης που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος πάνω στην κάθοδο. Συγκεκριμένα παρατήρησε πως στα ηλεκτρόδια εναποτίθενται σωλήνες άνθρακα με εξωτερικές διαμέτρους μεταξύ 4-30 μm και μήκος περίπου 1mm. Η δομή των σωλήνων αυτών, που εμφάνιζαν χαμηλό βαθμό γραφίτοποίησης, αποτελούνταν από κοίλους, ομοαξονικούς γραφιτικούς κυλίνδρους με διαφορετικές διαμέτρους. Η διάμετρος του στενότερου κυλίνδρου σε ορισμένες περιπτώσεις έφτανε και τα 2,2 nm.

Όσον αφορά τη δομή τους, οι CNTs αποτελούνται από αναδιπλωμένα φύλλα όμοια με αυτά του γραφίτη.^{13,14} Το κυλινδρικό τους τμήμα αποτελείται αποκλειστικά από εξαγωνικούς δακτυλίους, ενώ τα άκρα κλείνουν με την συμμετοχή πενταγώνων. Ωστόσο, συνήθως έχουν επίπεδη μορφή, με ένα δακτύλιο από πεντάγωνα στο όριο μετάβασης προς το κυλινδρικό τμήμα του μορίου.

Οι CNTs διακρίνονται σε δυο κατηγορίες, ανάλογα με τον αριθμό των γραφιτικών τοιχωμάτων που τους απαρτίζουν.^{13,14} Έτσι διακρίνονται σε:

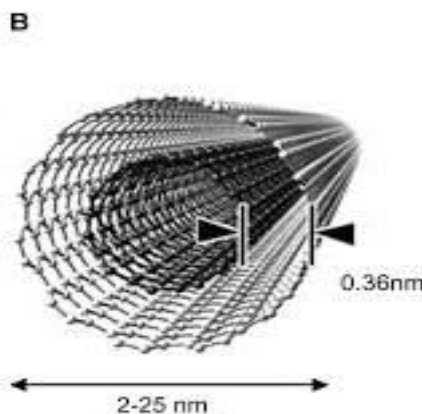
- **CNTs μονού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs):** έχουν ένα κυλινδρικό κέλυφος με πάχος όσο αυτό ενός ατόμου και μπορούν να

θεωρηθούν ως θεμελιώδη δομική μονάδα (Σχήμα 1.5). Η διάμετρος τους κυμαίνεται από 0,6 έως 2 nm. Ωστόσο, έχουν παρατηρηθεί και SWCNTs τόσο με μικρότερη διάμετρο, όσο και με μεγαλύτερη. Οι SWCNTs στα άκρα τους είναι κλειστοί με «καπάκια» με ημισφαιρική δομή, όπως αυτή των φουλερενίων, με αποτέλεσμα τα άκρα τους να απαρτίζονται από εξαγωνικές και πενταγωνικές δομές.



Σχήμα 1.5: Απεικόνιση του νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT).

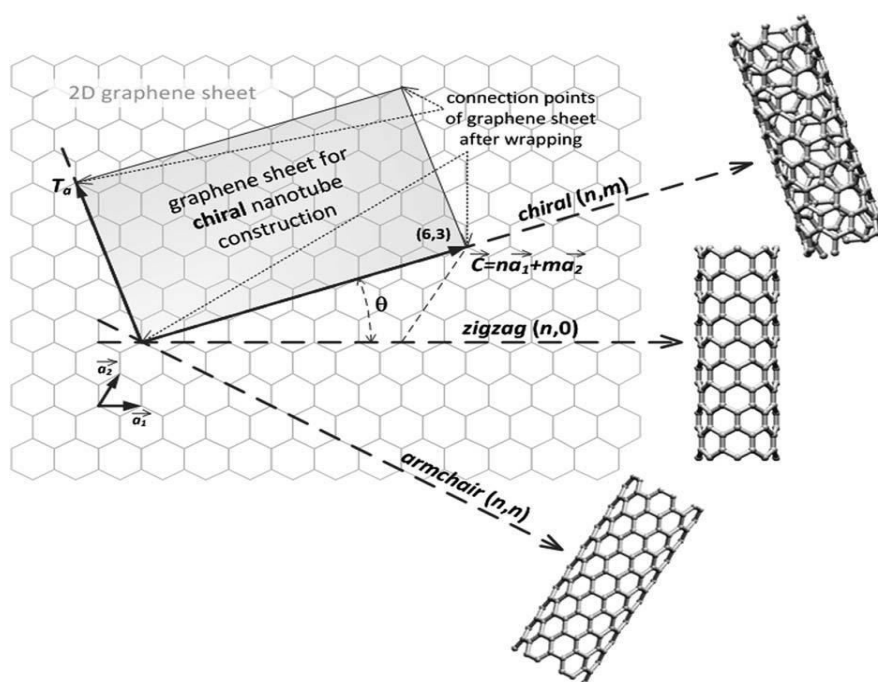
- **CNTs πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs):** αποτελούνται από ομοαξονικούς κυλίνδρους, με μήκος της τάξης των δεκάτων του μικρόμετρου και διαμέτρους που κυμαίνονται μεταξύ 2-100 nm. (Σχήμα 1.6). Οι διαδοχικές ομοαξονικές κυλινδρικές επιφάνειες απέχουν μεταξύ τους περίπου 3,4 Å, δηλαδή περισσότερο από ότι τα γραφιτικά φύλλα μεταξύ τους (3,35 Å). Η διαφορά αυτή, σύμφωνα με τον Iijima, αποδίδεται στην καμπυλότητα του γραφιτικού φύλλου καθώς και στις ασθενέστερες δυνάμεις van der Waals που ασκούνται μεταξύ των διαδοχικών κυλίνδρων.



Σχήμα 1.6: Απεικόνιση του νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, παρατηρείται στους νανοσωλήνες άνθρακα με δύο γραφίτικά φύλλα που ενώ οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με τους μονοφλοιϊκούς, αλλά παρουσιάζουν πλεονέκτημα όσον αφορά την χημική τροποποίηση τους.

Οι διαφορετικοί τρόποι αναδίπλωσης του γραφίτικού φύλλου προς το σχηματισμό του κυλινδρικού τμήματος του σωλήνα, έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφορετικών δομών CNTs.² Για την καλύτερη κατανόηση της δομής των CNTs θα γίνει χρήση του χειρικού διάνυσματος C_h , το οποίο ορίζεται ως το διάνυσμα πάνω σε ένα γραφίτικό φύλλο που ορίζει τα δυο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωση του φύλλου για το σχηματισμό του κυλινδρικού σχήματος. Το διάνυσμα C_h δίνεται από την σχέση $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$, όπου n, m οι δείκτες του νανοσωλήνα και \hat{a}_1 και \hat{a}_2 τα διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφίτικού φύλλου. Όταν η γωνία του χειρικού διάνυσματος με τον άξονα zig zag του γραφίτικού φύλλου είναι 0° τότε προκύπτει δομή **zig zag**. Όταν η γωνία είναι 30° τότε ο νανοσωλήνας έχει δομή **armchair**. Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση, δηλαδή $0^\circ < \theta < 30^\circ$ τότε η δομή του νανοσωλήνα είναι **chiral**. Οι δομές αυτές καθώς και το χειρικό διάνυσμα φαίνονται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Χειρικό διάνυσμα C_h και οι τρεις δομές των CNTs.

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι σύνθεσης CNTs ωστόσο παρακάτω αναφέρονται οι τρεις πιο διαδεδομένες:

- **Εξάτμιση γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου:**

Είναι η μέθοδος που πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τον Iijima για την παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα, κατά την οποία πραγματοποιείται εξάτμιση ηλεκτροδίων γραφίτη με τη δημιουργία ηλεκτρικού τόξου κάτω από μερική πίεση ηλίου (500 Torr). Η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (80 – 100 A) σε υψηλής καθαρότητας ηλεκτρόδια γραφίτη εσωτερικής διαμέτρου 6 – 10 nm είναι οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Η απόσταση των ηλεκτροδίων πρέπει να διατηρείται σταθερή (1–2 mm) σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής διεργασίας. Κατά την εφαρμογή του ηλεκτρικού τόξου, πραγματοποιείται η κατανάλωση της ανόδου με αποτέλεσμα την εναπόθεση υλικού στην κάθοδο. Οι CNTs αναπτύσσονται μέσα στο υλικό εναπόθεσης της καθόδου.

Για την παρασκευή CNTs μονού τοιχώματος είναι απαραίτητη η παρουσία μεταλλικών σωματιδίων στον ρόλο του καταλύτη, όπως Co-Pt, Co-Ru, Co, Co-Ni-Fe και NiY.

Τα βασικότερα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης είναι το πολύ υψηλό κόστος των ηλεκτροδίων γραφίτη, των μετάλλων και των αερίων καθώς και η ύπαρξη μεγάλων ποσοστών προσμίξεων και μεταλλικών σωματιδίων στο τελικό προϊόν.^{2,9}

- **Εξάτμιση γραφίτη με υψηλής ισχύος λέιζερ**

Παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα έχει πραγματοποιηθεί με εξάτμιση γραφίτη υψηλής καθαρότητας. Ο γραφίτης τοποθετείται σε φούρνο (1200 °C) και με χρήση ενός λέιζερ υψηλής ισχύος πραγματοποιείται η εξάτμιση του. Η πειραματική διεργασία λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα αργού.

Με αυτήν τη μέθοδο είναι εφικτή η παρασκευή MWCNTs, ενώ για την σύνθεση SWCNTs θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά σωματίδια ως καταλύτες, όπως το Co-Ni.

Μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος του λέιζερ, η υψηλή ποιότητα του γραφίτη αλλά και η χαμηλή απόδοσή της σε ποσότητα νανοσωλήνων συγκρινόμενη με άλλες μεθόδους.^{2,9,15}

- **Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)**

Η πιο απλή, αλλά και πιο ελκυστική μέθοδος για την παραγωγή νανοσωλήνων είναι χημική απόθεση ατμών (CVD), η οποία μπορεί να εφαρμοστεί και σε μεγάλη

κλίμακα παραγωγής.² Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό ανάπτυξης των CNTs, την καθαρότητα και τα δομικά χαρακτηριστικά τους και αποτελείται συνήθως από σωματίδια μετάλλου μετάπτωσης (πχ Fe, Ni, Co) ή μείγμα των προηγούμενων διεσπαρμένα σε διάφορα υποστρώματα όπως Si, MgO, ζεόλιθους και ορυκτά. Πρέπει να σημειωθεί ότι το υπόστρωμα παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς έχει να κάνει με τη δραστηριότητα του καταλύτη και την ποιότητα του παραγόμενου υλικού. Γενικά κατά την τεχνική CVD η διάσπαση της πηγής άνθρακα και η ανάπτυξη των νανοσωλήνων, ενεργοποιούνται από την καταλυτική ουσία. Οι πιο συνηθισμένες πηγές άνθρακα που χρησιμοποιούνται για τη μέθοδο αυτή είναι το μεθάνιο, το αιθυλένιο, το βενζόλιο, το ξυλόλιο και το μονοξειδίο του άνθρακα.

Τα τελευταία χρόνια η προσοχή των ερευνητών έχει στραφεί στη χρήση της καμφοράς ως πηγή άνθρακα στην παραγωγή CNTs, έχοντας δώσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς έχουν παραχθεί πολυφλοικοί και μονοφλοικοί νανοσωλήνες σε υποστρώματα χαλαζία και πυριτίας με την τεχνική της χημικής απόθεσης ατμών. Ερευνητές του πανεπιστημίου του Meijo ανέφεραν τεράστια παραγωγή νανοσωλήνων από καμφορά.¹⁶ Χρησιμοποιώντας έναν απλό CVD αντιδραστήρα και 12 γραμμάρια καμφοράς πάνω σε 0,6g σκόνης ζεολίθου εμποτισμένης με σίδηρο και κοβάλτιο, παρήγαγαν 6,6g νανοσωλήνων καθαρότητας μεγαλύτερης της τάξης του 91%. Πρόσφατα διεξήχθη έρευνα από τους Montoro et al. η οποία συνέκρινε την αποτελεσματικότητα που έχουν διάφορες αλκοόλες και κετόνες ως πρώτη ύλη για την παραγωγή CNTs. Η πιο αποδοτική ουσία βρέθηκε ότι είναι η ακετόνη (πιο κατάλληλη κι από την αιθανόλη) κι αυτό το γεγονός ενισχύει την άποψη για την καταλληλότητα της καμφοράς μιας και αυτή ανήκει στην ίδια οικογένεια με τις κετόνες. Ακόμα, πιο πρόσφατα οι Musso et al. μελέτησαν τη θερμική αποσύνθεση της καμφοράς, της κυκλοεξανόλης και της αιθανόλης στους 900 °C, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη φερροσίνη και το αποτέλεσμα ήταν ότι η καμφορά έδωσε την πιο μεγάλη παραγωγή σε νανοσωλήνες με ταυτόχρονα την πιο καλή κρυσταλλικότητα.¹⁷

Ως πλεονεκτήματα της μεθόδου θεωρούνται το χαμηλό κόστος των ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως πηγή άνθρακα, η μεγάλη απόδοση καθώς και η υψηλή καθαρότητα του τελικού προϊόντος.

Οι ιδιότητες των CNTs καθορίζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη σχεδόν μονοδιάστατη δομή τους αλλά και από την διευθέτηση του γραφιτικού πλέγματος κατά μήκος του άξονά τους. Οι εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες, τους

κατατάσσουν στα πιο ανθεκτικά και δύσκαμπτα υλικά με μεγάλη ελαστικότητα, λόγω των δεσμών ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs, εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο έχουν δομηθεί τα εξάγωνα στο πλέγμα του κυλίνδρου. Γενικά, έχουν μεγάλη θερμική σταθερότητα, ενώ η θερμική τους αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη από αυτή του διαμαντιού και του γραφίτη. Επίσης, εμφανίζουν μικρή χημική δραστηριότητα. Τέλος, παρουσιάζουν ελάχιστη ή καθόλου διαλυτότητα, γεγονός που οφείλεται στο μέγεθός τους, στη χαμηλή χημική δραστηριότητα αλλά και στην τάση που έχουν να σχηματίζουν μεταξύ τους.

Εξαιτίας όλως αυτών των εξαιρετικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, βρίσκουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών, το οποίο συνεχώς διευρύνεται. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

- Ως νανοϋλικά ενίσχυσης πολυμερικών, κεραμικών και μεταλλικών μητρώων
- Ως νανοϋλικά για ενεργειακές εφαρμογές (κελιά καυσίμου, ηλεκτρόδια μπαταριών)
- Ως νανοϋλικά για βιοτεχνολογικές εφαρμογές
- Ως νανοανιχνευτές και νανοαισθητήρες
- Ως νανοεκμαγεία για την σύνθεση υβριδικών και μη νανοδομών

1.5 Γραφένιο

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους A. Geim και K. Novoselov μετά από μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση κολλητικής ταινίας (Scotch tape), γεγονός το οποίο τους απέφερε το Νόμπελ Φυσικής το 2010.¹⁸ Αποτελεί την τελευταία ανακάλυψη αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα και πρόκειται για ένα δισδιάστατο υλικό με δομή εξαγωνικού πλέγματος.

Η δομή του αυτή, του προσδίδει εξαιρετικές ιδιότητες. Είναι ένα ευλύγιστο υλικό, πιο ανθεκτικό από το διαμάντι και περίπου 300 φορές ανθεκτικότερο από το ατσάλι, ενώ είναι πολύ ελαφρύ. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες, το καθιστούν χρήσιμο για πάρα πολλές εφαρμογές στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στους αισθητήρες, στις επικαλύψεις, στα χρώματα κ.α.

Στο συγκεκριμένο σημείο πραγματοποιείται μια πολύ μικρή εισαγωγή για το γραφένιο, καθώς ακολουθεί διεξοδική παρουσίαση του στο Κεφάλαιο 2. Εκεί, γίνεται

αναφορά στην δομή του, στους τρόπους σύνθεσης του, στις ιδιότητες του καθώς και στις εφαρμογές του.

1.6 Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Πέρα από τα αλλότροπα του άνθρακα που αναπτύχθηκαν μέχρι στιγμής υπάρχουν και τα εξής¹⁹:

- **Άμορφος άνθρακας** (κάρβουνο): είναι στερεό, του οποίου το χρώμα και η σκληρότητα διαφέρουν ανάλογα με την καθαρότητα του. Επιπλέον, είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού.
- **Γαιάνθρακες**: είναι οργανικά ορυκτά, τα οποία απαντώνται σε διάφορες μορφές.
- **Ανθρακικές ίνες**: χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας άλλων υλικών.
- **Το συνθετικό διαμάντι**: ο γραφίτης θερμαίνεται σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 1500°C και περίπου 60.000 bar πίεσης σε μια περίπλοκη συσκευή ζωνών, όπου το διαμάντι κρυσταλλώνεται από την τηγμένη φάση του άνθρακα.
- **Ο συνθετικός γραφίτης**: το στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα από την πυρόλυση του πετρελαίου αναμιγνύεται σε μια πάστα με πίσσα άνθρακα και θερμαίνεται έπειτα γύρω στους 1200°C - 1400°C. Σε αυτό το βήμα απομακρύνεται όλο το πτητικό υλικό από το υπόλειμμα του πετρελαίου. Περαιτέρω θέρμανση στους 2500°C - 3000°C οδηγεί σε οργάνωση των ατόμων άνθρακα ώστε να γραφίτοποιηθούν και το ανθρακούχο μίγμα παίρνει μια απολύτως καθαρή γραφιτική δομή.

Κεφάλαιο 2

Το γραφένιο και το οξειδίο του (GO)

Η ονομασία του γραφενίου αποδόθηκε από τον Hans-Peter Boehm το 1962, συνδυάζοντας την ονομασία του γραφίτη (Graphite) με μια κατάληξη -ene, σε μια προσπάθεια περιγραφής μονοστρωματικών φύλλων άνθρακα.²⁰ Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, το γραφένιο (Graphene) αποτελείται από ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα, τα οποία τοποθετούνται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Ουσιαστικά το γραφένιο είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη με πάχος μικρότερο από ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστού.

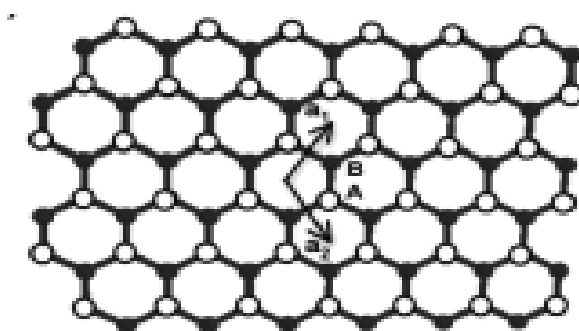
Το γραφένιο είναι γνωστό εδώ και αρκετές δεκαετίες, όμως υπήρχε μεγάλη δυσκολία στην απομόνωση του και στην περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων του. Αυτό μέχρι το 2004, όπου οι A. Geim και K. Novoselov κατάφεραν να το απομονώσουν με την μέθοδο Scotch Tape (ή Peel off) και μελέτησαν τις ηλεκτρικές του ιδιότητες.¹⁸ Έτσι ξεκίνησε μια πραγματική επανάσταση στους επιστημονικούς κύκλους με κύριο σκοπό τη μελέτη αυτού του υλικού καθώς και των διαφόρων παραγώγων του. Την τελευταία δεκαετία έχει υπάρξει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον τόσο για το γραφένιο όσο και για το οξειδίο του γραφενίου.

Το οξειδίο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) είναι ένα φυλλόμορφο υλικό, όπως το γραφένιο και παράγεται από την οξειδωση του γραφίτη με επιβολή υπερήχων με σκοπό την απολέπιση των οξειδωμένων γραφιτικών επιπέδων του.³⁵ Η παρασκευή του GO πραγματοποιείται με απλές και φθηνές μεθόδους και σαν υλικό συνίσταται για νανοϋβριδικά υλικά με εφαρμογές σχετικές με την ενέργεια, τους αισθητήρες και τα βιοιατρικά υλικά.³⁶

2.1 Δομή του γραφενίου

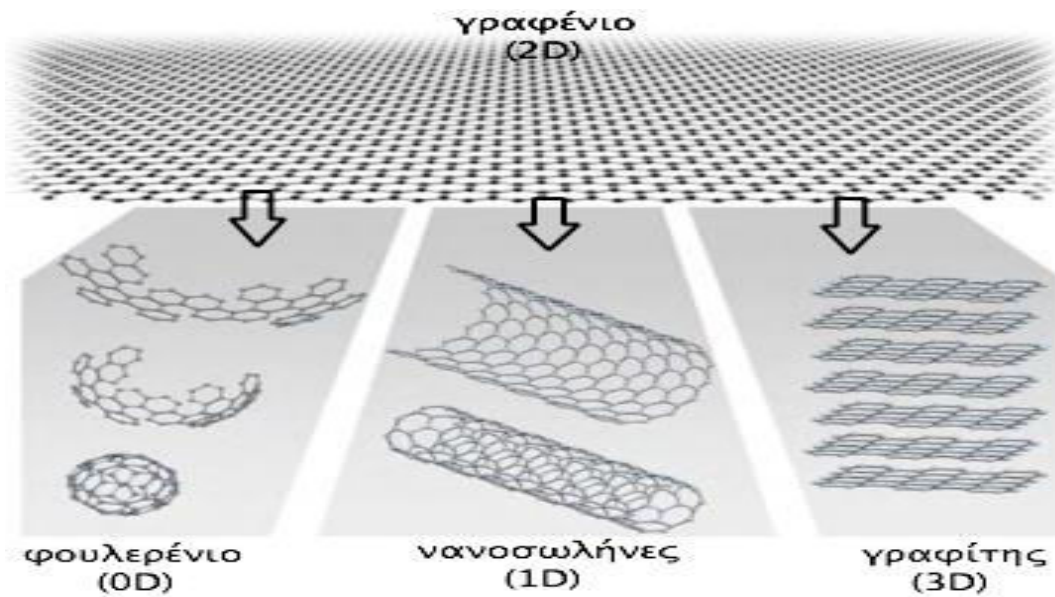
Το γραφένιο, όπως και ο γραφίτης, αποτελείται από sp^2 υβριδισμό των τροχιακών, δηλαδή από δύο p και ένα s τροχιακά. Αυτός ο sp^2 υβριδισμός, καθιστά τη δομή επίπεδη τριγωνική, η οποία είναι υπεύθυνη για τους σίγμα (σ) δεσμούς μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Οι σ δεσμοί εμφανίζονται σε όλες τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα και είναι υπεύθυνοι για την ευρωστία της δομής του πλέγματος. Ωστόσο, το γραφένιο εκτός από τους σ δεσμούς περιέχει και π δεσμούς που σχηματίζονται από την ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα και εμφανίζονται στο p τροχιακό.^{2,21}

Η δομή του γραφενίου είναι κυψελοειδής και αναπτύσσεται σε δυο διαστάσεις. Το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα είναι περίπου 1,42 Å, όπου αποτελεί και τη μέση τιμή των μηκών του απλού και του διπλού ομοιοπολικού δεσμού. Γενικότερα, το κυψελοειδές σχήμα του γραφενίου χαρακτηρίζεται ως τύπου τριγωνικού Bravais με βάση δυο ατόμων, A και B, τα οποία συνεισφέρουν δυο ηλεκτρόνια ανά κυψελίδα (Σχήμα 2.1)



Σχήμα 2.1: Η κυψελοειδής δομή του γραφενίου.

Λόγω της δύο διαστάσεων φύσης του, το γραφένιο (ή αλλιώς 2D γραφίτης), θεωρείται επίσης, η βασική δομική μονάδα για τη σύνθεση όλων των μορφών γραφίτη που είναι γνωστές μέχρι σήμερα.²¹ Τυλίγοντας το γραφένιο σε σφαιρική μορφή λαμβάνεται το φουλερένιο (0D), "ρολλάροντάς" το σε κυλινδρική μορφή λαμβάνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα (1D), και στοιβάζοντας το σε στρώσεις λαμβάνεται ο γραφίτης (3D), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.2 που ακολουθεί (να σημειωθεί ότι ως 0D θεωρείται το σημείο και με αυτήν την έννοια χρησιμοποιείται για την απεικόνιση του φουλερενίου).



Σχήμα 2.2: Το γραφένιο (2D) ως η βασική δομική μονάδα για τη σύνθεση του φουλερενίου, των CNTs και του γραφίτη.

2.2 Σύνθεση του γραφενίου

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων και τεχνικών με σκοπό τη σύνθεση του γραφενίου. Αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες :

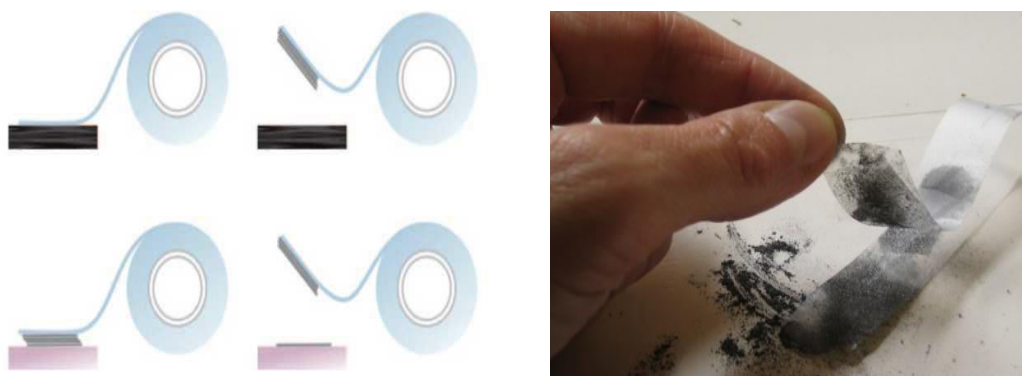
- Σε μεθόδους οι οποίες ξεκινούν από πρόδρομες ενώσεις ("bottom-up"), όπου οι νανοδομές δημιουργούνται με τη σύναξη ατόμων, την λεγόμενη αυτοσύναξη (self-assembly). Η αυτοσύναξη αναφέρεται στην τάση ορισμένων υλικών να οργανώνονται και να αποκτούν συγκεκριμένες διατάξεις. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την αυθόρμητη διάταξη των διαφορετικών ατόμων, μορίων ή νανοϋλικών μετά από την ανάμειξη τους και το σχηματισμό σταθερών, καθορισμένων δομών γεγονός που οφείλεται στις μοναδικές γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές δομές τους.
- Σε σύνθεση από υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου ("top-down"), όπου αναφέρεται στην παρασκευή νανοϋλικών με επιθυμητό μέγεθος ή σχήμα, μέσω διαδικασιών και μηχανισμών σμίκρυνσης συμπαγών υλικών.

Και οι δυο προσεγγίσεις μπορεί να πραγματοποιηθούν σε αέρια, υγρή, στερεή ή υπό κενό αέρος φάση. Στη συνέχεια γίνεται προσπάθεια παρουσίασης των κυριότερων μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου, των πλεονεκτημάτων και των

μειονεκτημάτων που παρουσιάζει η κάθε μια καθώς και τις ιδιότητες που προσδίδουν στο τελικό προϊόν.

2.2.1 Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη

Είναι η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε το 2004 και μέσω αυτής πραγματοποιήθηκε η απομόνωση του γραφενίου από τον γραφίτη.^{18,21} Η αρχή της μεθόδου έγκειται στο γεγονός πως το εκτεταμένο τρίψιμο της επιφάνειας του γραφίτη σε μια επίπεδη επιφάνεια, όπως μια κολλητική ταινία, μπορεί να αποδώσει πολλαπλές αλλά και ατομικές στρώσεις από τα γραφιτικά επίπεδα του γραφίτη. Αυτό πραγματοποιείται καθώς τα στρώματα του γραφίτη είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals ενέργειας περίπου 2 eV/nm^2 . Επομένως, χρειάζεται μια δύναμη της τάξεως των $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ ούτως ώστε να αποκολληθούν (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη με την χρήση κολλητικής ταινίας.

Στη συνέχεια, η κολλητική ταινία τοποθετείται σε κατάλληλο υπόστρωμα πυριτίου ή οξειδίου του πυριτίου και απομακρύνεται με σκοπό το νεοσυσταθέν γραφένιο να παραμείνει στο υπόστρωμα. Ακολουθεί θερμική κατεργασία του υποστρώματος με στόχο την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων κόλλας. Συνήθως πραγματοποιείται ωριαία έψηση σε περιβάλλον αργού και σε θερμοκρασία $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Η μέθοδος της μηχανικής αποφλοίωσης του γραφίτη είναι μια απλή και οικονομική μέθοδος, η οποία δίνει προϊόντα υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας και θερμοδυναμικά σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, η απόδοση της όσον αφορά το τελικό προϊόν είναι αρκετά χαμηλή ενώ το τελικό προϊόν έχει ακανόνιστο σχήμα και μη ελεγχόμενο προσανατολισμό.

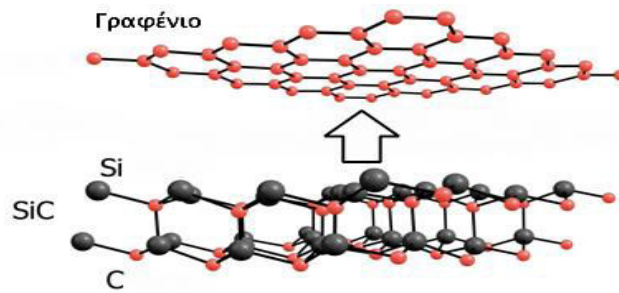
2.2.2 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Μία πολύ διαδεδομένη τεχνική παρασκευής ενός ή μερικών φύλλων γραφενίου είναι η χημική εναπόθεση ατμού (Chemical Vapor Deposition, CVD) υδρογονανθράκων σε μεταλλικά υπόστρωματα.^{22,27} Η ανάπτυξη του γραφενίου με την τεχνική CVD δίνει τη 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 επίπεδα. Μια τυπική διαδικασία ανάπτυξης γραφενίου περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Σε σωλήνα χαλαζία τοποθετείται το υπόστρωμα χαλκού και προστίθεται υδρογόνο σε θερμοκρασία των 1000 °C και πίεσης 40 mTorr (συνθήκες κενού) {1Torr=1.3332x10⁻³ bar →40mTorr=5.33x10⁻⁵ bar}.
- Το υπόστρωμα χαλκού σταθεροποιείται στη θερμοκρασία των 1000 °C και πραγματοποιείται η προσθήκη 35 sccm (standard cubic centimeters per minute) CH₄ για ένα μικρό χρονικό διάστημα σε μια συνολική πίεση 500 mTorr. Η διάσπαση του μεθανίου δίνει άτομα άνθρακα που αλληλεπιδρούν με το μεταλλικό υπόστρωμα και σχηματίζουν τις γραφενικές δομές. Μετά την ψύξη στο φύλλο χαλκού έχει εναποτεθεί γραφένιο σε όλη του την έκταση, που μπορεί να μεταφερθεί σε άλλο υπόστρωμα.

2.2.3 Επιταξιακή ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC)

Η μεθοδολογία της συγκεκριμένης τεχνικής έχει ως εξής: το υπόστρωμα θερμαίνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000 °C (μεταξύ 1200 °C-1500 °C) σε ενισχυμένο κενό αέρος με αποτέλεσμα την εξάτμιση του πυριτίου.^{23,24,27} Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης τα άτομα του άνθρακα αναδιοργανώνονται στο χώρο και τελικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζουν τη γραφενική δομή (Εικόνα 2.2). Ο σχηματισμός λίγων φύλλων γραφενίου συνήθως απαιτεί μερικά λεπτά ανόπτησης. Επίσης, να αναφερθεί πως το πάχος των φύλλων του γραφενίου εξαρτάται τόσο από το χρόνο ανόπτησης, όσο και από τη θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η διεργασία.



Εικόνα 2.2: Παρασκευή γραφενίου από καρβίδιο του πυριτίου.

Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν θα πρέπει να συγχέεται με την διαδικασία επιταξιακής ανάπτυξης, καθώς τα άτομα του άνθρακα αναδιοργανώνονται σε εξαγωνική δομή κατά την εξάτμιση του πυριτίου, αντί να αποτίθενται επί της επιφάνειας SiC.

Το βασικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλη επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγονται τυχόν μολύνσεις και οξειδώσεις που θα οδηγούσαν σε μείωση ή καταστροφή του προϊόντος. Από την άλλη, αρνητικό σημείο της μεθόδου είναι η δυσκολία να ελέγχει πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται.

2.2.4 Χημική τομή (unzipping) νανοσωλήνων άνθρακα

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει το μετασχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα είτε μονού τοιχώματος είτε πολλαπλού σε νανολωρίδες (nanoribbons) γραφενίου, μέσω της χημικής τους επεξεργασίας.²⁵⁻²⁷ Αυτό πραγματοποιείται με διαμήκη τομή (unzipping) των CNTs μέσω χημικού ή ηλεκτροχημικού τρόπου.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται διασπορά των νανοσωλήνων σε διάλυμα ισχυρών οξειδωτικών μέσων, όπως είναι το πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) και το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_7$), όπου παρατηρείται η διαμήκης θραύση των χημικών δεσμών των CNTs και ο σχηματισμός νανολωρίδων γραφενίου με υψηλό ποσοστό οξείδωσης.

Εξαιτίας του υψηλού ποσοστού οξείδωσης υποβαθμίζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Ακόμη ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολία ελέγχου του πάχους των νανολωρίδων.

2.2.5 Αποφλοιώση υγρής φάσης (Liquid-phase exfoliation)

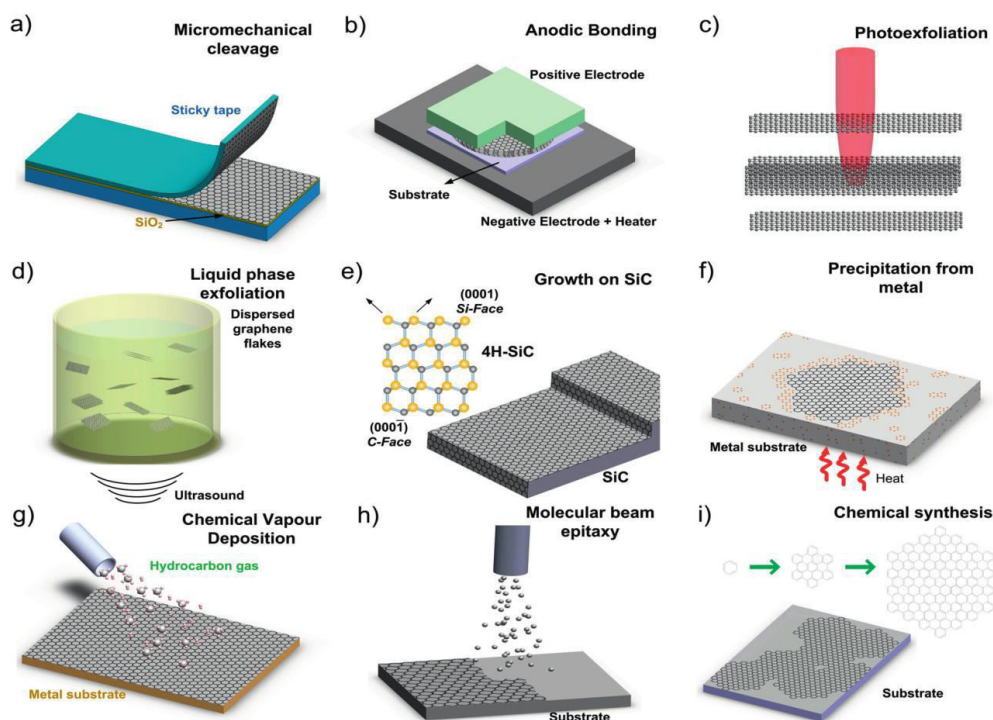
Ο γραφίτης μπορεί να αποφλοιωθεί σε υγρό περιβάλλον με χρήση λουτρού υπερήχων με σκοπό την παραλαβή μεμονωμένων φύλλων γραφενίου.²⁷ Η άμεση αποφλοιώση υγρής φάσης του γραφίτη προς παραγωγή γραφενίου είναι μια καλή μέθοδος για τη δημιουργία ικανοποιητικών δειγμάτων γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες. Περιλαμβάνει τη χρήση κolloειδών αιωρημάτων και έχει πολλά πλεονεκτήματα. Η διαδικασία της μεθόδου περιλαμβάνει τρία στάδια. Αρχικά, τη διασπορά του γραφίτη σε κάποιο διαλύτη, στη συνέχεια την αποφλοιώση του με υπερήχους και τέλος, τον καθαρισμό και την παραλαβή του γραφενίου.

Το τελευταίο στάδιο είναι πολύ σημαντικό καθώς θα πρέπει να διαχωριστούν οι αποφλοιωμένες νιφάδες από αυτές που δεν έχουν αποφλοιωθεί. Συνήθως, ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκέντρηση. Ως διαλύτες έχει χρησιμοποιηθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός υγρών. Οι ιδανικοί διαλύτες για αυτήν τη μέθοδο παρασκευής γραφενίου είναι αυτοί που ελαχιστοποιούν την διεπιφανειακή τάση μεταξύ του υγρού και του γραφενίου, αλλά διατηρούν τους π-δεσμούς του γραφενίου.

2.2.6 Άλλες μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Πέρα από τις μεθόδους που περιγράφηκαν παραπάνω και αποτελούν τις πιο κοινά χρησιμοποιούμενες μεθόδους, έχουν αναπτυχθεί πολλές ακόμη, οι οποίες είναι οι εξής²⁷:

- Ανοδική συγκόλληση (Anodic bonding)
- Εκτομή με laser και φωτοαποφλοιώση (Laser ablation and photoexfoliation)
- Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα (Grown on metals by precipitation)
- Επίταξη με μοριακές δυνάμεις (Molecular Beam Epitaxy)
- Χημική αποφλοιώση (Chemical exfoliation)



Εικόνα 2.3: Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου.

2.3 Ιδιότητες γραφενίου

Το γραφένιο ως υλικό συγκεντρώνει πληθώρα εξαιρετικών ιδιοτήτων, όπως μηχανικές, οπτικές, χημικές, θερμικές κ.α. Είναι ένα υλικό το οποίο την τελευταία δεκαετία έχει επικεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον και συνεχώς εξελίσσεται. Παρακάτω γίνεται μια προσπάθεια να καλυφθεί όσο το δυνατόν καλύτερα όλο το φάσμα των ιδιοτήτων του γραφενίου.

2.3.1 Φυσικές ιδιότητες

Το γραφένιο πρόκειται για ένα λεπτό (με πάχος μόλις ενός ατόμου), αδιαφανές υλικό και είναι αρκετά ευλύγιστο. Η ειδική επιφάνεια του γραφενίου έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι είναι $2,630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Παρόλα αυτά, έχουν πραγματοποιηθεί πειραματικές μετρήσεις με την μέθοδο Braunauer-Emmett-Teller (BET) σε δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές και η τιμή που προκύπτει κυμαίνεται μεταξύ 270 και $1550 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Η πυκνότητα του έχει υπολογιστεί ίση με $0,77 \text{ mgm}^{-2}$ εφόσον, κάθε εξαγωνική μονάδα του πλέγματος του γραφενίου περιλαμβάνει δύο άτομα άνθρακα και έχει εμβαδόν $0,052 \text{ nm}^2$.

2.3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Μια σημαντική αιτία για το ενδιαφέρον που υπάρχει στο γραφένιο είναι η μοναδική φύση των φορέων φορτίου του (ηλεκτρόνια και οπές). Στη φυσική της συμπεκνωμένης ύλης η εξίσωση του Schrödinger παίζει κυρίαρχο ρόλο. Είναι αρκετά επαρκής για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Το γραφένιο αποτελεί μια εξαίρεση διότι 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 $V_f = 10^6$ m/s. Αυτά τα σωματίδια ονομάζονται άμαζα Dirac φερμιόνια και μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια που έχουν χάσει την μάζα ηρεμίας τους, m_0 .

Επιπροσθέτως, η πειραματική ανακάλυψη του γραφενίου μας παρέχει τη δυνατότητα μελέτης φαινομένων κβαντικής ηλεκτροδυναμικής μελετώντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες του. Γενικά το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Οι φορείς φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως $n = 10^{13}$ cm⁻² και η ευκινησία τους, μ , μπορεί να υπερβεί τα 15.000 cm² V⁻¹ s⁻¹ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, η παρατηρούμενη ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία T. Αυτό σημαίνει ότι η ευκινησία, μ , στους 300K εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω της σκέδασης προσμείξεων, και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά ίσως ακόμα και μέχρι ≈ 100.000 cm² V⁻¹ s⁻¹. Η κινητικότητα μ παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ($n > 10^{12}$ cm⁻²) το οποίο μεταφράζεται σε βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων στην υπομικρομετρική κλίμακα (μέχρι $\approx 0,3$ μm σε 300K).²⁸

2.3.3 Μηχανικές ιδιότητες

Ο δεσμός sp^2 που αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα στο πλέγμα του γραφενίου, το καθιστά το πιο ανθεκτικό υλικό που έχει μελετηθεί έως τώρα. Το μέτρο του Young ολιγοστρωματικού γραφενίου έχει μελετηθεί πειραματικά με μετρήσεις δύναμης – μετατόπισης, μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, και

βρέθηκε ίσο με 1TPa και ονομαστική αντοχή 130 GPa. Επίσης, διαπιστώθηκε πως μπορεί να επιμηκυνθεί έως και 20% του αρχικού του μήκους.²⁹

2.3.4 Οπτικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι ένα σχεδόν διαφανές υλικό καθώς απορροφά περίπου το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μήκων κύματος, από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία "στοιβάζονται" προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο.³⁰

2.3.5 Θερμικές ιδιότητες

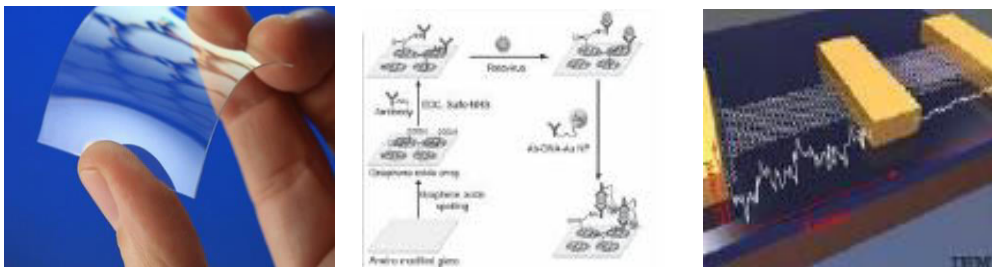
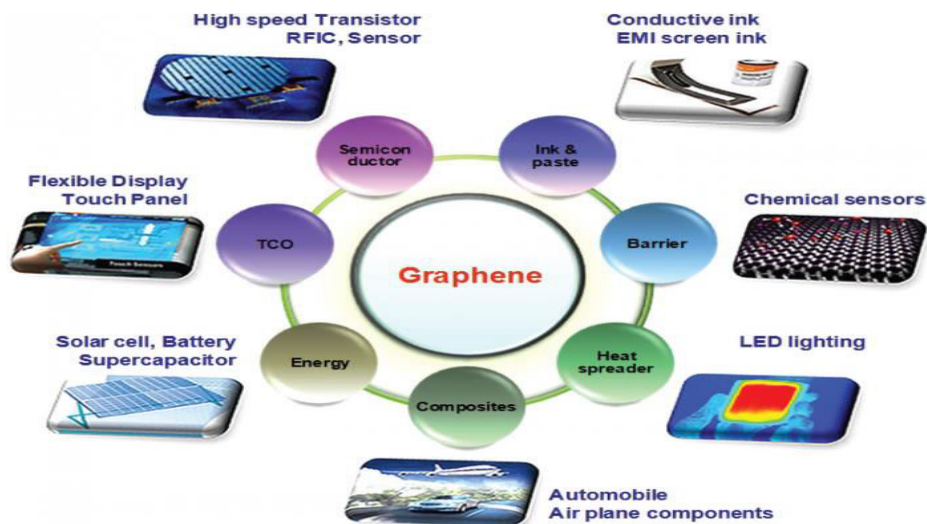
Εξίσου εξαιρετικές είναι και οι θερμικές ιδιότητες του γραφενίου. Έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, έως και 5.000 W/mK, ξεπερνώντας κατά πολύ τη θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι είχαν την υψηλότερη με 3.500 W/mK. Η θερμική του αγωγιμότητα είναι 20 φορές μεγαλύτερη από του χαλκού και του δίνει την ικανότητα να διατηρήσει καλύτερη θερμική επαφή με το SiO₂ από άλλα υλικά άνθρακα.³¹

2.4 Εφαρμογές του γραφενίου

Οι εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου το καθιστούν ένα ενδιαφέρον υλικό με μεγάλη γκάμα εφαρμογών. Σίγουρα είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, το οποίο θα απασχολήσει στο μέλλον και θα βρει ακόμη πιο πολλές εφαρμογές (Εικόνα 2.4). Μερικές από τις εφαρμογές που ήδη έχει καταστεί αναγκαίο είναι^{27, 32-34}.

- Στο χώρο της νανοηλεκτρονικής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων, ταχύτερων και μικρότερων τρανζίστορ με λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια θερμότητας σε σχέση με τα τρανζίστορ πυριτίου. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια για φωτοβολταϊκά συστήματα και διατάξεις υγρών κρυστάλλων.
- Ως χημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων (NO₂, NH₃) ή ατόμων.
- Σε βιο-εφαρμογές για την κατασκευή βιο-διατάξεων για την ανίχνευση βακτηρίων και ως αισθητήρες DNA. Επίσης έχει μελετηθεί και η αντιβακτηριδιακή δράση του για τη χρήση του σε διάφορα βιοϋλικά.

- Ο υψηλός λόγος επιφάνειας/μάζα το καθιστά κατάλληλο για την κατασκευή πυκνωτών με μεγάλη χωρητικότητα αλλά και για μπαταρίες.
- Το γραφένιο αποτελεί το τέλειο υλικό για την κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής.
- Σε εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, κελίων καυσίμων και ηλιακών κελιών



Εικόνα 2.4: Τομείς εφαρμογών του γραφενίου.

2.5 Το Οξείδιο του Γραφενίου (Graphene Oxide, GO)

Το οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) είναι ένα φυλλόμορφο υλικό, με παρόμοια στρωματική δομή με το γραφίτη, και παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη. Ωστόσο, περιέχει σημαντική ποσότητα οξυγόνου με την μορφή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες (OH, COOH και C-O-C) προσδίδουν στο GO υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα αυτό να διασπείρεται στο νερό καθώς και σε αρκετούς πολικούς οργανικούς διαλύτες.³⁵

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί η διαφορά ανάμεσα στο οξειδίο του γραφίτη (graphite oxide) και του οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide). Το οξειδίο του γραφίτη διατηρεί τη δομή στοίβαξης του γραφίτη, με τη διαφορά ότι τα επίπεδα μεταξύ τους βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση (6-12 Å), εξαιτίας του εμφωλιασμού των μορίων του νερού στο γραφιτικό του πλέγμα. Ενώ, το οξειδίο του γραφενίου είναι απολεπισμένο σε ένα ή λίγα στρώματα μέσω μηχανικών ή θερμικών μεθόδων, όπως η επιβολή υπερήχων ή ανάδευσης σε νερό. Το μέσο μέγεθος δεν είναι πια της τάξης των μm, αλλά οι διαστάσεις μειώνονται σε μερικές εκατοντάδες nm και το τελικό προϊόν περιέχει σημαντικά μεγαλύτερη κατανομή μεγεθών.

Οι μέθοδοι Brodie³⁷, Staundenmaier³⁸ και Hummers³⁹ είναι οι κύριες μέθοδοι για την οξείδωση του γραφίτη με σκοπό το σχηματισμό του οξειδίου του γραφενίου. Έχουν προταθεί και άλλες τεχνικές, ουσιαστικά όμως είναι τροποποιήσεις των ανωτέρω μεθόδων. Μέχρι και σήμερα η ακριβής δομή του GO είναι υπό συζήτηση, εξαιτίας της μη στοιχειομετρικής ατομικής σύστασης του από δείγμα σε δείγμα αλλά και της έλλειψης αναλυτικών μεθόδων χαρακτηρισμού τέτοιων υλικών. Ωστόσο, έχουν προταθεί αρκετά μοντέλα με μεγάλο ποσοστό επιτυχίας στην περιγραφή της δομής του.

Η ύπαρξη των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια των φύλλων του GO, μεταβάλλουν τον sp^2 υβριδισμό με αποτέλεσμα να υποβαθμίζονται οι ιδιότητές του σε σύγκριση με το γραφένιο. Παρόλα αυτά, οι καλές επιφανειακές, μηχανικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες το καθιστούν ένα υλικό αρκετά αξιόλογο για ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών.

2.6 Παραγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου

Παρά το γεγονός ότι το γραφένιο είναι ένα καινοτόμο υλικό που έχει προξενήσει το ενδιαφέρον του επιστημονικού κλάδου εξαιτίας των δυνατοτήτων του, το οξειδίο του γραφενίου έχει ιστορία που εκτείνεται πίσω πολλές δεκαετίες πριν, στις πρώτες μελέτες που αφορούν τη μελέτη του γραφίτη.³⁵

Η πρώτη αναφορά, έρχεται το 1859 από τον Βρετανό χημικό B. C. Brodie³⁷, ο οποίος θέλοντας να διερευνήσει τη δομή και τη χημική δραστικότητα του γραφίτη, πραγματοποίησε πειράματα με χλωρικό κάλιο ($KClO_3$) σε πολφό γραφίτη μέσα σε ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3). Αυτή η πειραματική διεργασία προκάλεσε την οξείδωση

του γραφίτη. Ο Brodie παρατήρησε πως το παραγόμενο προϊόν αποτελούνταν από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συνολική μάζα του γραφίτη. Συνεχόμενες οξειδωτικές διαδικασίες είχαν ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του οξυγόνου, φθάνοντας σε ένα όριο ύστερα από τέσσερις αντιδράσεις. Από την αναλογία C : H : O στη σύσταση του υλικού, η οποία καθορίστηκε από τον Brodie ως 61,04 : 1,85 : 37,11, δημιουργήθηκε η μοριακή φόρμουλα του $C_{2,19}H_{0,80}O_{1,00}$. Περαιτέρω έρευνες έδειξαν πως το υλικό ήταν διασπειρόμενο σε καθαρό ή βασικό νερό αλλά όχι σε όξινο μέσο. Ύστερα από θέρμανση του στους 220 °C η αναλογία C : H : O της σύστασης του υλικού μεταβλήθηκε σε 80,13 : 0,58 : 19,29 ($C_{5,51}H_{0,48}O_{1,00}$) σε συνδυασμό με απώλεια καρβονικού οξέως και «καρβοξυλικού οξειδίου».

Σαράντα χρόνια μετά, ο L. Staudenmaier³⁸ σε προσπάθεια του να βελτιώσει τη μέθοδο του Brodie, προσθέτει στην αντίδραση πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) με σκοπό να αυξήσει την οξύτητα του μίγματος. Επίσης, το χλωρικό κάλιο προστίθενται σε δόσεις και όχι με τη μία. Με αυτές τις τροποποιήσεις κατάφερε να πραγματοποιήσει με μια μόνο αντίδραση τα τελικό ποσοστό της οξείδωσης (C:O~2:1).

Σχεδόν 60 μετά τον Staudenmaier με την τροποποιημένη μέθοδο του Brodie, οι Hummers και Offeman³⁹ ανέπτυξαν μια εναλλακτική οξειδωτική μέθοδο με την αντίδραση του γραφίτη σε ένα μείγμα από υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) και πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4), επιτυγχάνοντας τα ίδια ποσοστά οξείδωσης.

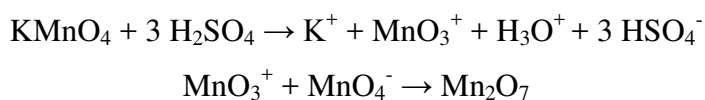
Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί και άλλες ελαφρώς τροποποιημένες μεθοδολογίες, ωστόσο οι τρεις παραπάνω παραμένουν οι βασικές για το σχηματισμό του GO. Έχει διαπιστωθεί διαφορά στα προϊόντα των αντιδράσεων, γεγονός που εξαρτάται από τα οξειδωτικά μέσα, τις συνθήκες της αντίδρασης αλλά και από την πρώτη ύλη του γραφίτη.

Λόγω έλλειψης κατανόησης των άμεσων μηχανισμών που εμπλέκονται σε αυτές τις διαδικασίες, θα ήταν χρήσιμο να εξεταστεί η αντιδραστικότητα αυτών των χημικών σε παραδείγματα που θα κατανοηθούν ευκολότερα. Οι προσεγγίσεις των Brodie και Staudenmaier θα εξεταστούν μαζί, καθώς και στις δύο γίνεται χρήση $KClO_3$ και νιτρικού οξέος.³⁵

Το νιτρικό οξύ είναι ένα οξειδωτικό μέσο και είναι γνωστό πως προσβάλλει ισχυρά τις αρωματικές ανθρακικές επιφάνειες, περιλαμβανομένων και των

νανοσωλήνων άνθρακα. Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξύλια, λακτόνες και κετόνες. Οξειδώσεις από HNO₃ οδηγεί στην απελευθέρωση αέριου NO₂ και/ή N₂O₄. Το χλωρικό κάλιο είναι και αυτό ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο το οποίο χρησιμοποιείται σε εκρηκτικές ύλες. Το KClO₃ είναι μια in situ πηγή διοξυγόνων, τα οποία δρουν ως αντιδρώντα στοιχεία.

Στην μέθοδο Hummers χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός υπερμαγγανικού καλίου και θειικού οξέος. Αν και το υπερμαγγανικό είναι ένα κοινώς χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό μέσο, στην πραγματικότητα το αντιδρών στοιχείο είναι το επτοξείδιο του μαγγανίου, ένα σκούρο κόκκινο έλαιο, το οποίο είναι προϊόν της αντίδρασης του υπερμαγγανικού καλίου και του θειικού οξέος όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Το διμεταλλικό επτοξείδιο είναι πολύ πιο δραστικό από το μονομεταλλικό τετροξείδιο ομόλογο του και είναι γνωστό πως εκρήγνυται κατά τη θέρμανση του σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 55 °C ή όταν έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις.

Η πιο κοινή πηγή γραφίτη, η οποία χρησιμοποιείται σε χημικές αντιδράσεις, συμπεριλαμβανομένης και της οξείδωσης του, είναι ο γραφίτης σε μορφή νιφάδων (flakes). Αυτός ο τύπος γραφίτη, είναι ένα φυσικό ορυκτό και καθαρίζεται με σκοπό την απομάκρυνση ετεροατομικών μολύνσεων. Συνεπώς, περιέχει έναν ικανό αριθμό εντοπισμένων ατελειών στην π-δομή του, όπου λειτουργούν ως σημεία εκκίνησης της οξείδωσης.³⁵

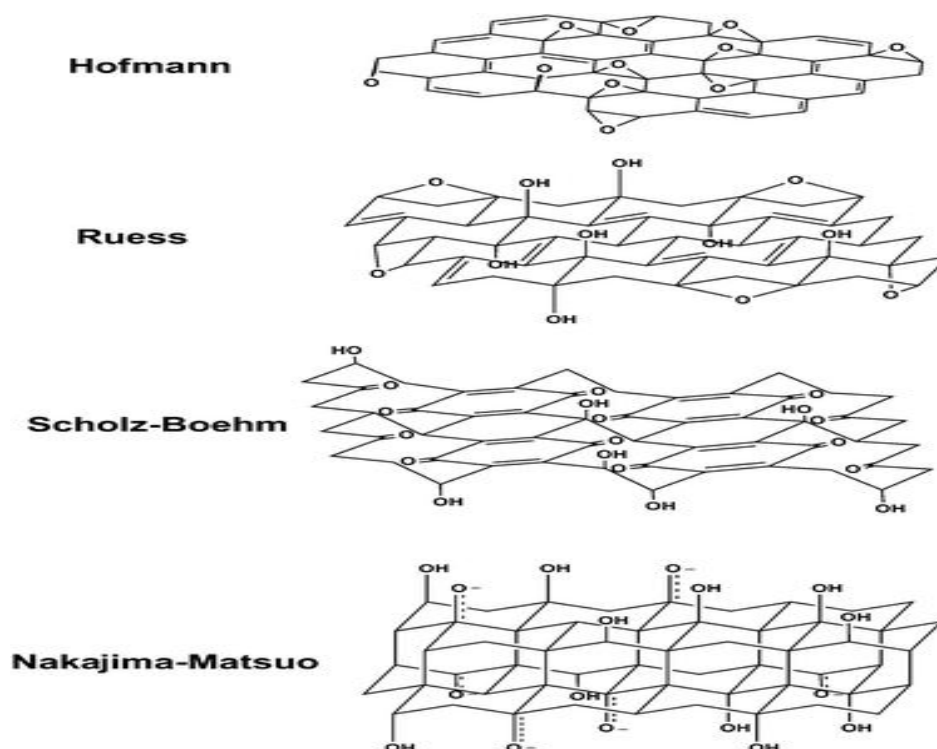
2.7 Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου

Πέρα από τους οξειδωτικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά το σχηματισμό του GO, οι οποίοι δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως, ακόμη ένα σημείο που αποτελεί αντικείμενο συζήτησης είναι η ακριβής χημική του δομή. Μέχρι και σήμερα δεν έχει εξακριβωθεί ακριβώς η δομή του, ενώ έχουν προταθεί αρκετά μοντέλα που προσπαθούν να την περιγράψουν.

Η κύρια αιτία, που αποτρέπει την ύπαρξη ενός συγκεκριμένου δομικού μοντέλου, είναι η πολυπλοκότητα του ίδιου του υλικού, καθώς ακόμη και μεταξύ

δειγμάτων παρουσιάζει διαφορές εξαιτίας της μερικώς άμορφης δομής του, τύπου berthollide (μη στοιχειομετρική ατομική σύσταση). Σαφώς, συμβάλλει και η έλλειψη αναλυτικών τεχνικών για το χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών. Παρά τα εμπόδια αυτά, έχουν γίνει σημαντικές μελέτες, με μεγάλο ποσοστό επιτυχίας, για την ανάλυση της δομής του.

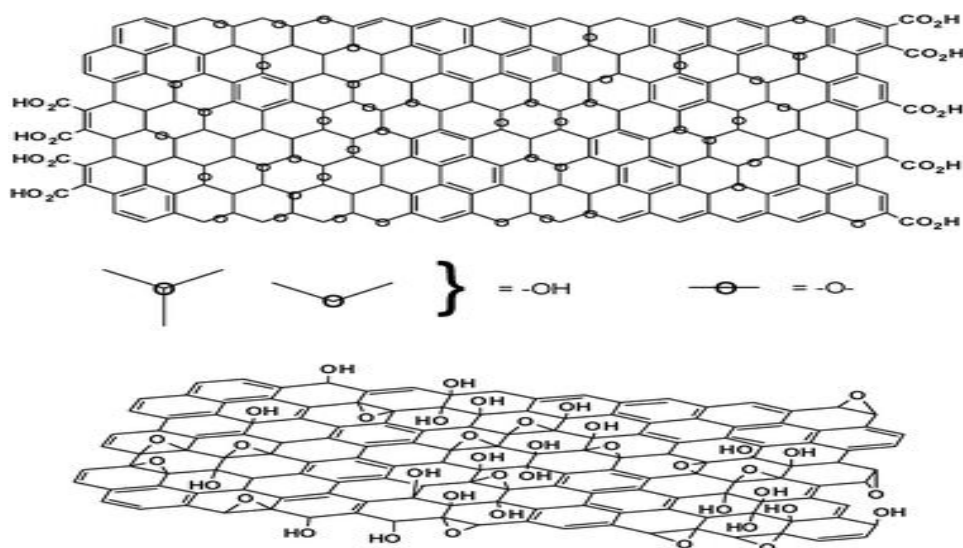
Τα περισσότερα μοντέλα που έχουν προταθεί αποτελούνται από διακριτές επαναλαμβανόμενες μονάδες, οι οποίες απαρτίζουν επαναλαμβανόμενα πλέγματα. Η προτεινόμενη δομή των Hofmann και Holst⁴⁰, αποτελείται από επόξυ ομάδες διασκορπισμένες κατά πλάτος σε όλα τα βασικά επίπεδα του γραφίτη, με μοριακή φόρμουλα C₂O (Σχήμα 2.3). Ο Ruess⁴¹ πρότεινε μια παραλλαγή αυτού του μοντέλου το 1946, ενσωματώνοντας στα βασικά επίπεδα και υδροξυλομάδες, ούτως ώστε να δικαιολογήσει την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του GO (Σχήμα 2.3). Επιπλέον, στο μοντέλο του ο Ruess μετέτρεψε τον sp² υβριδισμό των επιπέδων σε sp³ υβριδισμό. Το 1969, οι Scholz και Boehm⁴² πρότειναν ένα μοντέλο από το οποίο είχαν αφαιρεθεί εντελώς οι επόξυ- και αιθέρο- ομάδες (Σχήμα 2.3). Ένα ακόμη αξιοσημείωτο μοντέλο προτάθηκε από τους Nakajima και Matsuo⁴³, το οποίο βασίστηκε στην ύπαρξη ενός πλαισίου πλέγματος, παρόμοιο με αυτό των πολυδικαρβονικών μονοφθοριούχων (C₂F)_n (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση των προτεινόμενων μοντέλων της δομής του GO.

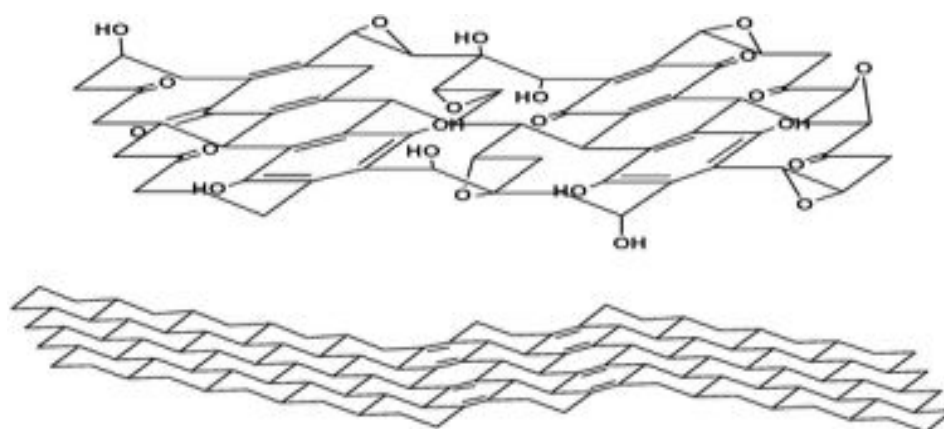
Ωστόσο, τα πιο προσφάτως προτεινόμενα μοντέλα έχουν απορρίψει την ύπαρξη πλέγματος και επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων και έχουν επικεντρωθεί σε μια μη στοιχειομετρική, άμορφη εναλλακτική λύση. Το πιο γνωστό από τα μοντέλα αυτής της νέας θεωρίας είναι αυτό των Lerf και Klinowski.⁴⁴ Στις μελέτες που διεξήγαγαν χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) για το χαρακτηρισμό του υλικού. Αυτή ήταν η πρώτη φορά έρευνας προς αυτήν την κατεύθυνση, καθώς τα προηγούμενα μοντέλα βασίζονταν στη χημική σύνθεση, στη δραστηκότητα και στην περίθλαση ακτίνων X. Με τη μέθοδο CP / MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) εμφανίστηκαν τρεις συντονισμοί στα 60, 70 και 130 ppm στο φάσμα ¹³C NMR του GO. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο Merroux απέδειξαν πως όλοι οι άνθρακες στο GO είναι τεταρτοταγείς, η κορυφή στα 60 ppm αποδόθηκε στην ύπαρξη τριτοταγών αλκοολών, στα 70 ppm σε επόξυ (1,2-αιθέρο)-ομάδες και η κορυφή των 130 ppm σε πλήθος αλκενίων. Επίσης διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των λειτουργικών αλκοολικών και επόξυ- ομάδων, οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στην διάταξη της δομής του GO.

Γενικότερα, τα αποτελέσματα της μελέτης των Lerf και Klinowski, συμφωνούν με το γενικό πλαίσιο των παλαιότερων μοντέλο όσον αφορά την ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων. Ωστόσο, το βασικό ερώτημα για την κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων στη δομή του GO παραμένει αναπάντητη. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με μαλεϊκό ανυδρίτη και οξείδιο του δευτερίου και χαρακτηρισμό των αποτελεσμάτων με NMR. Με αυτόν τον τρόπο αποδείχτηκε η ύπαρξη εμφωλιασμένων μορίων νερού, τα οποία σχηματίζουν πολύ ισχυρούς δεσμούς με το GO και οι κυρίαρχες ομάδες είναι οι τριτοταγείς αλκοόλες και οι αιθέρες. Από νέες μελέτες του Lerf, που βασίζονται σε αντιδράσεις με δραστικά είδη, προέκυψε πως οι διπλοί δεσμοί άνθρακα είναι είτε συζευγμένοι είτε αρωματικοί. Σε κάθε άλλη περίπτωση δεν θα ήταν δυνατόν να αντέξουν τις ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες της μεθόδου Hummers. Επίσης διαπιστώθηκε και η παρουσία καρβονυλικών ομάδων περιμετρικά των γραφιτικών επιπέδων (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Προτεινόμενο μοντέλο από τους Lerf και Klinowski.

Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί, τα οποία βασίζονται σε αυτό των Lerf και Klinowski με διάφορες τροποποιήσεις. Αξιόλογο αναφοράς είναι το μοντέλο που προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα του Dekany⁴⁵, όπου συνδυάζει τα μοντέλα των Ruess και Scholz-Boehm αναβαθμίζοντάς τα. Σύμφωνα με αυτό (Σχήμα 2.5), γίνεται λόγος για την ύπαρξη δυο διαφορετικών περιοχών: η μια αποτελείται από trans-συνδεδεμένα κυκλοεξυλο-είδη τα οποία είναι διασπαρμένα σε τριτοταγείς αλκοόλες και 1,3- αιθέρες, ενώ η δεύτερη αποτελείται από ένα συζευγμένο δίκτυο κετόνων και κινουειδών δομών. Σε αυτό το μοντέλο, στη δομή του GO δεν υφίσταται η ύπαρξη καρβοξυλίων, ενώ περαιτέρω οξείδωση καταστρέφει τα αλκένια των κινουειδών δομών μετασχηματίζοντάς τα σε 1,2-αιθέρες ή αρωματικές δομές, ικανές να αντέξουν τις ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες των μεθόδων παραγωγής.

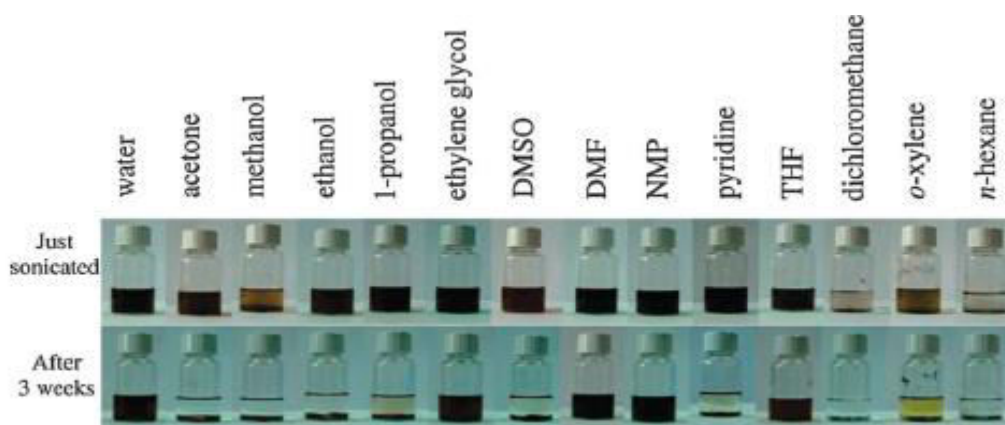


Σχήμα 2.5: Μοντέλο δομής GO, όπως προτάθηκε από τους Dekany et al.

Θα πρέπει, τέλος, να τονιστεί πως οι διακυμάνσεις στο βαθμό οξείδωσης, οι οποίες μπορούν να προκληθούν από διαφορές στα αρχικά υλικά (κυρίως η πηγή του γραφίτη) ή στο πρωτόκολλο κατά το οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση, προκαλούν μεταβολές στην τελική δομή και στις ιδιότητες του GO⁴⁶. Για αυτό το λόγο, ο όρος «οξειδίο του γραφενίου» είναι ρευστός και αντικείμενο παρερμηνείας. Παρότι έχει προβλεφθεί πως η μερική οξείδωση ευνοείται θερμοδυναμικά σε σχέση με την ολική, η ακριβής ταυτοποίηση και κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων του οξυγόνου εξαρτάται κυρίως από την έκταση της κάλυψης. Αυτό απεικονίζεται με τη θεωρητική πρόβλεψη πως ο λόγος των εποξειδίων προς τις αλκοόλες αυξάνει με την αύξηση της οξείδωσης.⁴⁶

2.8 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το GO παρουσιάζει παρόμοια στρωματική δομή με αυτήν του γραφίτη, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλό λόγο αναλογίας διαστάσεων. Ωστόσο, η ύπαρξη των χαρακτηριστικών ομάδων στο γραφενικό του επίπεδο το καθιστούν υδροφιλικό και ικανό να σχηματίζει κολλοειδή διαλύματα με διάφορους οργανικούς πολικούς διαλύτες. Η διασπορά του σε διαλύματα εξαρτάται από το είδος του διαλύτη αλλά και από το βαθμό της επιφανειακής τροποποίησης του που πραγματοποιείται στο στάδιο της οξείδωσης.³⁵ Έχει παρατηρηθεί πως όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η διασπορά. Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 2.5) παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση του GO στο νερό αλλά και σε άλλους διαλύτες.



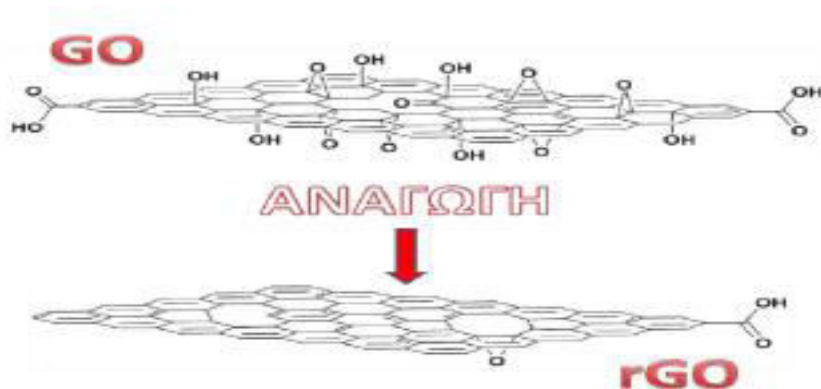
Εικόνα 2.5: Αλληλεπίδραση του GO στο νερό και σε διάφορους διαλύτες.

Η αγωγιμότητα του GO και κατά συνέπεια οι ηλεκτρικές του ιδιότητες, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική του δομή. Οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν κατά μήκος του γραφιτικού πλέγματος σπάνε τη συζευγμένη δομή με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης και της κινητικότητας των φορέων. Έτσι, τα φύλλα GO που συντίθενται συμπεριφέρονται ως μονωτές, παρουσιάζοντας μια αντίσταση ανά φύλλο της τάξης των $10^{12} \Omega/\text{sq}$.

Γίνεται αντιληπτό, πως η ύπαρξη των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων με τους άνθρακες των γραφιτικών επιπέδων, διαταράσσει την sp^2 δομή του δικτύου και έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του GO σε σύγκριση με το γραφένιο.

2.9 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου

Κατά τη διαδικασία της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου, οι λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο αποχωρούν σε μεγάλο βαθμό, σχηματίζοντας το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced graphene oxide, rGO) (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Αναπαράσταση φύλλου οξειδίου του γραφενίου (GO) πριν και μετά την αναγωγή του (rGO).

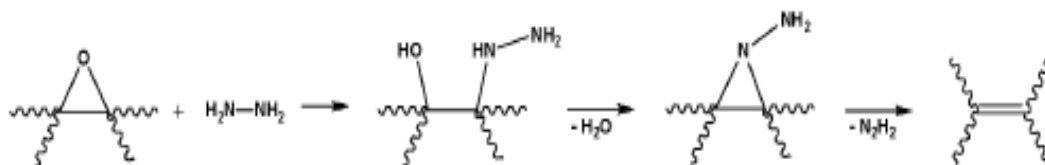
Η αναγωγή πραγματοποιείται μέσω χημικών και θερμικών μεθόδων. Όλες οι μέθοδοι οδηγούν σε προϊόντα που μοιάζουν με το καθαρό γραφένιο (pristine graphene) σε μεγάλο ποσοστό, κυρίως ως προς τις ιδιότητες και τη μορφολογική επιφάνεια. Τα κριτήρια που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της αναγωγής είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο λόγος ατόμων C/O και τα οπτικά χαρακτηριστικά. Όσον αφορά τα οπτικά χαρακτηριστικά το rGO θα πρέπει να έχει μια μεταλλική

στιλπνότητα συγκριτικά με το πρόδρομο GO, αποκτώντας έτσι ένα καφέ χρώμα και μια σχετική ημιδιαφάνεια. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι αυξημένη καθώς με την αναγωγή αποκαθίσταται η ηλεκτρονιακή δομή. Ενώ ο λόγος ατόμων C/O θα πρέπει να είναι αυξημένος (12:1) σε αντίθεση με του GO (2:1-4:1).

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων με τις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του GO, στην συνέχεια παρουσιάζονται οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενες.

2.9.1 Χημικές Μέθοδοι

Η αναγωγή του GO με τη μέθοδο της *χημικής αναγωγής* πραγματοποιείται με χρήση χημικών αντιδραστηρίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντας αλλά και με την επιβολή ήπιας θέρμανσης.³⁵ Είναι μια απλή και εύκολα εφαρμόσιμη μέθοδος, ικανή να δώσει μεγάλη ποσότητα γραφενίου. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της χημικής αναγωγής είναι πως η χημική απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων είναι μια επιλεκτική διαδικασία και εξαρτάται από τη φύση του αντιδραστηρίου. Το πιο κοινό αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται στη μέθοδο της χημικής αναγωγής είναι η υδραζίνη ή κάποιο παράγωγο της (ένυδρη υδραζίνη, διμεθυλοϋδραζίνη).⁴⁷



Σχήμα 2.7: Αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη.

Το κυριότερο μειονέκτημα των χημικών μεθόδων είναι η ένταξη ετεροατομικών ακαθαρσιών στο πλέγμα. Υπάρχουν πολλά αντιδραστήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί πέρα από την υδραζίνη. Έχει χρησιμοποιηθεί άζωτο, το οποίο ενώ απομακρύνει αποτελεσματικά το οξυγόνο, παραμένει ομοιοπολικά συνδεδεμένο στην επιφάνεια του GO, επηρεάζοντας έτσι την ηλεκτρονιακή δομή του γραφενίου. Ακόμη έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υδρίδια, όπως του νατρίου ή του λιθίου αλουμινίου (LAH), τα οποία όμως αντιδρούν με το νερό, το οποίο είναι ο κύριος διαλύτης για την απολέπιση και τη διασπορά του GO.

Η *ηλεκτροχημική αναγωγή* είναι ακόμη μια χημική μέθοδος πολλά υποσχόμενη όσον αφορά την αναγωγή του GO.⁴⁸ Πραγματοποιείται σε φύλλα ή

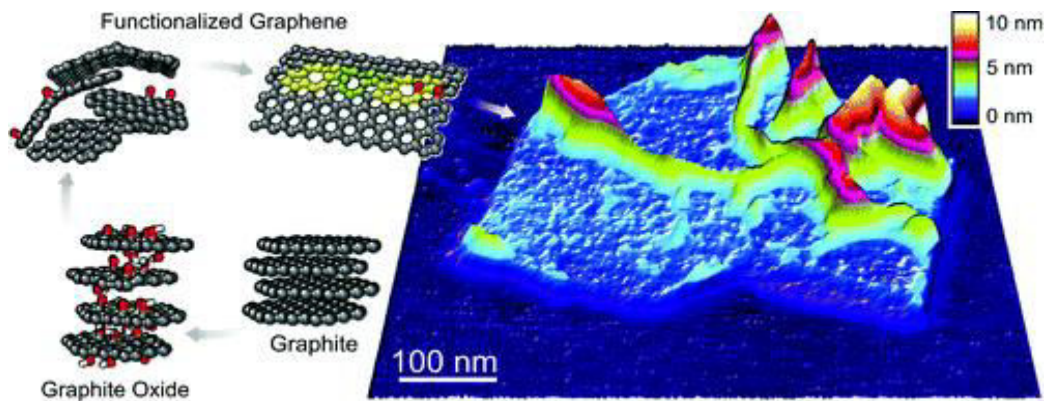
λεπτά φιλμ GO με χρήση ενός κοινού ηλεκτρολυτικού κελιού με υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου. Η αρχή της μεθόδου έγκειται στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στο GO και στα ηλεκτρόδια. Έτσι, ως πλεονεκτήματα παρουσιάζει τη μη χρήση επικίνδυνων αναγωγικών αντιδραστηρίων, όπως η υδραζίνη, και η εξάλειψη τυχόν παραπροϊόντων. Ωστόσο, είναι δύσκολη η εφαρμογή της σε ευρεία παρασκευαστική κλίμακα.

Ένας άλλος τρόπος χημικής αναγωγής είναι μέσω μιας *διαλυτοθερμικής κατεργασίας* (solvothermal). Αυτή πραγματοποιείται μέσα σε σφραγισμένο δοχείο αυτοκλείστου με ταυτόχρονη θέρμανση. Λόγω της συνεχόμενης επιβολής θέρμανσης, αυξάνεται η πίεση με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του διαλύτη να υπερβαίνει τη θερμοκρασία του σημείου βρασμού του. Από την άλλη, υπάρχει και η *υδροθερμική κατεργασία* (hydrothermal), η οποία αποτελεί μια πιο πράσινη προσέγγιση καθώς τον αναγωγικό παράγοντα αποτελεί το υπερθερμασμένο νερό.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί και η *φωτοχημική μέθοδος* αναγωγής, όπου η αντίδραση πραγματοποιείται με τη χρήση φωτοκαταλυτών, όπως το TiO_2 και την επιβολή UV ακτινοβολίας.⁴⁹

2.9.2 Θερμικές Μέθοδοι

Η *θερμική αναγωγή* αποτελεί μία αποδοτική και οικονομική μέθοδο για την παραγωγή γραφενίου με υψηλή ειδική επιφάνεια^{50,51}. Θερμαίνοντας το οξείδιο του γραφενίου στους 1050 °C απελευθερώνεται αέριο CO_2 , το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης. Έχει υπολογιστεί ότι η πίεση αυξάνει κατά 40 MPa όταν η θερμοκρασία είναι 300 °C και στους 1000 °C η πίεση φτάνει τα 130 MPa. Δεδομένου ότι η αύξηση της πίεσης κατά μόνο 2,5 MPa είναι ικανή για να διαχωριστούν δύο φύλλα οξειδίου του γραφενίου αντιλαμβάνεται κανείς ότι το υλικό υπόκειται σε πλήρη αποφυλλοποίηση. Η ταχεία θέρμανση, εκτός από την πλήρη αποφλοίωση του GO, ανάγει τα ενεργοποιημένα φύλλα γραφενίου, αποσυνθέτοντας τις οξυγονούχες ομάδες. Το προϊόν που παραλαμβάνεται είναι μικρού μεγέθους με πτυχώσεις (Εικόνα 2.6).



Εικόνα 2.6: Απεικόνιση προϊόντος θερμικής αναγωγής μέσω AFM.

Θερμική αναγωγή έχει πραγματοποιηθεί και με τη χρήση *μικροκυματικής ακτινοβολίας*, όπου έχουμε γρήγορη και ομοιόμορφη θέρμανση σε όλο το δείγμα καθώς και με την επιβολή *φωτοακτινοβολίας*, με σημαντικό πλεονέκτημα πως η φωτεινή ενέργεια ακόμα και μιας λάμπας xenon από κοντινή απόσταση είναι ικανή να προκαλέσει υψηλού βαθμού αναγωγή.

2.10 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου

Η ενεργοποίηση του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιείται με την προσθήκη διαφόρων ομάδων στα φύλλα του οξειδίου, οι οποίες προσκολλούνται με ομοιοπολικό ή με μη ομοιοπολικό δεσμό. Ουσιαστικά, αυτή η διεργασία είναι η ανάστροφη της αναγωγής του GO. Το προϊόν το οποίο λαμβάνεται ύστερα από την ενεργοποίηση του GO ονομάζεται χημικά τροποποιημένο γραφένιο (Chemically Modified Graphene, CMG). Με αυτήν την τροποποίηση, αφού πλέον οι χαρακτηριστικές ομάδες μπορούν να αποκτήσουν επιπλέον λειτουργικότητα, τα τελικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών, όπως υπερπυκνωτές, νανοϋβριδικά υλικά, πλατφόρμες μεταφοράς φαρμάκων κ.α.

Όπως αναφέρθηκε η συγκεκριμένη τροποποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους: *με ομοιοπολική τροποποίηση*³⁵ και *με μη ομοιοπολική τροποποίηση*⁵². Η ομοιοπολική τροποποίηση αφορά τις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των φύλλων του GO, δηλαδή των επόξυ-, υδροξυλ- και καρβοξυλικές ομάδες. Μπορεί να επιτευχθεί με διαφορετικούς τρόπους, εξαιτίας της επιλεκτικότητας των μορίων να προσκολλούν σε μια ή περισσότερες λειτουργικές ομάδες του GO. Αντίθετα, η μη ομοιοπολική τροποποίηση βασίζεται σε δημιουργία δεσμών van der Waals ή σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων των

φύλλων του GO και πολυαρωματικών μορίων. Τέτοιου είδους δεσμοί δημιουργούνται ανάμεσα σε βιομόρια ή αρωματικά πολυκυκλικά παράγωγα και στα φύλλα του GO μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Τα υλικά αυτά συχνά βρίσκουν βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές.

Η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου με οργανικά ή ανόργανα μόρια επιδρά στις μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου καθώς λειτουργεί σαν δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων με τα μόρια που εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο. Κατά την τροποποίηση αυξάνονται οι ατέλειες στο πλέγμα και πολλά από τα sp^2 άτομα άνθρακα μετατρέπονται σε sp^3 . Ο έλεγχος αυτός επιδρά στις ηλεκτρικές ιδιότητες καθιστώντας το πολλά υποσχόμενο υλικό στο χώρο της νανοηλεκτρονικής (τρανζίστορ, αισθητήρες).⁵³ Μία από τις πιο ελπιδοφόρες εφαρμογές του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου είναι η κατασκευή αισθητήρων για τη διάγνωση ασθενειών.⁵⁴ Ακόμη, έρευνες έχουν δείξει ότι η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου μειώνει την τοξικότητα του γραφενίου το οποίο βρίσκει βιο-ιατρικές εφαρμογές.⁵⁵

2.11 Εφαρμογές του Οξειδίου του Γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμα. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί προς γραφένιο. Παρόλο, που στο πλέγμα του υπάρχουν αρκετές ατέλειες (σε σχέση με το γραφένιο που προκύπτει από την μηχανική αποφλοΐωση) με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του, η απόδοση του δίνει τη δυνατότητα για την παρασκευή νέων υβριδικών υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες.

Επίσης, το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να εναποτεθεί υπό τη μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα οποιοδήποτε υπόστρωμα και στη συνέχεια να μετατραπεί σε γραφένιο. Με τον τρόπο αυτό, έχουμε τη δυνατότητα να παράγουμε διαφανή αγώγιμα υμένια. Ευρύ είναι το φάσμα των εφαρμογών των νανοϋβριδικών υλικών που παρασκευάζονται με πολυμερική μήτρα και οξείδιο του γραφενίου ως ενισχυτικό. Νανοϋβριδικά υλικά από πολυμερή όπως πολύ(βινυλική αλκοόλη), πολύ(αιθυλενοξείδιο), πολύ(στυρένιο), πολύ(ουρεθάνη) και πολύ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) έχουν ήδη μελετηθεί με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής διαλυμάτων, (*in situ* πολυμερισμό) και έχουν βελτιώσει σε σημαντικό βαθμό το

μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό. Τέλος, το οξείδιο του γραφενίου έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων και έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νέων αντικαρκινικών φαρμάκων.^{35,56,57}

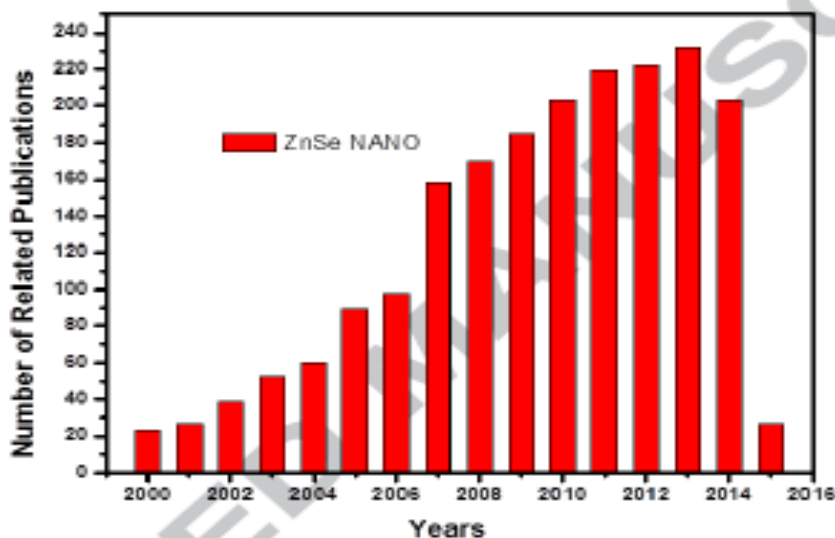
Κεφάλαιο 3: Χαλκογενίδια και Σεληνίδιο του Ψευδαργύρου (ZnSe)

Είναι κοινώς αποδεκτό τα τρία βαρύτερα στοιχεία της 16^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα (ομάδα του θείου) να αναφέρονται ως χαλκογόνα (Chalcogen) στοιχεία.⁵⁸ Τα χαλκογόνα στοιχεία είναι το σελήνιο (Se), το τελλούριο (Te) και το θείο (S). Ο όρος χαλκογόνο προτάθηκε από τον Γερμανό Werner Fischer όταν εργαζόταν στην ερευνητική ομάδα του Wilhelm Biltz στο Πανεπιστήνιο του Ανόβερο, το 1930 και αναγνωρίστηκε διεθνώς από τη Διεθνή Ένωση Χημείας (σήμερα IUPAC) το 1938.

Χαλκογενίδια (Chalcogenides) ονομάζονται οι ενώσεις των χαλκογόνων στοιχείων με μέταλλα ή ημιμέταλλα. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από οξειδία, σουλφίδια, σεληνίδια μέχρι πολύπλοκες ενώσεις ή συστήματα στερεών διαλυμάτων, τα οποία μπορούν να περιέχουν διαφορετικά μεταλλικά ή χαλκογενή στοιχεία σε διάφορες καταστάσεις οξειδωσης και ποικίλες αναλογίες.

Λόγω των ιδιοτήτων τους, τα υλικά αυτά αξιοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών στην οπτική, στην ηλεκτρονική, σε κυψέλες καυσίμου, ως ανιχνευτές ιόντων, στη μετατροπή ηλιακής ενέργειας (φωτοβολταϊκές διατάξεις) κ.α. Το σεληνίδιο του ψευδαργύρου είναι από τους πιο σημαντικούς ημιαγωγούς τύπου II-VI και τα τελευταία χρόνια έχουν βρεθεί στο επίκεντρο μελέτης όσον αφορά τις νανοδομές του για την κατασκευή νανο-ηλεκτρικών και νανο-οπτικοηλεκτρονικών συσκευών. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η τεράστια αύξηση του αριθμού δημοσιευμένων ερευνών με αναφορά στις νανοδομές ZnSe τα τελευταία χρόνια. Η

στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε από τους Zhang et al.⁵⁹, με χρήση βάση δεδομένων ISI και με δεδομένα αναζήτησης: Θέμα: ZnSe ή zinc selenide και Τίτλος: nano*.



Σχήμα 3.1: Στατιστική δημοσιευμένων ερευνών με αναφορά στις νανοδομές ZnSe.⁵⁹

3.1 Το σελήνιο και ο ψευδάργυρος

Το σελήνιο (Selenium, Se) έχει ατομικό αριθμό 34 και ανήκει στην 16^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα.⁶⁰ Ανακαλύφθηκε το 1817 από τους J. J. Berzelius και J. G. Gahn και η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη σελήνη. Και αυτό, εξαιτίας της χημικής του ομοιότητας με το τελλούριο (tellur στα λατινικά σημαίνει γη).

Το σελήνιο υπάρχει σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, εκ των οποίων τρεις είναι οι πιο χαρακτηριστικές: (i) άμορφο, (ii) κρυσταλλικό με τριγωνική γεωμετρία (*t*-Se, το οποίο αποτελείται από ελικοειδείς αλυσίδες) και (iii) μονοκλινές (*m*-Se, το οποίο αποτελείται από κλειστούς δακτυλίους Se₈). Ωστόσο, η σταθερότερη μορφή σε θερμοκρασία δωματίου είναι το κρυσταλλικό σελήνιο (*t*-Se), με αποτέλεσμα το μονοκλινές *m*-Se να μετατρέπεται σε κρυσταλλικό *t*-Se σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 110 °C. Το άμορφο σελήνιο έχει δύο μορφές ανάλογα με τη θερμοκρασία που βρίσκεται: σε θερμοκρασίες κάτω από 31 °C σχηματίζει μία σκληρή και εύθραυστη υαλώδη φάση με χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα, ενώ μεταξύ 31–230 °C σχηματίζει μία υαλώδη φάση μαύρου χρώματος. Παρ' όλα αυτά, σε θερμοκρασίες μεταξύ 70–

120 °C μετατρέπεται αυθόρμητα στο κρυσταλλικό *t*-Se. Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζει, όπως είναι το σχετικά χαμηλό σημείο ζέσεως (~217 °C), η υψηλή φωτοαγωγιμότητα (για το *t*-Se $\sim 8 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) και η υψηλή δραστηριότητά του με διάφορες χημικές ουσίες, το καθιστούν χρήσιμο στην τεχνολογία της ξηρογραφίας και των ανορθωτών. Τέλος, είναι ένας εξωγενής ημιαγωγός τύπου – p, με έμμεσο ενεργειακό διάκενο περίπου ίσο με ~1.6 eV.

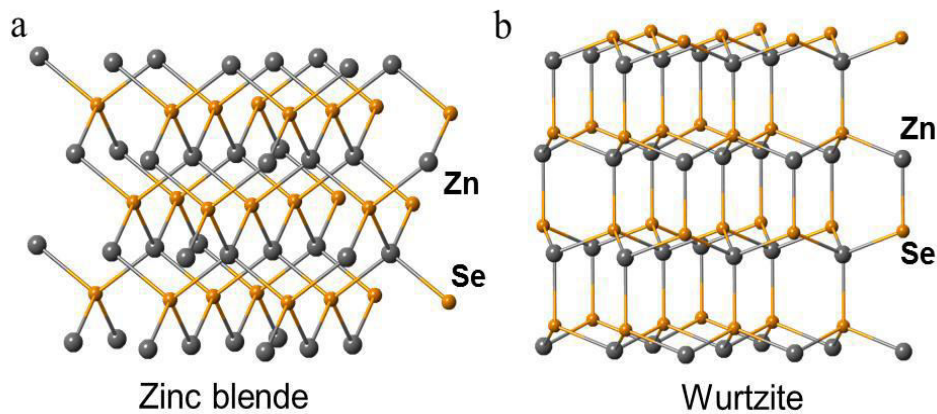
Ο ψευδάργυρος⁶¹, γνωστός και ως τσίγκος, είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38 g/mol. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 419,58 °C και η θερμοκρασία βρασμού 907 °C. Είναι ένα γαλαζωπό – άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Ο ψευδάργυρος είναι λιγότερο πυκνός από τον σίδηρο και η κρυσταλλική του δομή είναι εξαγωνική.

Η πιο διαδεδομένη του εφαρμογή είναι ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας σε επικαλύψεις σιδήρου ή χάλυβα. Επίσης, χρησιμοποιείται ως ανοδικό υλικό σε μπαταρίες καθώς παρουσιάζει σταθερό ηλεκτροδιακό δυναμικό (-0,76 V).

3.2 Σεληνίδιο του ψευδαργύρου (ZnSe)

Το σεληνίδιο του ψευδαργύρου είναι ένα ελαφρώς κίτρινο στερεό που περιέχει ψευδάργυρο και σελήνιο.⁶³ Βρίσκεται μέσα σε ορυκτά και απαντάται πολύ σπάνια στη φύση. Εντοπίστηκε από τον Γερμανό γεωλόγο Hans Stille, ο οποίος μελετούσε το ορυκτό λειμονίτη, και έτσι πήρε την ονομασία "stilleite". Είναι ένας πολύ καλός ημιαγωγός με ενεργειακό διάκενο ~2,70 eV στους 25 °C. Λόγω αυτής της ιδιότητας έχει επικεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και παρουσιάζει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών.⁶²

Ως χαρακτηριστικός δυαδικός ημιαγωγός, το ZnSe παρουσιάζει δυο διαφορετικές κρυσταλλικές δομές (Σχήμα 3.2).⁶³ Συνήθως παρουσιάζει κυβική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας, η οποία συνάδει με αυτήν του σφαλερίτη (Zinc-Blende, ZB), όμως έχει παρατηρηθεί και με εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας, παρόμοια με αυτήν του βουρτσίτη (Wurtzite, W).



Σχήμα 3.2: Οι διαφορετικές κρυσταλλικές δομές του ZnSe (a) Κυβική δομή τύπου σφαλερίτη (Zinc blende) και (b) Εξαγωνική δομή τύπου βουρτσίτη (Wurtzite).

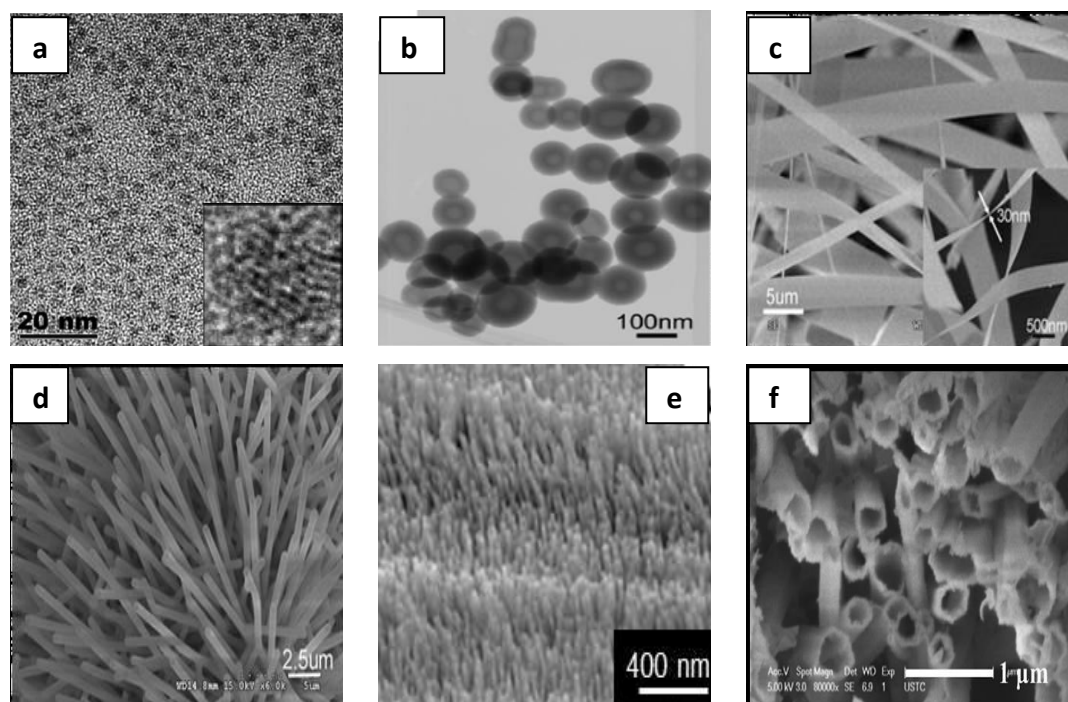
Τα ιόντα του σεληνίου και του ψευδαργύρου είναι τετραεδρικά συντεταγμένα στον χώρο του πλέγματος, ενώ οι οκταεδρικές θέσεις παραμένουν κενές. Η διαφορά του έγκειται στη συμμετρία παράταξης των τετραέδρων ανιόντων-κατιόντων. Στη μία περίπτωση έχουμε διαδοχή ABCA... των ανιοντικών στρωμάτων, η οποία δίνει την κυβική δομή, ενώ στην άλλη η διαδοχή των ανιοντικών στρωμάτων είναι ABABA. Οι παράμετροι πλέγματος στην κυβική δομή του ZnSe είναι $a=b=c= 5,68 \text{ \AA}$ ενώ στην εξαγωνική δομή είναι $a=b= 3,98 \text{ \AA}$ και $c = 6,53 \text{ \AA}$.

Για το ZnSe, η μικρή αυτή διαφορά στη διεύθετηση των ατόμων στις δυο διαφορετικές κρυσταλλικές του δομές, οδηγούν σε τεράστιες αλλαγές στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η ερευνητική ομάδα του Acharya, ανέφερε πως ο μετασχηματισμός της κρυσταλλογραφικής φάσης, από κυβική σε εξαγωνική σε νανοράβδους ZnSe, συνοδεύεται από απότομη μεταβολή της πόλωσης και κατά συνέπεια των οπτικών ιδιοτήτων τους.

Το σεληνίδιο του ψευδαργύρου έχει ατομικό αριθμό 144,35 g/mol, πυκνότητα ίση με $5,27 \text{ g/cm}^3$ και σημείο τήξης στους $1525 \text{ }^\circ\text{C}$. Έχει μετρηθεί το μέτρο Young του ZnSe είναι 67,2 GPa, και η διηλεκτρική του διαπερατότητα κυμαίνεται στο 8,7.⁶²

Το σεληνίδιο του ψευδαργύρου μπορεί να παρασκευαστεί με ηλεκτροπόθεση, με υδροθερμικές μεθόδους, με θερμική εξάτμιση, με τη δημιουργία ενός spray και με διαλυτοθερμική κατεργασία. Τέλος, να σημειωθεί πως είναι αδιάλυτο στο νερό, όμως είναι ικανό να αντιδράσει με οξύ και να δώσει αέριο υδροσεληνίο το οποίο είναι τοξικό και εύφλεκτο.

Θα ήταν απαραίτητο να αναφέρουμε πως το ZnSe έχει παρασκευαστεί επιτυχώς με διάφορες νανοδομές τόσο μηδενικής διάστασης (0D), όσο και μιας διάστασης (1D), με διάφορες τεχνικές σύνθεσης, οι οποίες νανοδομές προσδίδουν στο ZnSe διαφορετικές ιδιότητες.⁵⁹ Πιο συγκεκριμένα, οι νανοδομές που έχουν αναφερθεί είναι: νανοκρύσταλλους (κβαντικές τελείες), νανοκρύσταλλους πυρήνα/κελύφους, νανοράβδους/νανοκαλώδια, νανολωρίδες, και νανοσωλήνες.



Εικόνα 3.1: Διάφορες νανοδομές του ZnSe (a) Κβαντικές τελείες, (b) Νανοκρύσταλλοι πυρήνα/κελύφους, (c) Νανοράβδοι, (d) Νανοκαλώδια, (e) Νανολωρίδες και (f) Νανοσωλήνες

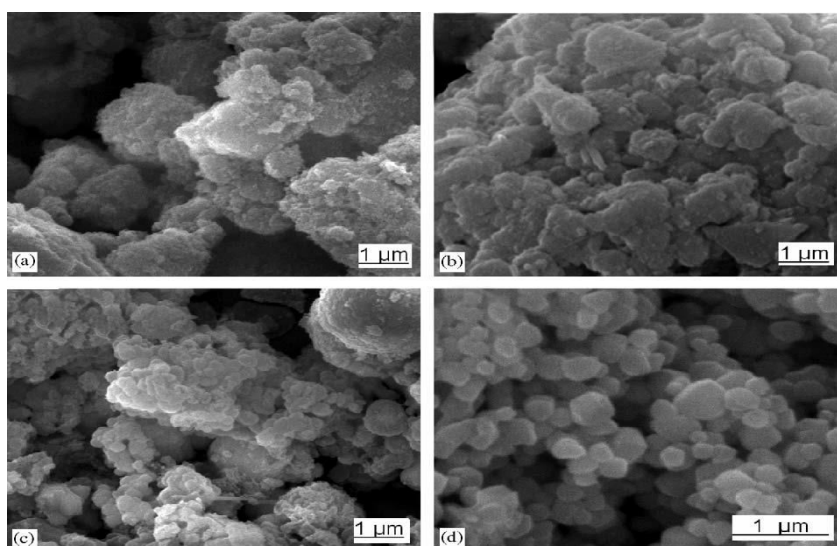
3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων ZnSe

Με την αύξηση του επιστημονικού ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια για τα νανοσωματίδια του σεληνιδίου του ψευδαργύρου έχουν παρουσιαστεί αρκετές μελέτες που παρουσιάζουν πληθώρα τεχνικών με τις οποίες μπορούν να παρασκευαστούν. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές προήλθαν από αυτές που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών καδμιούχων χαλκογενιδίων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνικές με τις οποίες πραγματοποιείται η σύνθεση νανοσωματιδίων ZnSe.

3.3.1 Υδροθερμική/ Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος είναι η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παρασκευή νανοσωματιδίων ZnSe. Ως υδροθερμική σύνθεση θεωρούνται οι ετερογενείς και ομογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στο νερό, σε κλειστό σύστημα (autoclave), όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 100°C και η πίεση πάνω από 1 bar⁶⁴. Στην περίπτωση που αντί για νερό χρησιμοποιηθεί κάποιος οργανικός διαλύτης η μέθοδος αναφέρεται ως σολβοθερμική ή διαλυτοθερμική. Τα ανόργανα νανοσωματίδια σχηματίζονται μέσα στο διάλυμα και τα τελικά τους χαρακτηριστικά εξαρτώνται από τα συστατικά που περιέχονται στο κλειστό σύστημα.

Ο Ren κατάφερε επιτυχώς να συνθέσει νανοσωματίδια ZnSe, χρησιμοποιώντας ZnCl₂ και Na₂SeO₃ ως πρόδρομες μεταλλικές ουσίες, σε διάλυμα που αποτελούνταν από υδραζίνη και υδροξείδιο του νατρίου, παρουσίας ολεανικού οξέος ως επιφανειοδραστική ουσία.⁶⁵ Οι Gong et al., ανέφεραν την σύνθεση ZnSe, χρησιμοποιώντας σκόνης Zn και Se, ως πηγή των υλικών, σε υδατικό διάλυμα NaOH.⁶⁶ Μετά την ανάμειξη, τοποθετήθηκαν σε αυτόκλειστο για 24 ώρες σε θερμοκρασίες μεταξύ 125-200 °C. Η περαιτέρω μελέτη του υλικού έδειξε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται και η σταδιακή αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων, και κατά συνέπεια και η κρυσταλλικότητα του υλικού (Εικόνα 3.2).

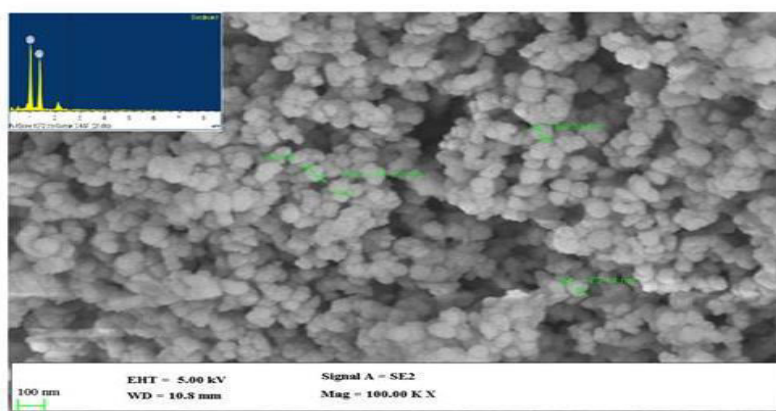


Σχήμα 3.2: Νανοσωματίδια ZnSe σε διαφορετικές θερμοκρασίες (a)125°C, (b) 150°C, (c) 175°C (d) 200°C.

3.3.2 Καταβύθιση

Η εφαρμογή της μεθόδου είναι πολύ απλή και αφορά τη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων σε κάποιο πολικό διαλύτη, όπου συνήθως είναι το νερό, παρουσία κάποιου αναγωγικού μέσου, σε χαμηλή θερμοκρασία.⁶⁷ Οι πυρήνες των νανοσωματιδίων σχηματίζονται μετά την αναγωγή των μετάλλων και αφού αναπτυχθούν, κατακάθονται στο διάλυμα ως ίζημα. Το ίζημα μπορεί να συλλεχθεί είτε με φυγοκέντρηση, είτε με μαγνήτη αν πρόκειται για μαγνητικό υλικό. Η υψηλή απόδοση τελικού προϊόντος είναι το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου. Ωστόσο, είναι αρκετά δύσκολο να ελεγχθεί το σχήμα των νανοσωματιδίων, καθώς κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης μπορούν να τροποποιηθούν μόνο κινητικοί παράγοντες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και διάφορα σταθεροποιητικά μέσα με σκοπό την αποφυγή των συσσωματώσεων κατά το σχηματισμό των νανοσωματιδίων, όπως το 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ (MPA), η θειογλυκερόλη (TG) και το θειογλυκολικό οξύ (TGA).

Οι Shavel et al., με τη διάλυση των $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και H_2Se , ως πρόδρομες ενώσεις των μετάλλων, σε νερό και με την προσθήκη θειογλυκολικού οξέος (TGA), ως σταθεροποιητή, κατάφεραν να αναπτύξουν επιτυχών νανοσωματίδια ZnSe με διάμετρο 2-3 nm.⁶⁸ Ακόμη μια επιτυχημένη προσπάθεια σχηματισμού νανοσωματιδίων ZnSe μεγέθους 30 nm, με τη μέθοδο της καταβύθισης, είναι αυτή των Ahamed et al., με τη διάλυση ZnCl_2 και Na_2Se σε νερό και την προσθήκη στο μείγμα διάλυμα διάλυμα μονοένυδρης υδραζίνης και αιθυλενογλυκόλης σε αναλογία 1:1 (Εικόνα 3.3).⁶⁹



Εικόνα 3.3: Νανοσωματίδια ZnSe με την τεχνική της καταβύθισης.

3.3.3 Hot-injection μέθοδος

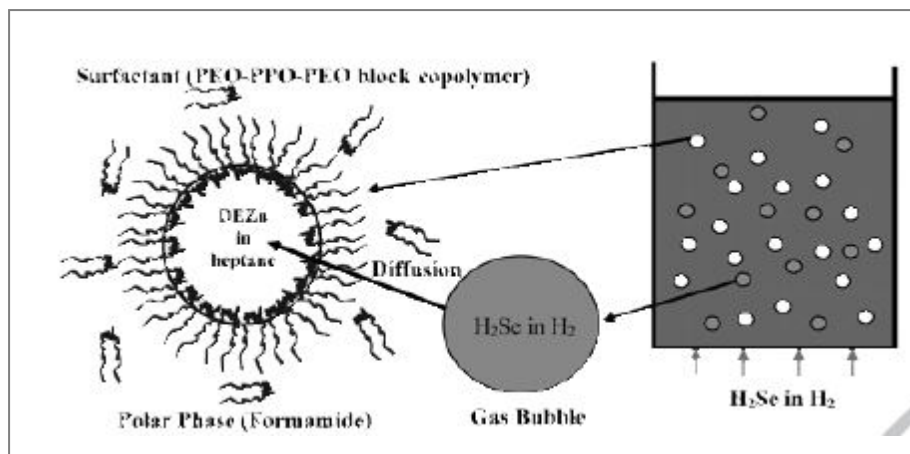
Η μέθοδος hot-injection στοχεύει στον προσωρινό διαχωρισμό του σταδίου της πυρηνοποίησης των νανοσωματιδίων και τη φάση της ανάπτυξης τους. Σε αυτό το σημείο πραγματοποιείται η γρήγορη έγχυση των προδρόμων σε ένα ζεστό διαλυτικό μέσο, με σκοπό τη δημιουργία μιας «εκρηκτικής» πυρηνοποίησης. Κατά τη διαδικασία της πυρηνοποίησης, το υπερκορεσμένο μονομερές υφίσταται μείωση κάτω από το όριο της πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα στα επόμενα στάδια της αντίδρασης, οι σχηματισμένες φύτες να αναπτύσσονται ομοιογενώς και να σχηματίζονται νανοσωματίδια. Η συγκεκριμένη μέθοδος αρχικά αναπτύχθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκογενιδίων του καδμίου, με προσθήκη τριοκτυλοφωσφίνης (TOP) ως σταθεροποιητικού μέσου των χαλκογενιδίων και τριοκτυλοφωσφίνο οξείδιο (TOPO) να δρα ως διαλύτης αλλά και ως σταθεροποιητικός παράγοντας.

Το 2004 οι Reiss et al.⁷⁰, συνδύασαν στεατικό ψευδάργυρο με σκόνη Se, η οποία πρώτα είχε διαλυθεί σε TOP προς τη δημιουργία του TOPSe, με σταθεροποιητικό παράγοντα δεκαεξυλαμίνη (HDA). Στο συγκεκριμένο σύστημα, ο ρόλος του στεατικού ψευδαργύρου, πέρα από κατιονικό πρόδρομο λειτούργησε και ως πηγή σταθεροποίησης του στεατικού συνδέτη. Με το συγκεκριμένο τρόπο συντέθηκε επιτυχώς νανοσωματίδια ZnSe, με το μέγεθος τους να κυμαίνεται μεταξύ 3-7 nm, ανάλογα με τη συγκέντρωση του προδρόμου του ψευδαργύρου στο σύστημα της αντίδρασης και/ή της θερμοκρασίας αντίδρασης. Οι Li et al.⁷¹, μελετώντας το ίδιο σύστημα αντιδράσεων με αυτό των Reiss et al., προσθέτοντας στο μείγμα της αντίδρασης διάλυμα, το οποίο αποτελούνταν από 1-οκταδεκένιο, τετρακοσάνιο και μια πολύ μικρή ποσότητα από οκταδεκυλαμίνη (ODA), υποστηρίζοντας πως η μικρή κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων ZnSe που παρήχθησαν οφειλόταν στην παρουσία της ODA. Τέλος, οι Chen et al.⁷², χρησιμοποιώντας στον ίδιο μηχανισμό αντίδρασης άλας ψευδαργύρου με μικρότερη καρβοξυλική αλυσίδα, τον λαυρικό ψευδάργυρο, ο οποίος παράγεται in situ από ανάμειξη ZnO και λαυρικού οξέος σε διάλυμα HDA, ανέφερε το σχηματισμό μεγέθους από 2,5 έως 6 nm νανοσωματίδια ZnSe. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων διαφοροποιούνταν ανάλογα με το χρόνο της αντίδρασης.

3.3.4 Μικρογαλακτώματα

Τα μικρογαλακτώματα ουσιαστικά είναι μια θερμοδυναμική σταθερή διασπορά δυο αναμειξίμων υγρών, όπου σταθεροποιούνται με τη χρήση επιφανειοδραστικού μέσου. Οι Yang et al., ανέφεραν την σύνθεση ναοκρύσταλλους ZnSe κυβικής δομής, μέσω του τριμερούς μικρογαλακτώματος νερού/ 2-προπανόλης/ κυκλοεξανίου.⁷³ Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτού του συστήματος έδειξαν πως η σύνθεση σε τριμερή μικρογαλακτώματα παρουσιάζει μεγαλύτερο μέγεθος ναοκρυστάλλων και μια ευρεία κατανομή μεγέθους ναοσωματιδίων. Επιπλέον, οι Yang et al., ανέφεραν το σχηματισμό κβαντικών τελείων, με διαφορετικά χαρακτηριστικά φωταύγειας μέσω της τεχνικής των μικρογαλακτωμάτων σε συνδυασμό με υδροθερμική κατεργασία στους 120 °C.⁷⁴

Ακόμη, οι Karanikolos et al., πρότειναν μια κλιμακούμενη μέθοδο μικρογαλακτώματος-αερίου, τα οποία έρχονται σε επαφή σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το μέγεθος των ναοσωματιδίων μπορεί να ρυθμιστεί μέσω της ελεγχόμενης σύνθεσης.⁷⁵ Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί τη διασκορπισμένη φάση του μικρογαλακτώματος προς το σχηματισμό πολλών πανομοιότυπων ναοαντιδραστήρων. Κβαντικές τελείες ZnSe ελήφθησαν μέσω αντίδρασης αερίου υδροσεληνίου με διαιθυλοψευδάργυρο, το οποίο είχε διαλυθεί μέσα σε ναοσταγονίδια επτανίου σε μικρογαλάκτωμα που σχηματίστηκε μέσω αυτό-συναρμογής αμφιφιλικού συμπολυμερούς, το οποίο αποτελούνταν από συστάδες πολύ(οξειδίου του αιθυλενίου)-πολύ(οξειδίου του προπυλενίου)-πολύ(οξειδίου του αιθυλενίου), σε φορμαμίδιο (Σχήμα 3.3). Το γεγονός ότι σε κάθε ναοσταγονίδιο σχηματίζεται ένας μόνο ναοκρύσταλλος, δίνει τη δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους των σωματιδίων μέσω της αρχικής συγκέντρωσης του διαιθυλοψευδάργυρου στο επτάνιο.



Σχήμα 3.3: Η κλιμακούμενη μέθοδος μικρογαλακτώματος-αερίου που πρότειναν οι Karanikolos et al.⁷⁵

3.3.5 Με μικροκυματική ακτινοβολία (Microwave, MW)

Η μικροκυματική χημεία έχει επεκταθεί και στην υγρή φάση της προετοιμασίας διάφορων ανόργανων νανοϋλικών, εξαιτίας πολύ συγκεκριμένων πλεονεκτημάτων, όπως η μείωση κατά πολύ του χρόνου που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και κατά συνέπεια η ταχύτητα αντίδρασης να είναι μεγαλύτερη, το χαμηλό κόστος επεξεργασίας, υψηλή απόδοση και μείωση παράπλευρων αντιδράσεων. Η αποδοτική θέρμανση της ύλης επιτυγχάνεται μέσω της ενέργειας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια περιοχή συχνοτήτων που κυμαίνεται μεταξύ 0,3-2,45 GHz. Η θερμική ενεργοποίηση που προσφέρει η ενέργεια των μικροκυμάτων σε μια ουσία, βασίζεται σε δυο κύριους μηχανισμούς, τη διηλεκτρική πόλωση και την ιοντική αγωγιμότητα, όπου διαφέρουν κατά πολύ από την άμεση απορρόφηση υψηλής ενέργειας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απαιτείται ώστε να προκληθεί μια χημική αντίδραση. Η επιλεγμένη μικροκυματική συχνότητα των 2,45 GHz με μια ενέργεια της τάξης του 1 J/mol, είναι ικανή να μετατραπεί η μικροκυματική ενέργεια σε θερμική ενέργεια αλλά να μην προκαλέσει τη διάσπαση των χημικών δεσμών.

Οι Huang και Han, πρότειναν μια μέθοδο με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας ενός σταδίου, με την οποία παρασκεύασαν κβαντικές τελείες ZnSe.⁷⁶ Συγκεκριμένα, ως πρόδρομο του ψευδαργύρου χρησιμοποίησαν το Zn(NO₃)₂·6H₂O, το οποίο διαλύθηκε σε νερό μαζί με μια ποσότητα γλουταθειόνης. Στη συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα το Na₂SeO₃, ως πρόδρομο του σεληνίου, NaBH₄, το οποίο

προκαλεί την αναγωγή του Se, καθώς και μικρή ποσότητα (σταγόνες) NaOH, για την αύξηση του pH. Το μίγμα υποβλήθηκε για μια ώρα σε μικροκυματική ακτινοβολία. Έτσι με αυτήν τη γρήγορη μέθοδο ενός σταδίου, παρασκευάστηκαν κβαντικές τελείες ZnSe μεγέθους 2-3 nm και με βελτιωμένη κβαντική απόδοση της φωτοφωταύγειας (PLQY πάνω από 18%).

Οι Shakir et al., τοποθετώντας γυάλινη αμπούλα χαλαζία, της οποίας το περιεχόμενο ήταν σκόνη Zn και Se υψηλής καθαρότητας, η ποσότητα των οποίων υπολογίστηκε στοιχειομετρικά, σε φούρνο μικροκυμάτων για 30 λεπτά, ανέφεραν το σχηματισμό νανοσωματιδίων ZnSe με μέγιστο όριο μεγέθους ~50 nm.⁷⁷ Ακόμη, οι Han et al., πραγματοποίησαν το σχηματισμό νανοσωματιδίων ZnSe χρησιμοποιώντας $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, ως πρόδρομη μεταλλική ένωση του ψευδαργύρου, και σκόνη Se, αφού πρώτα είχαν διαλυθεί ξεχωριστά σε δεκαοκτυλαμίνη (ODA) ή οκτυλαμίνη (OA) και τρι-ν-βουτυλοφωσφίνη (TBP) αντίστοιχα, σε λιγότερο από 20 λεπτά με μικροκυματική ακτινοβολία. Μάλιστα, περαιτέρω μελέτη των αποτελεσμάτων έδειξε πως το μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξανόταν, όσο ο χρόνος επιβολής της μικροκυματικής ακτινοβολίας ήταν μεγαλύτερος.⁷⁸

3.3.6 Άλλες μέθοδοι σύνθεσης

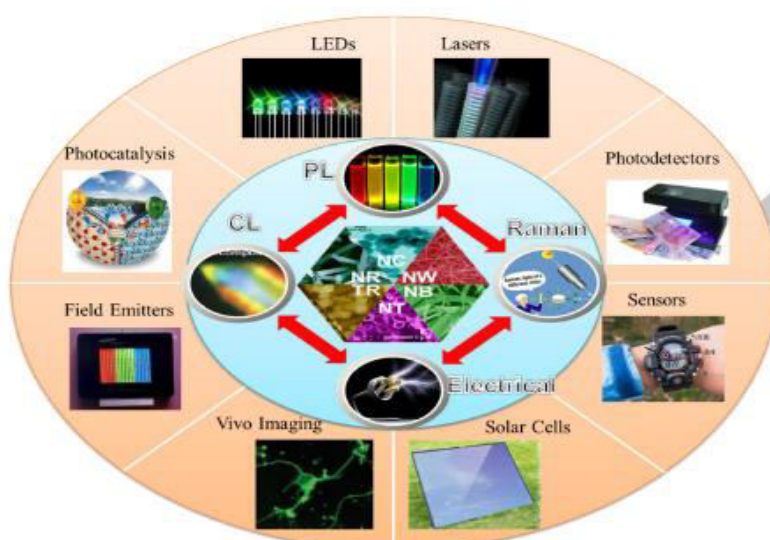
Πέρα από τις μεθόδους που παρουσιάστηκαν παραπάνω, υπάρχουν αρκετές ακόμη που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή νανοδομών ZnSe, όπως η μηχανική μέθοδος, όπου νανοσωματίδια μεγέθους 9-10 nm, αναφέρθηκε πως παράχθηκαν μέσω μηχανοχημικής αντίδρασης, καθώς κόκκοι Zn και Se λειοτριβήθηκαν σε δοχείο, με τη βοήθεια τεσσάρων ανοξειδωτών σφαιρών συνολικού βάρους 400 g, σε ατμόσφαιρα αζώτου. Είναι μια απλή, οικονομική μέθοδος, με την οποία μπορούν να παραχθούν μεταλλικές νανοσκόνες με μεγάλη ομοιογένεια και μπορεί να εφαρμοστεί σε κλίμακα μαζικής παραγωγής⁷⁹.

Η απόθεση με spray είναι ακόμη μια μέθοδος, η οποία έχει λειτουργήσει αποτελεσματικά για την δημιουργία ZnSe νανοσωματιδίων. Οι Lohar et al., ανέφεραν την απόθεση σε λεπτό υμένιο νανοσωματιδίων ZnSe μεγέθους περίπου 47 nm.⁸⁰ Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με την απόθεση σε μορφή spray υδατικού διαλύματος $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ και SeO_2 πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα υψηλής καθαρότητας, σε θερμοκρασία 473 K. Ακόμη έχει γίνει αναφορά για παρασκευή νανοδομών ZnSe με θερμόλυση⁸¹, με υπερήχους (sonochemical irradiation)⁸² και με μέθοδο sol-gel⁸³.

3.4 Εφαρμογές σεληνιδίου του ψευδαργύρου

Το σεληνίδιο του ψευδαργύρου είναι ένα από τα κυριότερα υλικά των ημιαγωγών τύπου II-IV. Παρουσιάζει ευρύ ενεργειακό διάκενο $\sim 2,70$ eV και υψηλή ενέργεια δεσμών εξιτονίων της τάξης των 21 meV σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακόμη, χαρακτηρίζεται από υψηλή φωτεινή απόδοση, χαμηλό συντελεστή απορροφητικότητας και το φάσμα διαπερατότητας του κυμαίνεται μεταξύ 0,5-22 μm . Έτσι, οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν το ZnSe ένα ιδανικό υλικό για μπλε και πράσινη δίοδο εκπομπών, αλλά και πλήθος ακόμη εφαρμογών στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής, όπως:

- ~ Σε τρανζίστορ
- ~ Σε αισθητήρες
- ~ Σε επίπεδες οθόνες
- ~ Σε μη γραμμικές οπτικές συσκευές
- ~ Σε λέιζερ
- ~ Σε συσκευές ηλεκτροφωταύγειας
- ~ Σε δίοδους εκπομπής φωτός (LED)
- ~ Σε φωτοανιχνευτές
- ~ Σε συσκευές φωτοφωταύγειας
- ~ Σε φωτοβολταϊκές διατάξεις
- ~ Στη φωτοκατάλυση
- ~ Σε συσκευές θερμικής απεικόνισης



Εικόνα 3.4: Εφαρμογές του ημιαγωγικού σεληνιδίου του ψευδαργύρου.

Κεφάλαιο 4:

Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO

Ως "νανοϋβριδικό" ορίζεται ένα υλικό το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά, ο συνδυασμός των οποίων έχει ως στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος-υλικού, όπου κανένα από τα συμμετέχοντα συστατικά δεν μπορεί να εμφανίσει από μόνο του, και οι διαστάσεις του ενός, τουλάχιστον, υλικού είναι στην κλίμακα των νανομέτρων (10^{-9}m)⁸⁴.

Από το 2004 όπου το γραφένιο απομονώθηκε από τους Geim και Novoselov, μέσω μηχανική αποφλοιώσης του γραφίτη, έχει τραβήξει το ενδιαφέρον στον τομέα της επιστήμης των υλικών τόσο το ίδιο, όσο και τα παράγωγα του (GO, rGO). Η επίπεδη δομή του, στην οποία μπορούν να προσκολληθούν διαφορετικού μεγέθους σωματίδια, η μεγάλη ειδική του επιφάνεια (θεωρητικά $2630\text{m}^2\text{g}^{-1}$), η εξαιρετική θερμική του αγωγιμότητα ($\sim 5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), οι υψηλές τιμές του μέτρου Young (1 TPa) και της ονομαστικής αντοχής (130 TPa) και οι πολύ καλές ηλεκτρικές και οπτικές του ιδιότητες καθώς και οι απλές και χαμηλού κόστους μέθοδοι παρασκευής του, είναι μερικοί από τους λόγους που το καθιστούν ως ένα εξαιρετικό δομικό συστατικό νανοϋβριδικών υλικών με πλήθος εφαρμογών.

Το έναυσμα για τη μελέτη του γραφενίου και των παραγώγων του ως δομικά συστατικά νανοϋβριδικών υλικών, δόθηκε όταν το 2006 ο Ruoff ανέφερε την επιτυχημένη σύσταση νανοϋλικού γραφενίου/πολυστυρενίου⁸⁵. Έτσι μέχρι σήμερα, έχουν πραγματοποιηθεί διεξοδικές μελέτες όσον αφορά τη νέα κατηγορία νανοϋλικών με βάση το γραφένιο και τα παράγωγα του, σε συνδυασμό με ένα τεράστιο σύνολο άλλων υλικών.

4.1 Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO -πολυμερών

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες όσον αφορά την σύνθεση υλικών με συνδυασμό γραφενίου ή παραγώγων του και πολυμερών. Το GO έχει αναμειχθεί επιτυχώς με πολυμερή όπως πολύ(βινυλική αλκοόλη) (PVA)⁸⁶, πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA)⁸⁷, πολουρεθάνη (PU)⁸⁸, πολυανιλίνη (PANI)⁸⁹, αφού πρώτα η επιφάνεια του είχε ενεργοποιηθεί όπου απαιτούνταν (στα πολικά πολυμερή καθώς εκεί δεν διαλύεται). Να τονιστεί πως, στην περίπτωση των νανοϋβριδικών υλικών πολυμερικής μήτρας όπου χρησιμοποιείται GO ως έγκλεισμα, η αναγωγή είναι προτιμότερο να γίνεται μετά την ανάμειξη με το πολυμερές, έτσι ώστε η διασπορά να είναι πιο ομογενής. Στα υβριδικά υλικά γραφενίου/GO και πολυμερών, η αλληλεπίδραση μεταξύ των γραφενικών φύλλων και του πολυμερούς πραγματοποιείται με διαφορετικούς τρόπους με αποτέλεσμα τη διάκριση τριών τύπων: σύνθετα πλήρωσης πολυμερικής μήτρας με γραφένιο, στρωματικά φιλμ γραφενίου-πολυμερούς και γραφενικά νανοφύλλα ενεργοποιημένα με πολυμερή⁹⁰. Ανάλογα με τις ιδιότητες που επιθυμούμε να βελτιώσουμε, οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να δημιουργήσουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερικής μήτρας και εγκλεισμάτων είναι οι εξής: μη ομοιοπολική πρόσδεση με απλή ανάμειξη στο διάλυμα (solution mixing)⁸⁶⁻⁸⁹ ή ανάμειξη στο τήγμα (melt mixing)⁹¹ και in situ πολυμερισμό⁹¹. Έχει αποδειχθεί πως η παρουσία του γραφενίου ή του GO βελτιώνει σημαντικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη θερμική αγωγιμότητα αλλά και τις μηχανικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας. Τέτοια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροδιαστημική, στη βιομηχανία φαρμάκων αλλά ακόμη και σε ηλεκτρονικές συσκευές⁹⁰.

4.2 Νανοϋβριδικά γραφενίου/GO-ανόργανων δομών

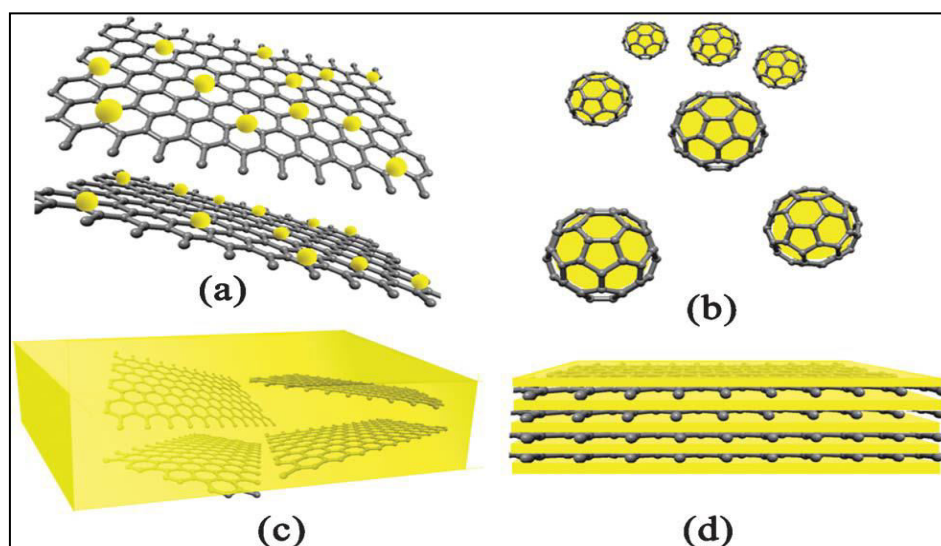
Τεράστιο ενδιαφέρον και ανάπτυξη έχει παρατηρηθεί και στο πεδίο σύνθεσης νανοϋλικών με συνδυασμό γραφενίου ή παραγώγων του και διάφορες ανόργανες δομές τα τελευταία χρόνια. Πολλοί τύποι ανόργανων δομών μπορούν να εναποτεθούν με τη μορφή νανοσωματιδίων πάνω σε φύλλα γραφενίου ή παραγώγων του, με σκοπό να αποκτήσουν ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος, κρυσταλλικότητα αλλά και νέα λειτουργικότητα, με στόχο την εφαρμογή τους στη φωτοκατάλυση, σε αισθητήρες, στην κατάλυση, στην αποθήκευση ενέργειας και στην οπτοηλεκτρονική.⁹⁰ Έχουν

αναφερθεί υβριδικά υλικά γραφενίου/GO με μεταλλικά νανοσωματίδια, όπως τα ευγενή μέταλλα Au, Ag, Pb, και Pt τα οποία αποκτούν σημαντική αλληλεπίδραση με το γραφένιο, αλλά και με άλλα μέταλλα, όπως τα Cu, Sn, Co και κράματα τους. Εξαιρετικά αποτελέσματα είχε ο συνδυασμός του γραφενίου με άλλες αλλοτροπικές δομές του άνθρακα, όπως CNTs, φουλερένια, νανοϊνες άνθρακα, με στόχο το σχεδιασμό νέων υλικών άνθρακα με εξαιρετικές προοπτικές, ειδικά ο συνδυασμός γραφενίου - CNTs. Τόσο το γραφένιο όσο και οι CNTs παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές και δομικές ιδιότητες. Η συναρμογή τους σε νανοϋβριδικό υλικό παράγει προϊόν του άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μοναδικές μηχανικές ιδιότητες. Ακόμη, έχουν αναφερθεί νανοϋβριδικές δομές γραφενίου ή παραγώγων του σε συνδυασμό με διάφορες μεταλλικές ενώσεις. Οι μεταλλικές ενώσεις αυτές μπορεί να είναι οξειδία, νιτρίδια, ανόργανα άλατα, διάφορα χαλκογενίδια όπως ZnSe, CdSe, CdS, CuTe. Από όλες αυτές τις μεταλλικές ενώσεις, ιδιαίτερο ενδιαφέρον, και κατά συνέπεια έχουν μελετηθεί και περισσότερο, παρουσιάζουν τα μαγνητικά και ημιαγώγιμα νανοϋλικά. Έχει αποδειχθεί ότι πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου καθώς και ηλεκτρονικές και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γραφενικών επιπέδων και των ημιαγώγιμων ή μαγνητικών νανοσωματιδίων. Το γεγονός ότι τα γραφενικά επίπεδα μπορούν να λειτουργήσουν ως ένα μεγάλο κανάλι μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορεί να ενισχύσει τις ιδιότητες και να βελτιώσει την απόδοση πολλών οπτοηλεκτρικών εφαρμογών. Τέλος, μη μεταλλικά υλικά, όπως S, Si, SiO₂, Si₃N₄, SiOC, CN, και C₃N₄ έχουν αναφερθεί για το σχηματισμό νανοϋβριδικών υλικών με το γραφένιο και τα παράγωγα του. Κάποια από αυτά αναπτύχθηκαν με σκοπό τη χρήση τους ως καταλύτες για να αντικαταστήσουν τους αντίστοιχους μεταλλικούς καταλύτες.⁹³ Για παράδειγμα, το νανοϋβριδικό υλικό GO-C₃N₄ είναι ένας υψηλής απόδοσης καταλύτης για την ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου κατά την εκλεκτική οξείδωση των δευτεροταγών C-H δεσμών κορεσμένων αλκανίων με καλή μετατροπή και υψηλή εκλεκτικότητα προς τις αντίστοιχες κετόνες.⁹⁴

Αξίζει να σημειωθεί πως υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τρόποι κατά τους οποίους τα μεταλλικά ή μη μεταλλικά σωματίδια μπορούν να αποτεθούν πάνω στο γραφενικό πλέγμα κατά το σχηματισμό ενός νανοϋβριδικού υλικού, οι οποίοι είναι οι εξής⁹³:

- Τα νανοσωματίδια του δεύτερου συστατικού υλικού να επικάθονται πάνω στο γραφενικό πλέγμα (Σχήμα 4.1a). Σε αυτήν την περίπτωση, το γραφενικό πλέγμα δρα ως υπόστρωμα ώστε να υποστηρίξει τα σωματίδια. Τα περισσότερα νανοϋβριδικά γραφενίου-ανόργανων δομών αναπτύσσονται κατά αυτόν τον τρόπο. Ανόργανα υλικά με διάφορες δομές, όπως νανοσωματίδια, νανοράβδους, νανοσωλήνες, νανοβελόνες και νανοςύρματα, μπορούν να ακουμπήσουν πάνω στο γραφενικό πλέγμα με σκοπό το σχηματικό νανοϋβριδικού υλικού. Τα υλικά με δομή νανοσωλήνων μπορούν να επικαθίσουν είτε παράλληλα είτε κάθετα πάνω στα νανοφύλλα του γραφενίου. Η συγκεκριμένη ανάπτυξη νανοϋβριδικού υλικού είναι κατάλληλη για υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες ή σε αισθητήρες.
- Ένας άλλος τρόπος ανάπτυξης νανοδομής υβριδικού υλικού είναι το γραφενικό πλέγμα να περιβάλλει τα νανοσωματίδια του δεύτερου συστατικού (Σχήμα 4.1b). Σε αυτήν την περίπτωση τα γραφενικά φύλλα λειτουργούν ως στρώματα ασφαλείας και με αυτόν τον τρόπο μπορεί να αποφευχθεί εύκολα πιθανή συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του δεύτερου συστατικού. Χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης αυτής νανοδομής είναι η μεγάλη επιφάνεια επαφής ανάμεσα στα δυο συνθετικά υλικά. Τέτοια δομή ανάπτυξης έχει χρησιμοποιηθεί σε νανοϋβριδικό υλικό για ηλεκτρόδιο σε μπαταρία Li ιόντων υψηλής απόδοσης, λόγω του ότι το γραφένιο μπορεί να αντισταθμίσει την μεταβολή του υλικού που περιβάλλει, καθώς αυτό αντιδρά από την εισαγωγή και εξαγωγή των Li^+ αλλά και γιατί μπορεί να βελτιώσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα της μπαταρίας.
- Ο τρίτος τρόπος είναι τα φύλλα του γραφενίου να λειτουργήσουν ως πληρωτικό νανοϋλικό και να διασκορπιστούν στην μήτρα του δεύτερου υλικού (Σχήμα 4.1c). Συνήθως, αυτός ο τρόπος ανάμειξης νανοσωματιδίων πραγματοποιείται όταν το δεύτερο υλικό είναι κάποιο πολυμερές ή κεραμικό υλικό.
- Πολυεπίπεδη δομή μπορεί να σχηματιστεί σε ένα νανοϋβριδικό υλικό από την εναλλάξ στοίβαξη νανοσωματιδίων των δυο υλικών, τα οποία έχουν μορφή νανοφύλλων (Σχήμα 4.1d). Με το συγκεκριμένο τρόπο ανάπτυξης μεγιστοποιείται η επιφάνεια επαφής και για αυτόν το λόγο τέτοια υλικά είναι κατάλληλα για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Οι Jin et al., ανέφεραν τη σύνθεση φύλλων GO με νανοφύλλα Co-Al υδροξειδίου διπλού στρώματος (LDH) για την εφαρμογή του ως pseudo-πυκνωτής. Τα αποτελέσματα έδειξαν

πως το υλικό εμφάνισε μια υψηλή ειδική χωρητικότητα. Αυτό οφείλεται στην ενιαία πολυεπίπεδη δομή, στην οποία όλα τα άτομα Co καταλαμβάνουν όλη την επιφάνεια των φύλλων και έτσι έχουν τη δυνατότητα να συνεισφέρουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση. Επιπλέον, συναρμογή face-to-face των GO και Co-Al LDH νανοφύλλων βελτιστοποιεί την επιφάνεια επαφής τους, η οποία είναι ωφέλιμη για να επιτευχθεί μεταφορά ηλεκτρονίων.



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση διαφορετικών τρόπων ανάπτυξης νανουλικών με βάση το γραφένιο ή παράγωγά του.⁹³

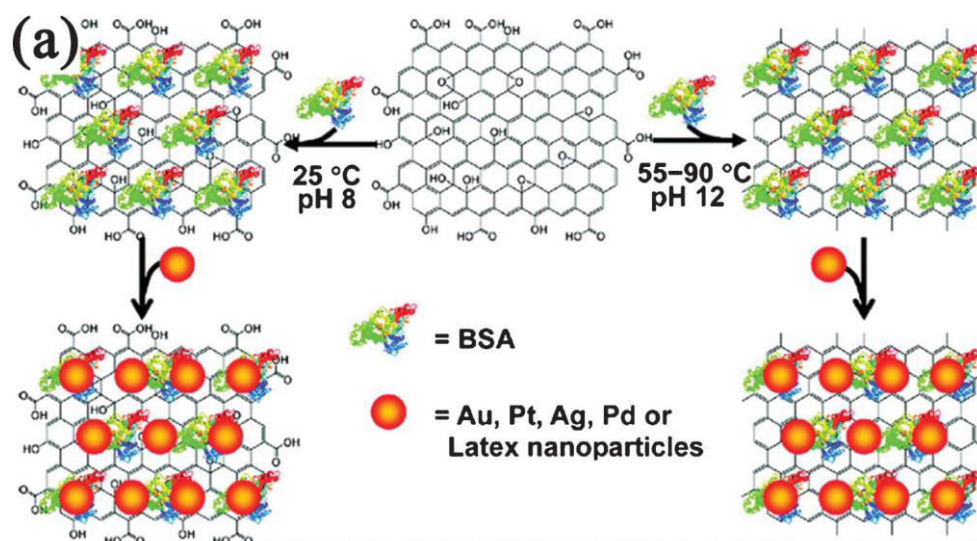
4.3 Παρασκευή σύνθετων γραφενίου/GO και ανόργανων δομών

Μέχρι σήμερα, έχει προταθεί ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών με τις οποίες μπορούν να παρασκευαστούν νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου και των παραγωγών του με δεύτερο συστατικό μεταλλικά ή μη νανοσωματίδια. Ωστόσο, όλες αυτές εμπίπτουν σε δυο βασικές κατηγορίες, την *ex situ* υβριδοποίηση και την *in situ* κρυστάλλωση.

4.3.1 *Ex situ* υβριδοποίηση

Η συγκεκριμένη προσέγγιση περιλαμβάνει την ανάμειξη των γραφενικών φύλλων με νανοκρυστάλλους, οι οποίοι έχουν συντεθεί εκ των προτέρων ή είναι εμπορικά διαθέσιμοι, σε κάποιο διάλυμα. Πριν την ανάμειξη, απαιτείται η επιφανειακή τροποποίηση των νανοκρυστάλλων ή των φύλλων γραφενίου (ή και των δυο), με στόχο τη σύνδεση τους είτε ομοιοπολικά είτε μέσω χημικών δεσμών. Για

παράδειγμα, φύλλα γραφενίου τροποποιήθηκαν με BSA (Bovine serum albumin), ένα σύμπλοκο αμφίφιλης πρωτεΐνης.⁹⁵ Σε αυτό το σύστημα η BSA όχι μόνο έδωσε GO, αλλά ήταν ικανό σε κατάλληλη τιμή του pH και συγκεκριμένη θερμοκρασία, να προκαλέσει την αναγωγή του GO και το σχηματισμό του σε rGO. Μέσω απλής ανάμειξης του BSA-GO/rGO με προ-συντιθέμενα νανοσωματίδια Au, Pt, Ag ή Pd πραγματοποιούνταν η σύνθεση του GO/rGO - μεταλλικού νανουλκίου. Μάλιστα, η πυκνότητα των μεταλλικών νανοσωματιδίων πάνω στο BSA-GO μπορούσε εύκολα να ελεγχθεί με την αλλαγή της συγκέντρωσης του BSA. (Σχήμα 4.2)



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση ex situ υβριδοποίησης ευγενών μετάλλων σε επιφάνεια GO/rGO με τη βοήθεια της BSA.

Σαν μέθοδος μπορεί να αποδώσει νανοδομές με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, ωστόσο κάποιες φορές παρουσιάζει χαμηλή πυκνότητα και μη ομοιόμορφη κάλυψη των γραφενικών φύλλων του GO και του rGO.

4.3.2 In situ κρυστάλλωση

Η in situ κρυστάλλωση χρησιμοποιείται συχνότερα ως προσέγγιση για τη σύνθεση ανόργανων νανοϋβριδικών υλικών με γραφένιο ή τα παράγωγα του, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε ομοιόμορφη κάλυψη της γραφενικής επιφάνειας από νανοκρυστάλλους, λόγω πυρηνοποίησης των νανοσωματιδίων, ενώ παράλληλα παρέχει τη δυνατότητα του ελέγχου των θέσεων πυρηνοποίησης πάνω στο GO/rGO με κατάλληλη ενεργοποίηση της επιφάνειας του.⁹⁰ Υπάρχει μεγάλη ποικιλία χημικών

και φυσικών τεχνικών σύνθεσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την *in situ* κρυστάλλωση, μερικές από τις οποίες παρουσιάζονται στην συνέχεια.

- **Εναπόθεση μέσω διαλυμάτων**

Η *in situ* εναπόθεση ανόργανων νανοσωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την ανάμειξη του σε κάποιο διάλυμα, παρουσία GO/rGO ως πρόδρομα για το γραφένιο. Οι χαρακτηριστικές οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες αλλά και οι ατέλειες που βρίσκονται στην επιφάνεια του GO/rGO ως θέσεις πυρηνοποίησης για την ανάπτυξη των νανοκρυσταλλιτών.⁹⁶ Έτσι, τα νανοφύλλα GO/rGO μπορούν να δράσουν και ως σταθεροποιητές των νανοϋβριδικών υλικών.

Η *χημική αναγωγή* του πρόδρομου του μετάλλου και του GO σε διαλύματα διαφόρων αναγωγικών μέσων είναι η πιο κοινή και διαδεδομένη μέθοδος για τη σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού γραφενίου-ανόργανου μετάλλου. Το NaBH₄ είναι ένα συχνά χρησιμοποιούμενο αναγωγικό μέσο για πρόδρομες ουσίες ευγενών μετάλλων. Για παράδειγμα σύνθετα υλικά rGO-Ag έχουν παρασκευαστεί με αναγωγή του AgNO₃ από NaBH₄ σε αιώρημα GO.⁹⁷ Νανοσωματίδια Pt⁹⁸ και Sn⁹⁹ έχουν αναπτυχθεί σε νανοφύλλα rGO, με παρόμοια διαδικασία, με πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις τα H₂PtCl₂ και SnCl₂ αντίστοιχα. Η αιθυλενογλυκόλη (EG) είναι επίσης ένας σημαντικός αναγωγικός παράγοντας. Με την διάλυση GO και πρόδρομης μεταλλικής ουσίας (K₂PtCl₄, K₂PdCl₄ ή HAuCl₄·3H₂O) σε διάλυμα που περιέχει νερό και EG, έχει επιτυχώς πραγματοποιηθεί η ταυτόχρονη αναγωγή, τόσο του GO όσο και της πρόδρομης μεταλλικής ουσίας, προς το σχηματισμό αντίστοιχων νανοϋβριδικών υλικών.⁹³

Ωστόσο, η χημική αναγωγή μπορεί να κρύβει κινδύνους όσον αφορά την ομοιόμορφη κατανομή των μεταλλικών νανοσωματιδίων πάνω στο γραφενικό φύλλο. Στο GO πριν την αναγωγή του οι χαρακτηριστικές λειτουργικές οξυγονούχες ομάδες είναι τυχαία διεσπαρμένες πάνω στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα την μη ομοιογενή κατανομή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ενώ, μετά την αναγωγή του οι π-π αλληλεπιδράσεις στοίβαξης μπορεί να οδηγήσουν σε κακή ικανότητα διασποράς. Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να αποφευχθούν με τη χρήση προσδετών στα νανοφύλλα των GO/rGO, οι οποίοι μπορούν να δεσμεύσουν ομοιόμορφα τα νανοσωματίδια αλλά και να συμβάλλουν στον έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος των νανοσωματιδίων.⁹³

Ακόμη μια δημοφιλής τεχνική για την παρασκευή νανοϋβριδικών γραφενίου ή παραγώγων του είναι η **ηλεκτροχημική εναπόθεση**. Μέταλλα, μεταλλικά κράματα και οξειδία μετάλλων έχουν εναποτεθεί εύκολα στην γραφενική επιφάνεια μέσω αυτής της μεθόδου. Η μέθοδος πραγματοποιείται σε δυο στάδια, αρχικά με την εναπόθεση των γραφενικών φύλλων πάνω στα ηλεκτρόδια και έπειτα το βύθισμα των ηλεκτροδίων αυτών σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο περιέχει τη μεταλλική πρόδρομη ένωση.⁹³ Σήμερα, ευγενή μέταλλα, όπως τα Au, Pt αλλά και το διμεταλλικό Pt-Au με υψηλή καθαρότητα, έχουν σχηματιστεί γρήγορα πάνω στα νανοφύλλα γραφενίου μέσω ηλεκτροχημικής αναγωγής των αντίστοιχων μεταλλικών αλάτων υπό την εφαρμογή δυναμικού. Για παράδειγμα, οι Xia et al.¹⁰⁰, πρότειναν τρεις διαφορετικούς τρόπους για την ηλεκτροχημική απόθεση νανοσωματιδίων Pt πάνω σε νανοφύλλα rGO. Ο πρώτος τρόπος, ήταν αρχικά η ηλεκτροχημική αναγωγή του GO και έπειτα η ηλεκτραπόθεση των νανοσωματιδίων Pt. Ο δεύτερος προτεινόμενος τρόπος, ήταν πρώτα η απόθεση των νανοσωματιδίων Pt πάνω στο GO και εν συνεχεία να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του. Ενώ, η τρίτη προσέγγιση, ήταν η ταυτόχρονη ηλεκτροχημική αναγωγή των νανοσωματιδίων Pt και του GO. Ύστερα από τη μελέτη και των τριών προτεινόμενων τρόπων, διαπιστώθηκε πως μόνο με την ταυτόχρονη ηλεκτροχημική αναγωγή, σχηματίστηκαν πάνω σε όλη την επιφάνεια των νανοφύλλων του rGO, πολύ καλά διεσπαρμένα νανοσωματίδια Pt μικρού μεγέθους.

Η **ηλεκτρολυτική εναπόθεση**, η οποία είναι παρόμοια με την ηλεκτροχημική εναπόθεση, η οποία περιγράφηκε παραπάνω, είναι μια ικανή μέθοδος απόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων.^{90,93,101} Η μέθοδος αυτή, εκμεταλλεύεται την οξειδοαναγωγική διαφορά δυναμικού μεταξύ του υποστρώματος, δηλαδή των γραφενικών φύλλων, και των μεταλλικών ιόντων, χωρίς τη χρήση αναγωγικού μέσου. Η γαλβανική μετατόπιση μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων GO/rGo επιτρέπει την *in situ* αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, με αποτέλεσμα την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων πάνω στα νανοφύλλα των GO/rGO.

Το τελευταίο διάστημα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, οι οποίες υπάγονται στα πλαίσια της "πράσινης χημείας", και είναι ικανές να σχηματίσουν νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου-ανόργανων δομών μέσω διαλυμάτων. Μια από αυτές είναι η **φωτοχημική αναγωγή**, η οποία παρέχει ένα ομοιόμορφο αναγωγικό περιβάλλον σε διάλυμα, στο οποίο δεν απαιτείται η προσθήκη κάποιου

αντιδραστηρίου.⁹³ Ημιαγωγοί με μεγάλα ενεργειακά διάκενα είναι φωτοκαταλυτικά ενεργοί σε UV-visible ακτινοβολία, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του GO μιας φωτοπαραγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοϋβριδικών υλικών rGO-ημιαγωγών. Μέχρι τώρα, έχουν αναφερθεί διάφοροι ημιαγωγοί, οι οποίοι έχουν συνδυαστεί με νανοφύλλα rGO, μέσω φωτοχημικής αναγωγής, οι οποίοι είναι ενεργοί στην υπεριώδη ακτινοβολία, όπως TiO₂ και ZnO, αλλά και στο ορατό, όπως WO₃ και BiVO₄. Πέρα από τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του GO για τη σύνθεση νανοϋλικών γραφενίου-ημιαγωγών, μπορούν να σχηματιστούν και νανοσωματίδια γραφενίου-μετάλλου με αναγωγή των μεταλλικών αλάτων μέσω φωτο-ακτινοβολήσης (*photo-irradiation*).

Η *εναπόθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα* (*microwave-assisted*), είναι ακόμη μια μέθοδος σύνθεσης, η οποία το τελευταίο διάστημα χρησιμοποιείται όλο και πιο συχνά για τη σύνθεση νανοϋλικών. Πλεονεκτεί, έναντι των συμβατικών μεθόδων, στην ομοιόμορφη και πολύ γρήγορη θέρμανση του μείγματος της αντίδρασης.⁹³ Μεγάλη ποικιλία νανοϋλικών, συμπεριλαμβανομένων μετάλλων, κραμάτων και ημιαγωγών, έχουν παρασκευαστεί με αυτήν τη μέθοδο με χαρακτηριστικά μικρό μέγεθος νανοσωματιδίων. Η χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας επιτρέπει την ταυτόχρονη αναγωγή του GO και των μεταλλικών ιόντων, με αποτέλεσμα τον γρήγορο σχηματισμό νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου-μετάλλου. Οι El-Shall et al.¹⁰², ανέφεραν την υποβοηθούμενη από μικροκύματα σύνθεση διαφόρων νανοϋβριδικών rGO-μετάλλων, όπως Au, Ag, Cu, Pd, Cu και Pd, σε υδατικά και οργανικά μέσα. Στα πειράματά τους, τόσο το GO, όσο και τα πρόδρομα μεταλλικά άλατα ανάχθηκαν ταυτόχρονα με αναγωγικά μέσα όπως υδραζίνη ή με αναγωγικά διαλύματα όπως ολεϋλαμίνη, με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας.

Παρόμοια κατεργασία με τα μικροκύματα, που προκαλούν θέρμανση, είναι και η *επιβολή υπερήχων* (*sonication-assisted method*) σε κάποιο υγρό, η οποία είναι εξίσου ικανή να προκαλέσει θέρμανση, αν και ο μηχανισμός είναι θεμελιωδώς διαφορετικός. Η υπερήχηση ενός υγρού οδηγεί στην ηχητική σπηλαιώση, δηλαδή την ανάπτυξη και τη βίαιη κατάρρευση μικροφυσαλίδων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλών εντοπισμένων ενεργών σημείων (*hot spots*), με χαρακτηριστικά πολύ υψηλή θερμοκρασία και διάρκεια ζωής της τάξεως των μερικών νανοδευτερολέπτων ή και λιγότερο. Ως εκ τούτου, οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κυρίως στο

εσωτερικό των φυσαλίδων. Η επιβολή υπερήχων χρησιμοποιείται, κατά κόρον, στην αποφλοίωση του γραφίτη προς το σχηματισμό των γραφενικών φύλλων. Ωστόσο, η υποβοηθούμενη από υπερήχους σύνθεση, αποτελεί ένα νέο τρόπο παρασκευής γραφενικών-ανόργανων νανοϋβριδικών υλικών.⁹³

- Μέσω υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής μεθόδου

Μέχρι στιγμής, η χρήση της υδροθερμικής μεθόδου, δηλαδή σε διάλυμα νερού, ή της διαλυτοθερμικής μεθόδου, δηλαδή σε πολικούς διαλύτες, είναι οι πιο συχνές μέθοδοι για το σχηματισμό ανόργανων νανοκρυστάλλων. Αυτές οι τεχνικές εκτελούνται σε υψηλής θερμοκρασίας διαλύματα με υψηλή πίεση ατμών μέσα σε δοχείο πίεσης από χάλυβα, γνωστό και ως αυτόκλειστο.

Μέσω αυτών των μεθόδων, έχουν παρασκευαστεί νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου με μεταλλικά οξείδια και υδροξείδια αλλά και με χαλκογενίδια, χρησιμοποιώντας το GO ως πρόδρομο του γραφενίου. Αν και έχουν αναφερθεί και σύνθεση του rGO με διάφορα ευγενή αέρια.¹⁰³ Μέσω της υψηλής θερμοκρασίας και της πολύωρης διαδικασίας, το GO μπορεί να αναχθεί είτε μερικώς είτε εντελώς.¹⁰⁴ Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται αναγωγικοί παράγοντες ούτως ώστε να επιτευχθεί η ολοκληρωτική αναγωγή του GO.

- Εναπόθεση μέσω αέριας φάσης

Η *φυσική εναπόθεση ατμών* (*physical vapor deposition, PVD*) είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγραφούν καθαρά φυσικές τεχνικές, με τις οποίες πραγματοποιείται η απόθεση στερεού υλικού, το οποίο είναι σε μορφή ατμού, μέσω της συμπύκνωσης του πάνω σε διάφορες επιφάνειες, όπως η εναπόθεση υπό κενό και η ιοντοβολή (*sputtering*).^{90,93,101} Το πλεονέκτημα των PVD μεθόδων είναι πως η απόθεση των ανόργανων νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί κατευθείαν πάνω στην επίπεδη επιφάνεια του καθαρού γραφενίου, χωρίς να χρειάζεται κάποια επεξεργασία πριν για τη δημιουργία ατελειών, με σκοπό να ξεκινήσει από εκεί η εναπόθεση.

Ωστόσο, η πιο δημοφιλής μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι η *χημική εναπόθεση ατμών* (*chemical vapor deposition, CVD*), η οποία προσφέρει στερεά υλικά, πάνω σε επιφάνεια υποστρώματος, υψηλής καθαρότητας και υψηλής απόδοσης.^{90,93,101} Σε μια τυπική CVD διεργασία, η πρόδρομη αέρια ουσία διοχετεύεται πάνω από το υπόστρωμα, και λόγω αντίδρασης της ή αποσύνθεσης της

παράγεται το επιθυμητό υλικό πάνω σε αυτό. Η CVD μέθοδος, σε σύγκριση με τις PVD μεθόδους, πλεονεκτεί όσον αφορά το ρυθμό εναπόθεσης, ο οποίος είναι υψηλότερος, την ελεγχόμενη σύνθεση καθώς και τον φθηνότερο εξοπλισμό. Μέσω της CVD μεθόδου, έχει πραγματοποιηθεί η εναπόθεση διαφόρων νανοδομών ημιαγωγών πάνω σε γραφένιο, όπως νανοσωματίδια CdSe, νανοράβδοι ZnO και ZnS νανοκαλώδια.

4.4 Εφαρμογές νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/GO-ανόργανων δομών

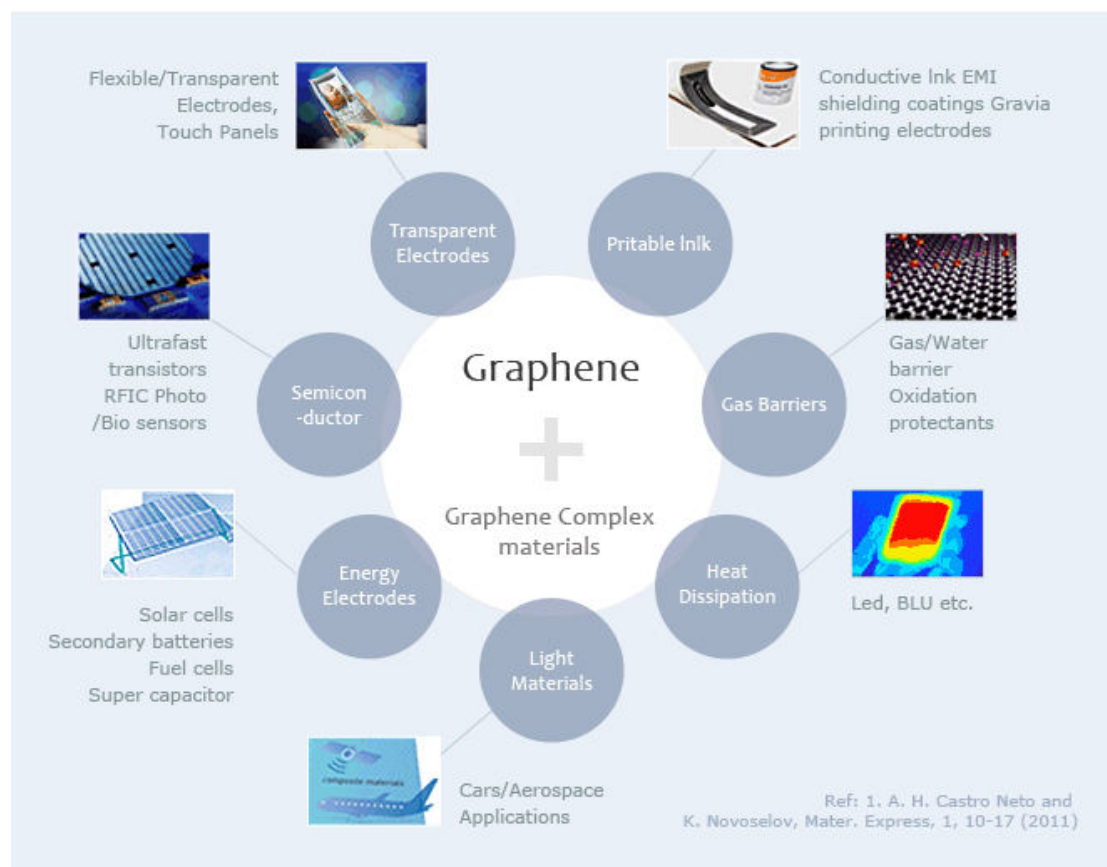
Όπως συζητήθηκε παραπάνω, το γραφένιο και τα παράγωγα του μπορούν να συνδυαστούν με διάφορα ανόργανα νανοϋλικά και με διάφορες τεχνικές σύνθεσης. Τέτοιου είδους νανοϋλικά είναι αναμενόμενο, όχι μόνο να διατηρήσουν τις εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου ή του δεύτερου συστατικού, αλλά να βελτιωθούν σημαντικά οι ήδη υπάρχουσες ιδιότητες των δυο υλικών λόγω της συνεργασίας τους.

Η αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια, καθώς και οι αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση και την υπερθέρμανση του πλανήτη, έχουν καταστήσει αναγκαία την ανάπτυξη συσκευών αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας με υψηλές ενεργειακές πυκνότητες και υψηλή δύναμη. Υβριδικά υλικά που βασίζονται στο γραφένιο, θεωρούνται ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση ως υλικά ηλεκτροδίων σε συσκευές που σχετίζονται με την ενέργεια, εξαιτίας της πολύ υψηλής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας, της υψηλής ειδικής επιφάνειας, της καλής χημικής σταθερότητας, των εξαιρετικών μηχανικών αντοχών και του ευρύ χημικού παραθύρου τους. Πρόσφατα, νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου ή παραγώγων του σε συνδυασμό με ανόργανα υλικά έχουν μελετηθεί για εφαρμογή τους σε συσκευές μετατροπής ή αποθήκευσης ενέργειας, όπως υπερπυκνωτές, μπαταρίες Li ιόντων, ηλιακά-φωτοβολταϊκά πάνελ και κελιά καυσίμου.^{90,93}

Η ταχεία ανάπτυξη του γραφενίου και των παραγώγων του παρέχει νέες προοπτικές και για την εξέλιξη της αναλυτικής επιστήμης. Τα γραφενικά φύλλα, λόγω της μεγάλης ενεργής επιφάνειας και της υψηλής αγωγιμότητας τους, σε συνδυασμό με άλλες ανόργανες δομές μπορούν να προσφέρουν στο πεδίο της αναλυτικής χημείας νέες βελτιωμένες λειτουργίες των αναλυτικών συστημάτων ανίχνευσης, όπως είναι οι αισθητήρες αερίου και οι βιοαισθητήρες.

Σύνθετα που βασίζονται στο γραφένιο σε συνδυασμό με ημιαγώγιμα νανοσωματίδια μπορούν να βρουν εφαρμογές στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής, καθώς το γραφένιο λόγω της υψηλής αγωγιμότητάς του μπορεί να λειτουργήσει σαν αποτελεσματική μήτρα μεταφοράς ηλεκτρονίων που επιβραδύνει τις αντιδράσεις ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φωτορεύματος. Μέχρι τώρα, οι οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές έχουν επικεντρωθεί στο φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ υπεριώδους-ορατού φωτός. Στην περίπτωση που αυτό το φάσμα διευρυνθεί, τέτοια υλικά θα μπορούν να βρουν εφαρμογή σε επίπεδες ενεργά οπτικές πηγές και ως ρυθμιστές και διακόπτες μηκών κυμάτων στις τηλεπικοινωνίες.

Το μόνο σίγουρο πως το γραφένιο και τα παράγωγα του σε συνδυασμό με διάφορες ανόργανες δομές, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σύνθετων υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες, όπου το πεδίο εφαρμογών τους είναι μεγάλο και συνεχώς διευρύνεται.



Εικόνα 4.1: Εφαρμογές σύνθετων υλικών γραφενίου και των παραγώγων του.

4.5 Σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων GO/ZnSe

Η σύνθεση του ZnSe αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα θέματα επιστημονικής μελέτης στον τομέα των ημιαγωγών, καθώς πρόκειται για έναν από τους σημαντικότερους ημιαγωγούς τύπου II-IV με ευρύ ενεργειακό χάσμα $\sim 2,7$ eV και υψηλή ενέργεια εξιτονίων (~ 21 meV) σε θερμοκρασία δωματίου. Παρουσιάζει ως υλικό μεγάλη διαπερατότητα, υψηλή φωτεινή απόδοση και χαμηλό συντελεστή απορρόφησης. Όλες αυτές οι ιδιότητες, το καθιστούν ένα υλικό με πολλές πιθανότητες σε εφαρμογές που αφορούν φωτοκατάλυση, αισθητήρες, οπτοηλεκτρονικές, φωτοχημικές και σε πολλά ακόμη πεδία.

Το γραφένιο, ένα μονοστρωματικό υλικό στο οποίο τα άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 υβριδισμούς και είναι διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα δυο διαστάσεων, έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον από τις πρώτες μέρες την ανακάλυψής του. Το οξείδιο του γραφενίου έχει παρόμοια δομή με το γραφένιο, με την διαφορά ότι στην επιφάνεια του υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υδροφιλικών λειτουργικών ομάδων, όπως εποξυ-, υδροξυλ και καρβοξυλ- ομάδες, οι οποίες του προσδίδουν πολύ καλή διαλυτότητα στο νερό. Ωστόσο, η αναγωγή του GO, του προσδίδει παρόμοιες ιδιότητες με το γραφένιο. Για αυτόν το λόγο, το GO αποτελεί την πρώτη επιλογή ως υλικό για την παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών που βασίζονται στο γραφένιο. Τέλος, το GO παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλη ευελιξία και καλή οπτική διαφάνεια, επομένως είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

Την τελευταία δεκαετία, τα νανοδομημένα υλικά του GO και του ZnSe έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον και αποτελούν αντικείμενο έρευνας, εξαιτίας των νέων και βελτιωμένων λειτουργιών που παρουσιάζουν, οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν από κάθε συστατικό ξεχωριστά, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική, στην κατάλυση, στις μπαταρίες Li ιόντων (LIBs), στις εκπομπές πεδίου και σε άλλες.

Τα νανοϋβριδικά υλικά ZnSe/γραφενίου όσον αφορά τη χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, αναμένεται να παρουσιάσουν μια αυξημένη φωτοδραστικότητα με αποτέλεσμα να έχουν εξαιρετικές ιδιότητες στην ακτινοβολία ορατού φωτός. Οι Chen et al.¹⁰⁵, μελέτησαν τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnSe ενισχυμένου με άζωτο υπό την επίδραση του ορατού φωτός. Σύμφωνα με τα

αποτελέσματα της μελέτης τους, ανέφεραν ότι η υψηλή φωτοκαταλυτική δράση που εμφανίζει το νανοϋβριδικό υλικό, συνεισφέρει στην προώθηση συλλογής φορτίου στην επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα τη βελτίωση της διαχωριστικής ικανότητας. Οι Liu et al.¹⁰⁶, ανέφεραν το σχηματισμό νανοϋβριδικών υλικών ZnSe · xN₂H₄ / GO και ZnSe / N-GO, τα οποία παρουσίασαν εξαιρετική φωτοκαταλυτική δράση στη βαφή του μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue) υπό την επίδραση ακτινοβολίας ορατού. Οι Ullah et al.¹⁰⁷, παρασκεύασαν νανοϋβριδικό υλικό ZnSe/GO μέσω υδροθερμικής μεθόδου ενός σταδίου. Οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης που επέδειξε το νανοϋβριδικό υλικό ZnSe/GO σε οργανικές βαφές ήταν σημαντικά υψηλοί. Μάλιστα, η επαναχρησιμοποίηση του υλικού έδειξε εξαιρετική σταθερότητα. Οι Zhang et al.¹⁰⁸, περιέγραψαν μια εύκολη διαδικασία για την παραγωγή νανοϋβριδικού υλικού ZnSe/rGO για την εφαρμογή του ως υλικό ηλεκτροδίων για μπαταρίες Li ιόντων. Τα νανοσωματίδια ZnSe "αγκυροβόλησαν" πάνω στο γραφενικό πλέγμα μέσω υδροθερμικής μεθόδου ενός σταδίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης, έδειξαν πως η συνέργεια των δυο συστατικών, σχηματίζει νανοϋβριδικό υλικό που εμφανίζει υψηλή αναστρέψιμη χωρητικότητα (876 mAh/g μετά από 50 κύκλους) και εξαιρετική κυκλική απόδοση.

Κεφάλαιο 5:

Σύνθεση υποβοηθούμενη με μικροκύματα και ιοντικά υγρά

Τις τελευταίες δεκαετίες όλο και πιο συχνά γίνεται αναφορά στην Πράσινη Χημεία, καθώς η ανθρωπότητα έρχεται αντιμέτωπη με τους κινδύνους τόσο της ενεργειακής κρίσης, όσο και της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ως «Πράσινη Χημεία» ορίζεται *«η ανάπτυξη, ο σχεδιασμός και η εφαρμογή χημικών προϊόντων και διαδικασιών με στόχο τη μείωση ή της εξάλειψη της χρήσης και δημιουργίας επικίνδυνων ουσιών»*, όπως διατυπώθηκε από τους Anastas και Warner,¹⁰⁹ οι οποίοι δημοσίευσαν μια λίστα με τις 12 βασικές αρχές της Πράσινης Χημείας.

Οι πιο σημαντικές αρχές αυτής της λίστας είναι η ανάπτυξη ασφαλέστερων χημικών και διαλυτών, όσο το δυνατόν λιγότερη χρήση διαλυτών και βοηθητικών μέσων, ελαχιστοποίηση της ενέργειας που απαιτείται για μια διεργασία και ασφαλέστερες συνθήκες διεξαγωγής αντιδράσεων για την αποφυγή ατυχημάτων.¹¹⁰ Όλες οι παραπάνω αρχές ικανοποιούνται τόσο με τη χρήση ιοντικών υγρών (*Ionic Liquids, ILs*) σε χημικές διεργασίες, όσο και με τη χρήση μικροκυμάτων (*Microwave irradiation, MW*), ως μέσο θέρμανσης.

Είναι ευρέως γνωστό πως η τεχνολογία της θέρμανσης με χρήση μικροκυμάτων είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος, ακόμη και για βιομηχανική εφαρμογή, η οποία προάγει τις αρχές της πράσινης χημείας. Συγκρινόμενη με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης μερικά από τα πλεονεκτήματα που μπορεί να επιδείξει είναι μειωμένη κατανάλωση ενέργειας, μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης, υψηλότερη απόδοση αντίδρασης, κάνει χρήση ελεγχόμενης και ασφαλέστερης πηγής θέρμανσης και

βελτιώνει την εκλεκτικότητα του προϊόντος και τη χημική απόδοση. Τα τελευταία χρόνια υπήρξε εκτεταμένη έρευνα σχετικά με τη σύνθεση διαφόρων ανόργανων νανοϋλικών, που περιλαμβάνουν μέταλλα, οξειδία μετάλλων και σουλφίδια μετάλλων, με τη βοήθεια της θέρμανσης με χρήση μικροκυμάτων.¹¹¹⁻¹¹³

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χημικές διεργασίες ως αντικαταστάτες των πτητικών οργανικών διαλυτών, στα πλαίσια μιας πιο φιλικής προς το περιβάλλον τεχνολογίας. Έχει αποδειχτεί μέσα από μια πληθώρα μελετών πως είναι χρήσιμα, εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους όπως χαμηλή τάση ατμών, υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή διαλυτότητα, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, έχουν την δυνατότητα να δρουν ως καταλύτες, δεν είναι εύφλεκτα και διαβρωτικά.

Διαφορετικές τεχνολογίες και μεθοδολογίες παρέχουν τη δυνατότητα να συνδυαστούν με σκοπό να δώσουν ποικίλες διεργασίες για τη σύνθεση προϊόντων σε κλίμακα εργαστηρίου και για την παραγωγή καθαρότερων χημικών, φιλικές προς το περιβάλλον. Σε αυτό το πλαίσιο, το τελευταίο διάστημα κυριαρχεί μια τάση όσον αφορά τη σύνθεση με αντιδραστήρα μικροκυμάτων χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά (*Microwave-Assisted Ionic Liquids Method, MAILs*) ως διαλύτες, συν-διαλύτες ή καταλύτες. Εξαιτίας της ιοντικής τους φύσης, τα ιοντικά υγρά, επιτρέπουν ιδιαίτερα αποτελεσματικά την αλληλεπίδρασή τους με τη μικροκυματική ενέργεια, με αποτέλεσμα την ταχεία παραγωγή προϊόντων με γενικά υψηλές αποδόσεις, το σχηματισμό νέων υλικών, αλλά και νέων μορφολογιών για ήδη γνωστά υλικά προσδίδοντάς τους μια "πράσινη" πλευρά.

Η μέθοδος MAILs συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της μικροκυματικής ακτινοβολίας, ως πηγή θέρμανσης, και των ιοντικών υγρών, ως καταλύτης, διαλύτης, προσθετικά ή συν-καταλύτης, για το σχηματισμό οργανικών, ανόργανων και πολυμερών υλικών και είναι σίγουρο πως ως μέθοδος μπορεί να ανταποκριθεί στην αυξανόμενη ζήτηση για φιλικότερες προς το περιβάλλον χημικές διεργασίες.

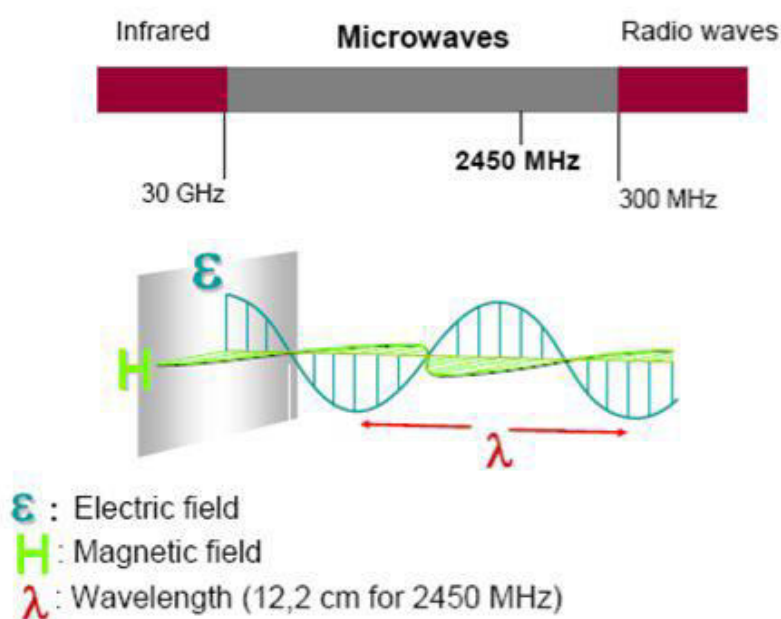
5.1 Θέρμανση με μικροκύματα

Η θερμική επίδραση των μικροκυμάτων ανακαλύφθηκε τυχαία το 1945 από τον Percy LeBaron Spencer, έναν Αμερικανό μηχανικό και εφευρέτη, που εργαζόταν στην Raytheon Co.¹¹⁴ Ο Spencer, καθώς εργαζόταν με μικροκυματικές λυχνίες

ραντάρ, ανακάλυψε πως μια σοκολάτα που είχε στην τσέπη του είχε λιώσει. Συνειδητοποίησε πως το λιώσιμο της σοκολάτας οφειλόταν στην επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας με την οποία εργαζόταν.

Τα μικροκύματα είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, της οποίας τα όρια συχνοτήτων κυμαίνονται από 300 έως 300,000 MHz και αντιστοιχούν σε μήκη κύματος μεταξύ 1cm έως 1m. Αυτό την τοποθετεί μεταξύ της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία έχει μικρότερα μήκη κύματος (1-25 cm), και τις ραδιοσυχνότητες.¹¹⁵

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα μικροκύματα είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας και ως εκ τούτου συνίστανται από μια ηλεκτρική συνιστώσα και μια μαγνητική συνιστώσα κάθετες μεταξύ τους (Εικόνα 5.1). Μόνο το ηλεκτρικό πεδίο μεταφέρει ενέργεια με στόχο τη θέρμανση, ενώ οι αλληλεπιδράσεις του μαγνητικού πεδίου δεν αποτελούν σημαντικό παράγοντα στην παραγωγή θερμότητας.¹¹⁶

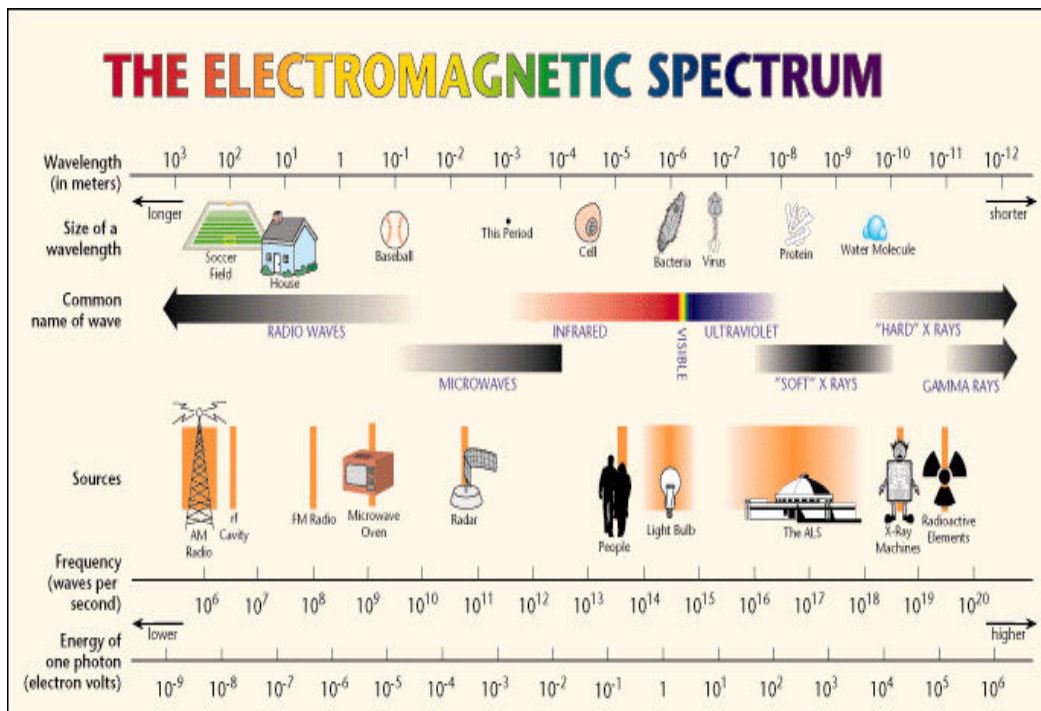


Εικόνα 5.1: Εύρος συχνοτήτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η ταχύτητα κίνησης τους είναι αυτή του φωτός (300,000 km/s), ενώ η κβαντική τους ενέργεια (0,037 kcal/mol) είναι αρκετά χαμηλή, σε σχέση με την ενέργεια που απαιτείται για το σπάσιμο των μοριακών δεσμών (80-120 kcal/mol). Με βάση όλα τα παραπάνω, αντιλαμβάνεται κανείς εύκολα πως τα μικροκύματα δεν είναι ικανά να επιδράσουν στη δομή των μορίων.^{115,116} Ο σχηματισμός ή η

καταστροφή των χημικών δεσμών με μικροκύματα, επιτυγχάνεται ολοκληρωτικά διαμέσου της μεταφοράς κινητικής ενέργειας.

Μόνο οι συχνότητες μικροκυμάτων 915, 2450, 5800 και 22,125 MHz πρέπει να χρησιμοποιούνται υποχρεωτικά για βιομηχανική χρήση, επιστημονική έρευνα και ιατρικές εφαρμογές, εκτός και αν η συσκευή προστατεύεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μη συμβαίνει διαρροή ακτινοβολίας, προκειμένου να μην υπάρχουν παρεμβολές σε ραντάρ και τηλεπικοινωνίες. Η κοινώς χρησιμοποιούμενη συχνότητα σε σπίτια και σε εργαστήρια για θέρμανση με μικροκύματα είναι 2450 MHz (μήκος κύματος περίπου 12.24 cm). Στα 2450 MHz το πεδίο ταλαντώνεται $4,9 \times 10^9$ φορές το δευτερόλεπτο και οι δονήσεις των μορίων δημιουργούν θερμότητα που μπορεί να οδηγήσει σε ρυθμούς θέρμανσης των $10 \text{ }^\circ\text{C/sec}$ όταν χρησιμοποιούνται ισχυρά κύματα.¹¹⁴

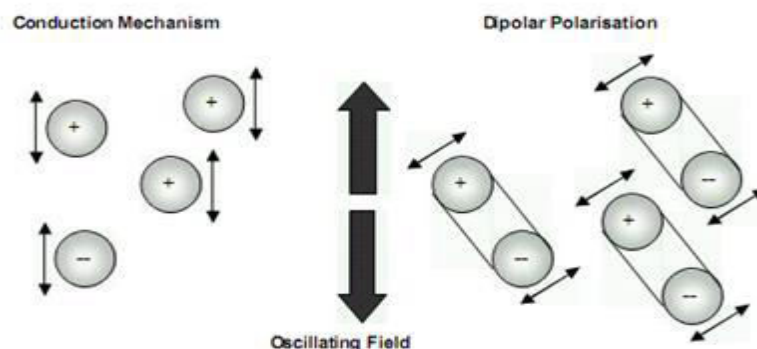


Εικόνα 5.2: Συχνότητες μικροκυμάτων και εφαρμογές.

Η διαφορά μεταξύ της ενέργειας των μικροκυμάτων και των άλλων μορφών ακτινοβολίας, όπως X- και γ- ακτινοβολία, είναι ότι η ενέργεια των μικροκυμάτων είναι μη ιονίζουσα με αποτέλεσμα να παρέχει μόνο θερμική ενεργοποίηση, χωρίς να μεταβάλει τη μοριακή δομή των ουσιών.^{115,116}

5.1.1 Μικροκυματική Χημεία: Βασικές αρχές

Η θερμική ενεργοποίηση που προσφέρει η ενέργεια των μικροκυμάτων σε μια ουσία, βασίζεται σε δυο θεμελιώδεις μηχανισμούς: τη **διηλεκτρική πόλωση** και την **ιοντική αγωγιμότητα**.¹¹⁷ Τα δίπολα του μείγματος συμμετέχουν στην επίδραση της διηλεκτρικής πόλωσης, ενώ τα φορτισμένα σωματίδια του δείγματος συμβάλλουν στην ιοντική αγωγιμότητα (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Οι μηχανισμοί της διηλεκτρικής πόλωσης και της ιοντικής αγωγιμότητας.

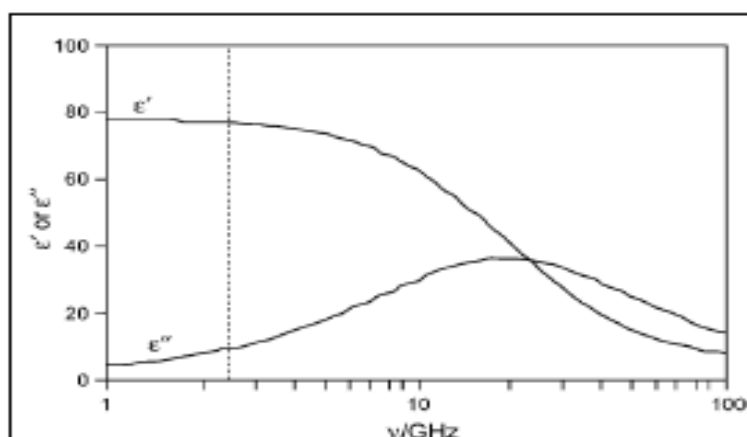
Όταν το δείγμα ακτινοβολείται σε συχνότητες μικροκυμάτων, τα δίπολα και τα ιόντα τείνουν να ευθυγραμμιστούν με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Καθώς το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται, τα μοριακά δίπολα επιχειρούν συνεχώς να ευθυγραμμιστούν με τις αλλαγές του πεδίου ενώ παράλληλα με αυτή τη διαδικασία χάνεται ενέργεια υπό μορφή θερμότητας μέσω της τριβής μεταξύ των μορίων και των διηλεκτρικών απωλειών (διηλεκτρική θέρμανση).¹¹⁷

Το ποσό της θερμότητας που παράγεται από αυτή τη διαδικασία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ικανότητα των διπόλων να ευθυγραμμίζονται με τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Εάν τα δίπολα δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο που χρειάζονται για να ευθυγραμμιστούν (ακτινοβολία υψηλής συχνότητας) ή ευθυγραμμίζονται πολύ γρήγορα με το εφαρμοζόμενο πεδίο (ακτινοβολία χαμηλής συχνότητας), τότε δεν επέρχεται θέρμανση. Η συχνότητα των 2450 MHz, στην οποία λειτουργούν όλα τα εμπορικά συστήματα βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών άκρων και παρέχει στα δίπολα αρκετό χρόνο έτσι ώστε να ευθυγραμμιστούν με το εφαρμοζόμενο πεδίο.

Όσον αφορά την ιοντική αγωγιμότητα, τα φορτισμένα σωματίδια ενός δείγματος, που βρίσκονται διαλυμένα σε αυτό, ταλαντώνονται μπρός-πίσω κάτω από την επίδραση της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να συγκρούονται με γειτονικά μόρια ή άτομα. Αυτές οι συγκρούσεις προκαλούν κίνηση, ικανή να δημιουργήσουν θερμότητα.^{118,119}

Η ικανότητα μιας συγκεκριμένης ουσίας να μετατρέπει τη μικροκυματική ενέργεια σε θερμότητα σε μια συγκεκριμένη συχνότητα και θερμοκρασία καθορίζεται από το λεγόμενο συντελεστή απωλειών « $\tan\delta$ ». Αυτός ο παράγοντας απώλειας εκφράζεται ως το πηλίκο $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$, όπου « ϵ'' » είναι η διηλεκτρική απώλεια (dielectric loss), που είναι ενδεικτική της αποτελεσματικότητας με την οποία η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμότητα, και « ϵ' » είναι η διηλεκτρική σταθερά, η οποία περιγράφει την ικανότητα των μορίων να είναι πολωμένα από το ηλεκτρικό πεδίο.^{117,118}

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η μεταβολή των σταθερών ϵ'' και ϵ' για το νερό συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη συχνότητα των 2450 MHz. Αυτά τα δεδομένα, καταγράφηκαν με τη βοήθεια μιας εξελιγμένης συσκευής μέτρησης μικροκυμάτων. Με τη χρήση αυτού του οργάνου, μπορούν να καθοριστούν οι τιμές ϵ'' , ϵ' , και $\tan\delta$ για διάφορες ουσίες σε συγκεκριμένη τιμή συχνότητας και θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.3: Διηλεκτρικές σταθερές ϵ'' , ϵ' , και $\tan\delta$ του νερού σε συνάρτηση με τη συχνότητα της μικροκυματικής ακτινοβολίας.

Σε γενικές γραμμές σε ένα μέσο αντίδρασης για αποτελεσματική απορρόφηση και κατά συνέπεια καλή απόδοση θέρμανσης απαιτείται διαλύτης με υψηλή τιμή $\tan\delta$.

Ένας διαλύτης που χρησιμοποιείται στη μικροκυματική χημεία, μπορεί να χαρακτηριστεί ως υψηλής απορρόφησης αν $\tan\delta > 0,5$, μεσαίας απορρόφησης για $0,1 < \tan\delta < 0,5$ και χαμηλής απορρόφησης για τιμές $\tan\delta < 0,1$.¹¹⁹ Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι συντελεστές απωλειών για ορισμένους κοινούς οργανικούς διαλύτες για συχνότητα μικροκυμάτων 2450 MHz και θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 5.1: Συντελεστές απωλειών ($\tan\delta$) διαφόρων διαλυτών στα 2450 MHz.¹²⁰

Διαλύτης	$\tan\delta$	Διαλύτης	$\tan\delta$	Διαλύτης	$\tan\delta$	Διαλύτης	$\tan\delta$
EG	1,350	DMF	0,161	Methanol	0,659	Acetone	0,054
Ethanol	0,941	1,2-dichloroethene	0,127	1,2-dichlorobenzane	0,280	Tetrahydrofuran	0,047
DMSO	0,825	Water	0,123	NPM	0,275	Dicloromethane	0,042
2-propanol	0,799	Clorobenzene	0,101	[Bmim]PF ₆	0,185	Tolyene	0,040
Formic acid	0,722	Acetonitrile	0,062	Acetic acid	0,174	Hexane	0,020

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως οι διηλεκτρικές ιδιότητες των περισσότερων διαλυτών επηρεάζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Η αιθανόλη, για παράδειγμα, η οποία ανήκει στους υψηλής απορρόφησης διαλύτες σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει συντελεστή απωλειών 0,941 κατά τη θέρμανση της, έχει παρατηρηθεί πως ο συντελεστής απωλειών μειώνεται. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία 100 °C είναι ίσος με 0,270, ενώ σε θερμοκρασία 200 °C 0,080.¹²⁰ Αυτό συμβαίνει καθώς στη συχνότητα 2,45 GHz οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες, όπως η αιθανόλη, θερμαίνονται κυρίως από το μηχανισμό της διηλεκτρικής πόλωσης, επομένως η ικανότητά τους να απορροφούν τη μικροκυματική ακτινοβολία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε αντίθεση, η θέρμανση του ιοντικού υγρού εξαφθοροφωσφορικό άλας του 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο ([Bmim][PF₄]), επιτυγχάνεται μέσω του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα η ικανότητα του να απορροφά τη μικροκυματική ακτινοβολία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.¹¹⁷ Ο συντελεστής απωλειών του [Bmim][PF₄] από 0,185 σε θερμοκρασία δωματίου, αυξάνεται κατακόρυφα σε 1,804 στους 100 °C, ενώ στους 200 °C είναι 3,592.¹²⁰ Ως εκ τούτου, τα ιοντικά υγρά μπορούν να χαρακτηριστούν ως "ακράιοι" απορροφητές της MW ακτινοβολίας, γεγονός που καθιστά πολύ δύσκολο την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας και τον έλεγχο της αντίδρασης κατά τη χρήση τους σε MW θέρμανση.¹²¹

Στην περίπτωση επιβολής MW ακτινοβολίας σε ένα μαγνητικό υλικό, εκτός από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Σε αυτήν την περίπτωση, οι αντίστοιχοι όροι είναι η μαγνητική διαπερατότητα, m' , και ο συντελεστής μαγνητικής απώλειας, m'' . Ο συντελεστής μαγνητικής απώλειας, αντιπροσωπεύει τη μαγνητική απώλεια που προκύπτει από τη χαλάρωση και τις διεργασίες συντονισμού υπό την επίδραση του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου.¹²²

Μικροκυματικά Φαινόμενα

Από τις πρώτες κιόλας μέρες της χρήσης των μικροκυμάτων στη σύνθεση υλικών, ο παρατηρούμενος ρυθμός επιτάχυνσης ή το γεγονός ότι το προϊόν της αντίδρασης ήταν διαφορετικό από το προϊόν της αντίδρασης που είχε πραγματοποιηθεί με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης στην ίδια θερμοκρασία, οδήγησαν στην υποψία της ύπαρξης "μικροκυματικών" φαινομένων.¹²³ Ο περισσότεροι επιστήμονες, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση, θεωρούν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις, οι παρατηρούμενοι ρυθμοί επιτάχυνσης οφείλονται σε θερμικά/κινητικά φαινόμενα, δηλαδή ότι είναι συνέπεια της υψηλής θερμοκρασίας της αντίδρασης, η οποία μπορεί να επιτευχθεί πολύ γρήγορα όταν πολικά υλικά υπόκεινται σε μικροκυματική ακτινοβολία.¹²⁴⁻¹²⁶

Εκτός από τα θερμικά/κινητικά φαινόμενα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη φαινόμενα τα οποία προκαλούνται από την ύπαρξη των μηχανισμών της μικροκυματικής διηλεκτρικής θέρμανσης. Αυτά τα φαινόμενα, είναι γνωστά ως "ειδικά μικροκυματικά φαινόμενα" και ορίζονται ως οι ρυθμοί επιτάχυνσης που δεν μπορούν να επιτευχθούν ή να αναπαραχθούν με συμβατικούς τρόπους θέρμανσης, αλλά στην ουσία συνεχίζουν να αποτελούν θερμικά φαινόμενα.^{118,126} Η κατηγορία αυτών των φαινομένων περιλαμβάνει τα εξής χαρακτηριστικά παραδείγματα^{126,127}:

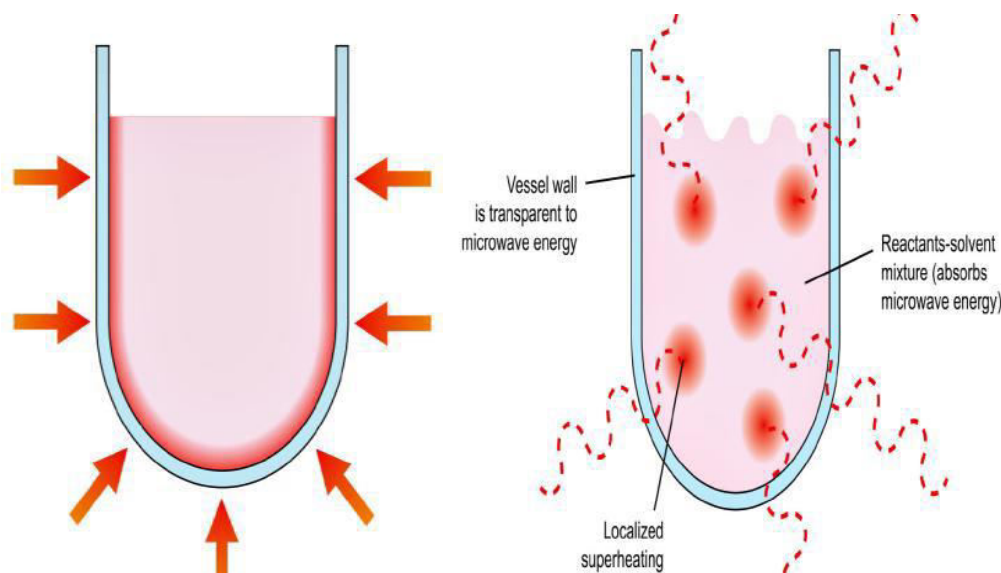
- Το φαινόμενο της υπερθέρμανσης των διαλυτών σε ατμοσφαιρική πίεση
- Η επιλεκτική θέρμανση των ετερογενών καταλυτών, οι οποίοι απορροφούν ισχυρά τη μικροκυματική ακτινοβολία ή των αντιδραστηρίων όταν βρίσκονται σε λιγότερο πολικά μέσα αντίδρασης και
- Η εξάλειψη των φαινομένων τοιχωμάτων, που προκαλούνται από τις ανεστραμμένες θερμοκρασιακές διαφορές.

Θα πρέπει να τονιστεί, πως οι ρυθμοί επιτάχυνσης που εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία, ουσιαστικά παραμένουν αποτέλεσμα θερμικού φαινομένου, καθώς η γρήγορη και σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης, αν και είναι δύσκολο να προσδιοριστεί πειραματικά η ακριβής θερμοκρασία της αντίδρασης. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί ερευνητές, οι οποίοι υποστηρίζουν την ύπαρξη και μια τρίτης μορφής φαινομένων, των μη θερμικών φαινομένων, τα οποία συχνά ονομάζονται και α-θερμικά φαινόμενα. Σε αυτά, ανήκουν οι ρυθμοί επιτάχυνσης των αντιδράσεων όπου δεν μπορούν να ερμηνευτούν από τα προηγούμενα δυο φαινόμενα, δηλαδή τα καθαρά θερμικά/κινητικά και τα ειδικά μικροκυματικά.^{118,126} Ουσιαστικά, αυτά τα μη θερμικά φαινόμενα προκύπτουν από την άμεση αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου με συγκεκριμένα μόρια του μέσου αντίδρασης. Υποστηρίζεται πως η παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να οδηγήσει σε προσανατολισμό των διπολικών μορίων και ως εκ τούτου, σε αλλαγές του παράγοντα A ή της ενέργειας ενεργοποίησης στην εξίσωση Arrhenius, $k = A \exp(-E_a/RT)$.¹²³ Παρόμοια δράση μπορεί να παρατηρηθεί σε πολικούς μηχανισμούς αντίδρασης, όπου η πολικότητα είναι αυξανόμενη από τη θεμελιώδη στη μεταβατική κατάσταση με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητας με τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης.

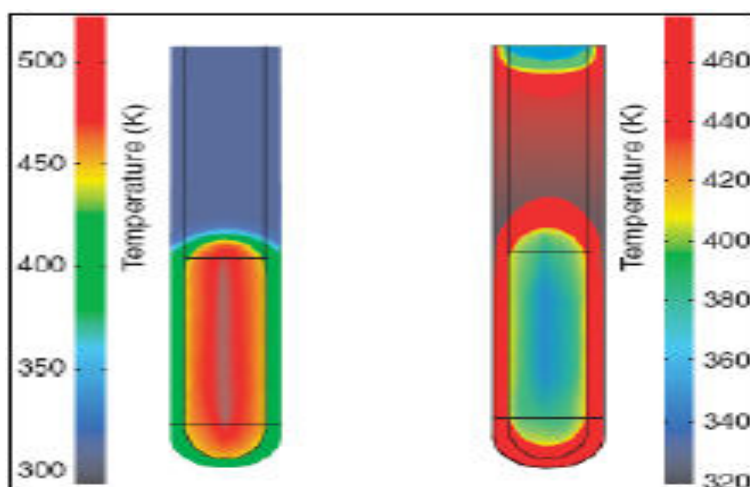
5.1.2 Πλεονεκτήματα μικροκυματικής ακτινοβολίας

Με τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης, όπως λύχνος Bunsen, ελαιόλουτρο, θερμαντικός μανδύας κ.α., η θερμότητα μεταφέρεται από μια εξωτερική πηγή αρχικά στην επιφάνεια του δοχείου αντίδρασης και στη συνέχεια προχωρά σταδιακά προς το εσωτερικό του μείγματος με τα αντιδρώντα συστατικά, με αποτέλεσμα η θέρμανση να είναι μια αργή διαδικασία και η θερμοκρασία του δοχείου να είναι υψηλότερη από αυτήν του μίγματος της αντίδρασης κατά τη θέρμανση (Εικόνες 5.4-5.5). Αντιθέτως, η θέρμανση με τη χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας οδηγεί σε αποτελεσματική εσωτερική θέρμανση, καθώς η μικροκυματική ενέργεια αλληλεπιδρά άμεσα με τα μόρια του μίγματος της αντίδρασης. Τα δοχεία αντίδρασης συνήθως είναι κατασκευασμένα από υλικά τα οποία είναι διαπερατά στην ακτινοβολία των μικροκυμάτων, όπως χαλαζία ή τεφλόν (πολυτετραφθοροαιθυλένιο, PTFE), με αποτέλεσμα η ενέργεια να μεταφέρεται κατευθείαν στα μόρια του μίγματος και συνεπώς πραγματοποιείται ταχύτερα η μεταφορά ενέργειας. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας στιγμιαίας τοπικής υπερθέρμανσης σε οτιδήποτε ανταποκριθεί στους

δύο μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας από τα μικροκύματα στην προς θέρμανση ουσία, δηλαδή στη διηλεκτρική πόλωση ή στην ιοντική αγωγιμότητα (Εικόνες 5.4-5.5).^{115,116}



Εικόνα 5.4: Θέρμανση με συμβατική μέθοδο (αριστερά) και με μικροκυματική ακτινοβολία (δεξιά).



Εικόνα 5.5: Ανεστραμμένη κλίμακα θερμοκρασιακών διαφορών στη θέρμανση με μικροκύματα, σε σχέση με τη θέρμανση με ελαιόλουτρο: Διαφορά στο προφίλ της θερμοκρασίας (μοντελοποίηση πεπερασμένων στοιχείων) έπειτα από 1 λεπτό θέρμανσης υπό την ακτινοβολία μικροκυμάτων (αριστερά) και την παραμονή σε ελαιόλουτρο (δεξιά). Η ακτινοβολία των μικροκυμάτων, αυξάνει τη θερμοκρασία σε ολόκληρο τον όγκο ταυτόχρονα, ενώ στον ελαιοθερμαινόμενο σωλήνα, θερμαίνονται πρώτα τα τοίχωμα του σωλήνα και έπειτα το μείγμα αντίδρασης μέσω αγωγής θερμότητας.

Στο παρελθόν, η μικροκυματική ακτινοβολία χρησιμοποιούνταν μόνο σε περιπτώσεις όπου για την εκτέλεση μιας αντίδρασης όλες οι άλλες επιλογές είχαν αποτύχει ή όταν για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης απαιτούνταν εξαιρετικά μεγάλοι χρόνοι και πολύ υψηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, αυτό έχει αλλάξει σε πολύ μεγάλο βαθμό, καθώς επιδεικνύουν σημαντικά πλεονεκτήματα, έναντι των συμβατικών μεθόδων, όπως^{115,116}:

- ✓ Ομοιόμορφη θέρμανση σε όλο το υλικό
- ✓ Αυξημένη ταχύτητα διεργασίας, επομένως μικρότεροι χρόνοι
- ✓ Υψηλή ικανότητα θέρμανσης
- ✓ Υψηλότερη καθαρότητα τελικού προϊόντος
- ✓ Μείωση των ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων
- ✓ Μείωση των απωλειών θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος
- ✓ Μειωμένες ενεργειακές απώλειες στο δοχείο της αντίδρασης
- ✓ Χαμηλό λειτουργικό κόστος

5.2 Ιοντικά υγρά

Τα τελευταία χρόνια τα ιοντικά υγρά έχουν προσελκύσει όλο και περισσότερη προσοχή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν προωθηθεί ως «πράσινοι» διαλύτες. Επιπλέον τα ιοντικά υγρά έχουν ενδιαφέρουσες χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αναμιξιμότητα, υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, χαμηλή τάση ατμών και ευρύ φάσμα ιξώδους.¹²⁸

Ο κοινός ορισμός των ιοντικών υγρών (ILs), ή ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου (RTILs), είναι ότι αυτά είναι υγρά κάτω από 100 °C και αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Η θέρμανση κανονικών αλάτων όπως το χλωριούχο νάτριο, σε υψηλή θερμοκρασία παράγει επίσης ένα υγρό το οποίο αποτελείται εξ ολοκλήρου από ιόντα, όμως αυτό είναι ένα τηγμένο άλας και δεν ορίζεται ως ιοντικό υγρό.¹²⁹ Τα ILs είναι υγρά σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C και μερικές φορές, σε θερμοκρασία δωματίου.¹³⁰ Τα ILs αποτελούνται από ογκώδη και ασύμμετρα οργανικά κατιόντα τα οποία βασίζονται στα ιόντα του ιμιδαζολίου, του

πυριδινίου, του τεταρτοταγούς αμμωνίου, του τετατορταγούς φωσφονίου κ.α. Τα ανιόντα των ILs μπορεί να είναι οργανικά, όπως το εξαφθοροφωσφορικό [PF₆] και το τετραφθοροβορικό [BF₄] ιόν, διάφορα αλκυλθειικά [RSO₄] και αλκυλσουλφονικά [RSO₃] ιόντα, το τριφλικό [CF₃SO₃] ιόν, το δις-τριφθορομεθυλσουλφονυλ-ιμίδιο [(CF₃SO₂)₂N ή Tf₂N] κ.α., ή ανόργανα, όπως τα διάφορα αλογονίδια (Cl⁻, Br⁻, I⁻), το νιτρικό [NO₃⁻] και θειικό [SO₄⁻] ιόν, το τετραχλωριούχο αργίλιο [AlOCl₄⁻], κ.ά.¹²⁸⁻¹³⁰

Η ομάδα R του κατιόντος είναι μεταβλητή και μπορεί να είναι είτε μια αλκυλική αλυσίδα, όπως μεθύλιο, αιθύλιο, βουτύλιο κλπ, είτε οποιαδήποτε άλλη λειτουργική ομάδα (π.χ., φθοροαλκύλιο, μεθόξυ ομάδα). Η δυνατότητα επιλογής του ανιόντος και των ομάδων R στο κατιόν ενός ιοντικού υγρού επιτρέπει τη ρύθμιση των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών.¹²⁹ Επομένως, προκύπτει η δυνατότητα για τη βελτιστοποίηση ενός ιοντικού υγρού για μια συγκεκριμένη εφαρμογή με τη σταδιακή ρύθμιση των ιδιοτήτων του.¹³¹ Για το λόγο αυτό, τα ιοντικά υγρά έχουν αναφερθεί σε αρκετές δημοσιεύσεις ως "designer solvents".^{132,133} Σήμερα, υπάρχουν περισσότερα από 1000 διαφορετικά ιοντικά υγρά διαθέσιμα και έχει αποδειχθεί ότι μελλοντικά, θα υπάρξουν τουλάχιστον 10⁶ ιοντικά υγρά που θα μπορούν να δημιουργηθούν εύκολα στο εργαστήριο.¹²⁹

Η περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ του σημείου πήξεως και του σημείου βρασμού των ιοντικών υγρών, κυμαίνεται από 75 °C έως 300 °C, επιτρέποντας τον καλύτερο έλεγχο της κινητικής των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα των ιοντικών υγρών.

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, οι οποίες καθορίζονται από την επιλογή του ανιόντος και του κατιόντος που τα απαρτίζουν. Γενικά, θεωρείται ότι τα κατιόντα ευθύνονται για τις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (π.χ. σημείο τήξης, ιξώδες, πυκνότητα) ενώ τα ανιόντα ρυθμίζουν τις χημικές ιδιότητες και την ενεργότητα. Αυτές οι ιδιότητες είναι οι εξής:¹²⁸⁻¹³⁵

- Αμελητέα τάση ατμών, όπου τα καθιστά ιδανικούς "πράσινους" αντικαταστάτες των διαφόρων πτητικών διαλυτών.
- Υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, η έναρξη της θερμικής διάσπασης των ιοντικών υγρών υπολογισμένη με τη μέθοδο TGA, παρουσιάζει υψηλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350 °C.

- Ευρύ φάσμα διαλυτότητας, τα ιοντικά υγρά είναι ικανά να διαλύσουν μια μεγάλη ποικιλία οργανικών, ανόργανων και οργανομεταλλικών ενώσεων και μερικές φορές σε υψηλότερο βαθμό από τους παραδοσιακούς οργανικούς διαλύτες.
- Μη ευφλεκτότητα, όπου παρέχει έναν ασφαλή τρόπο διαχείρισης.
- Μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο, που τα καθιστά κατάλληλα για ηλεκτραπόθεση μετάλλων και ημιαγωγών.
- Υψηλή αγωγιμότητα, ιδιότητα που οφείλεται στην ιοντική τους φύση. Το εύρος της αγωγιμότητας εκτείνεται από 0,1 έως 20 mScm⁻¹.

Αυτές οι ιδιότητες επιτρέπουν τη χρήση τους σε πολλούς τομείς¹²⁸⁻¹³⁵. Στην οργανική και πιο πρόσφατα στην ανόργανη χημεία, έχουν μελετηθεί πολλές εφαρμογές για τα ιοντικά υγρά, όπως για παράδειγμα η χρήση τους στην κατάλυση και η χρήση τους ως διαλύτες για διαχωρισμό μετάλλων από διαλύματα (solvent extraction). Επίσης, στην ανόργανη χημεία η έρευνα έχει επικεντρωθεί στη σύνθεση υλικών από ιοντικά υγρά. Πολλές μελέτες δείχνουν ότι μπορούμε να εκμεταλλευτούμε τα ιοντικά υγρά για τη σύνθεση ανόργανων υλικών που είναι αρκετά δύσκολο να πραγματοποιηθούν μέσω συμβατικών συνθετικών οδών. Στις πρώτες μελέτες χρησιμοποιήθηκε ένα IL ή ένα μίγμα IL με ένα συμβατικό διαλύτη ως μέσο αντίδρασης. Αυτή η εμπειρική προσέγγιση μερικές φορές έχει δώσει ενδιαφέροντα και χρήσιμα αποτελέσματα, αλλά στερείται στοιχείων συστηματικού και ορθολογικού σχεδιασμού, τα οποία είναι απαραίτητα για στοχευμένη σύνθεση υλικών.

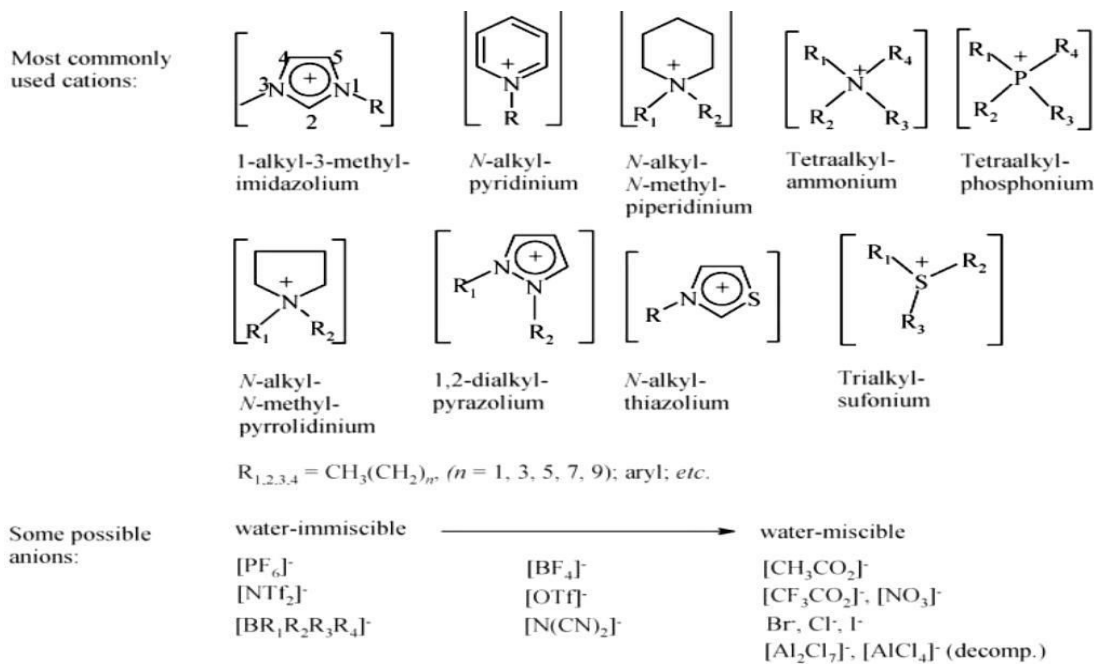
Ωστόσο, η χρήση των ILs έχει και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι οι φυσικές ιδιότητες τους δεν είναι πάντα γνωστές, το ιξώδες τους είναι συνήθως λίγο υψηλότερο από αυτό των κοινών διαλυτών και η τοξικότητά τους είναι ακόμη άγνωστη.¹²⁸⁻¹³¹ Για την επιτυχή εφαρμογή των ιοντικών υγρών σε βιομηχανικές διεργασίες και σε βιομηχανική κλίμακα θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη όλες οι πτυχές τους.

Πίνακας 5.2: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών.

Ιδιότητα	Οργανικοί Διαλύτες	Ιοντικά Υγρά
Διαθέσιμος αριθμός διαλυτών	>1.000	>1.000.000
Τάση ατμών	Υπακούει στην εξίσωση Clausius – Clapeyron	Αμελητέα τάση ατμών υπό κανονικές συνθήκες
Κόστος	Συνήθως οικονομικοί	Μεταξύ 2 και 100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40.000
Πυκνότητα (gcm ⁻³)	0.6-1.7	0.8-3.3
Δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2
Ευφλεκτότητα	Συνήθως εύφλεκτα	Συνήθως μη εύφλεκτα

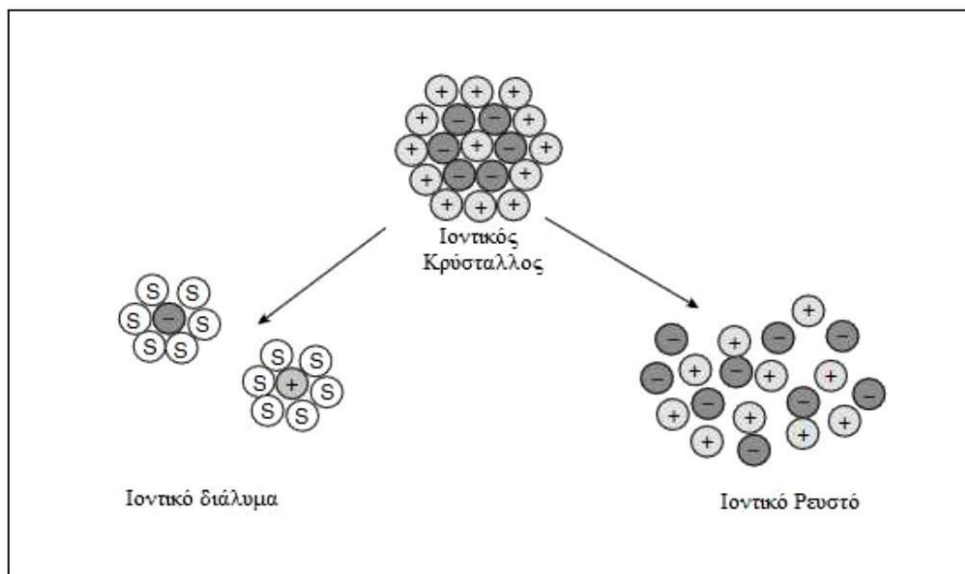
5.2.1 Δομή Ιοντικών Υγρών

Η δομή των ιοντικών υγρών εμφανίζει την ιδιαιτερότητα, να περιλαμβάνει ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα μικρό συνήθως ανόργανο ανιόν, ενώ σε πιο σπάνιες περιπτώσεις το μικρό ανιόν είναι επίσης οργανικό. Έτσι, η τελική δομή που προκύπτει είναι μη κρυσταλλική αφού δεν υπάρχει δυνατότητα συμμετρικής διάταξης, οπότε σε αντίθεση με τα συνηθισμένα άλατα που είναι στερεά, είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα περισσότερα κοινά κατιόντα είναι βασισμένα στα παράγωγα ιμιδαζολίου (*imidazolium*), πυριδινίου (*pyridinium*), πυρρολιδινίου (*pyrrolidinium*), αμμωνίου (*ammonium*) και φωσφονίου (*phosphonium*). Τα ανιόντα αποτελούνται είτε από πολυπυρηνικά ιόντα, όπως $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, είτε μονοπυρηνικά ιόντα, όπως BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , $ZnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, τα οποία οδηγούν σε ουδέτερα στοιχειομετρικά ιοντικά υγρά.^{128-130,136} Στο Σχήμα 5.3, παρουσιάζονται τα πλέον χαρακτηριστικά κατιόντα και ανιόντα ιοντικών υγρών, καθώς και η σχέση των ανιόντων με την ιδιότητα της αναμιξιμότητας των ιοντικών υγρών με το νερό.



Σχήμα 5.3: Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα ιοντικών υγρών.

Ωστόσο, θα ήταν απαραίτητο για αποφυγή παρερμηνεύσεων να αποσαφηνιστεί ο όρος "ιοντικό υγρό". Ερμηνεύοντας τον όρο «ιοντικά υγρά», θα μπορούσε να νοηθεί ένα υγρό που αποτελείται εξ ολοκλήρου από έναν ιοντικό ηλεκτρολύτη, σε αντίθεση με ένα ιοντικό διάλυμα, το οποίο είναι ένα διάλυμα ιοντικού ηλεκτρολύτη σε μοριακό διαλύτη.¹³⁷ Στο παρακάτω Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται σχηματικά η διαφορά των δύο όρων.



Σχήμα 5.4: Σύγκριση ιοντικού διαλύματος και ιοντικού υγρού.

5.2.2 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά παρασκευάζονται συνήθως από ανόργανα ανιόντα και αζωτούχα οργανικά κατιόντα. Οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται και να προσαρμόζονται περίφημα σε πληθώρα εφαρμογών, απλά συνδυάζοντας ποικιλοτρόπως κατιόντα και ανιόντα. Για παράδειγμα, διαφοροποιώντας το ανιόν X στο ιοντικό υγρό 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (1-ethyl-3-methyl-imidazole, EMIM) [EMIM][X], το σημείο τήξης του αλλάζει σε εύρος θερμοκρασιών από -14 σε 87 °C. Το γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να παρασκευαστούν με σημεία τήξης σε ή κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου (χαμηλά όσο και -96 °C) δικαιολογεί το μεγάλο εύρος των εφαρμογών τους.

Διάφορες μελέτες ερευνούν τη συμπεριφορά των αλογονομένων αργλικών ιοντικών υγρών σε πολλές αντιδράσεις, όπως διμερισμός, πολυμερισμός και πολυφασική υδρογόνωση, διότι λόγω της ευαισθησίας τους στην υγρασία, οι εφαρμογές τους σε χημικές αντιδράσεις έως τώρα ήταν περιορισμένες. Ακόμα, σταθεροποιημένα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου έχουν μελετηθεί σε πολλές χημικές διεργασίες, όπως σε διεργασίες βιομετασχηματισμού, ως ηλεκτρολύτες στην ηλεκτροχημεία, σε διαχωρισμούς αερίων, όπως η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), σε εκχυλίσεις/διαχωρισμούς υγρού-υγρού καθώς και ως ρευστά μεταφοράς θερμότητας.

- Ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Οι τρέχουσες εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην ηλεκτροχημεία, περιλαμβάνουν (αλλά δεν περιορίζονται) τη χρήση τους στις λίθιο-ιονικές μπαταρίες και ως διαλυτών κατά την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και ημιαγωγών. Επίσης, τα ιοντικά υγρά έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολυμερή ηλεκτρολυτικά συστήματα, όπου διαδραματίζουν το ρόλο του μεταφορέα φορτίων.

- Επιστήμη των υλικών

Η σύνθεση πολυμερών από πολυμερισμό των μονομερών σε ιοντικά υγρά είναι εφικτή και παρουσιάζει σημαντικά οφέλη. Παραδείγματος χάριν, με τη χρήση τους εμφανίζεται σημαντική αύξηση του ποσοστού αναφορών της διάδοσης των πολυμερών στους πολυμερισμούς μέσω ριζών. Οι πολυμερισμοί μέσω ριζών παρουσιάζουν ειδικό ενδιαφέρον διότι επιτρέπουν τη σύνθεση πολυμερών σωμάτων με ποικίλες αρχιτεκτονικές ιδιότητες και προκαθορισμένες τελικές ομάδες. Αυτοί οι

πολυμερισμοί προχώρησαν γρηγορότερα στα ιοντικά υγρά από ό,τι στους συμβατικούς διαλύτες. Επίσης, ένας πολύ σημαντικός και πολλά υποσχόμενος τομέας της εφαρμογής των ιοντικών υγρών είναι στην προετοιμασία παρασκευής νανοσωματιδίων, ενώ πολύ πρόσφατες δημοσιεύσεις περιγράφουν τα οφέλη των ιοντικών υγρών ως νέων και ευπροσάρμοστων λιπαντικών.

- Διαχωριστικές τεχνικές

Τα ιοντικά υγρά αναγνωρίζονται ευρέως ως κατάλληλα υλικά για διαδικασίες διαχωρισμού όπως η εκχύλιση, ο καθαρισμός αερίων και η απόσταξη. Αυτό οφείλεται στον καταπληκτικό συνδυασμό των ιδιοτήτων τους όπως η αμελητέα μικρή τάση ατμών, η μη ευφλεκτικότητα και η ρύθμιση των ιδιοτήτων τους σε διαλύματα, που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες. Αυτό έχει αποδειχθεί εντυπωσιακά στην ομογενή κατάλυση, όπου το μεταβατικό μέταλλο-καταλύτης διαλύεται στο ιοντικό υγρό και μπορεί κανονικά να ανακυκλωθεί με λίγη μείωση στη δραστηριότητα.

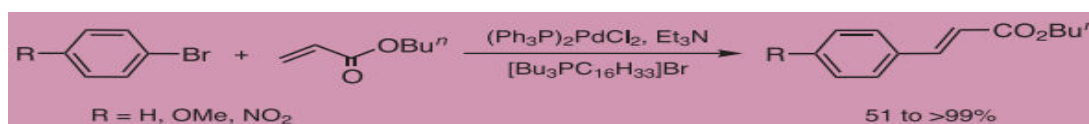
- Άλλες χρήσεις

Άλλες εφαρμογές των ιοντικών υγρών περιλαμβάνουν τη χρήση τους για τον καθαρισμό διαλυτών και ως λιπαντικά και ρευστά που μεταφέρουν θερμότητα. Ακόμα, χρησιμοποιούνται στην αφαίρεση οργανικών ουσιών από ρεύματα υδατικών αποβλήτων καθώς και στην απομάκρυνση του θείου από τη νάφθα και τη βενζίνη. Επίσης έχουν βρει εφαρμογή σε ποικίλες διαδικασίες, όπως είναι η διάλυση δυσδιάλυτων υλικών, όπως πλαστικά, κυτταρίνη, κάρβουνο, αρκετά μέταλλα και ορυκτά καθώς και στην εκχύλιση μετάλλων.

- Εφαρμογές των ιοντικών υγρών σε οργανικές αντιδράσεις

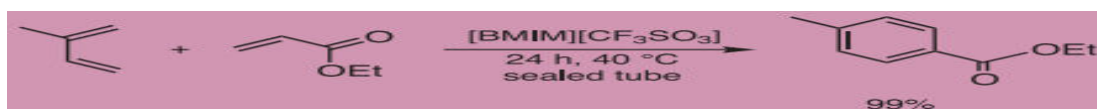
Οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται στη χρήση ιοντικών υγρών ως «πράσινοι» διαλύτες, αντικαταστάτες των οργανικών διαλυτών και ως καταλύτες στην οργανική σύνθεση, καθώς επιδρούν σημαντικά στην ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι η αντίδραση Heck, όπου η χρήση των ιοντικών υγρών σε αυτού του τύπου τις αντιδράσεις ξεκίνησε με θετικές προοπτικές, όταν οι αντιδράσεις που εκτελέστηκαν σε τηγμένα βρωμιούχα τετρακυλαμμώνια και τετρακυλοφωσφώνια με καταλύτη παλλάδιο έδωσαν μεγάλες αποδόσεις και το ιοντικό υγρό σε αυτές, λειτουργούσε ως το μέσο της αντίδρασης. Η παρατήρηση αυτή, κατέληξε στην πεποίθηση ότι τα ιοντικά υγρά σταθεροποιούν τον

καταλύτη παλλάδιο και επιπλέον, στις περισσότερες αντιδράσεις δεν παρατηρείται κατακρήμνιση του καταλύτη, ακόμα και μετά την ολοκληρωτική μετατροπή του αρωματικού αλογόνου σε προϊόν. Από την άλλη πλευρά, τα ιοντικά υγρά χαμηλού σημείου τήξης κατέδειξαν ότι, ως διαλύτες, παρέχουν εξαιρετική διαλυτότητα σε όλα τα αντιδρώντα μόρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οικονομικά συμφέρουσες ανόργανες βάσεις.



Σχήμα 5.5: Αντίδραση Heck.

Και η αντίδραση Diels-Alder αποτελεί παραδειγμα, παρότι ο ρυθμός της αντίδρασης και η εκλεκτικότητα είναι χαμηλότερα, συγκριτικά με το νερό, έρευνες έχουν δείξει πως τα ιοντικά υγρά έχουν θετικές προοπτικές σε αυτό τον τύπο αντίδρασης. Η χρήση ιοντικών υγρών βελτιώνει τις δραστηριότητες και περιορίζει την απαίτηση για εκρηκτικά μέσα αντίδρασης με βάση το υπερχλωρικό. Πρόσφατη έρευνα επίσης, εξετάζει τη χρήση των ιοντικών υγρών ως πολικά μέσα για να διευκολύνουν την ανάκτηση του καταλύτη και να αυξήσουν το ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης.



Σχήμα 5.6: Αντίδραση Diels-Alder.

Ωστόσο, υπάρχει ένα τεράστιο εύρος οργανικών αντιδράσεων, όπου τα ιοντικά υγρά έχουν καταλυτικό ρόλο, όπως Υδρογόνωση, Αντίδραση Friedel-Crafts, Σύζευξη Suzuki, Σύζευξη Trost-Tsujii, Εστεροποίηση, Εκλεκτική Αλκυλίωση, Υδροφορμυλίωση, Μετάθεση με δημιουργία δακτυλίου (Ring-Closing Metathesis, RCM), Σύνθεση Fischer Indole, Αναγωγή αλδεΐδων και κετονών και Αλκοξυκαρβυλίωση.

- Εφαρμογές στη βιομηχανία

Σε βιομηχανικό επίπεδο, οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών αφορούν διεργασίες είτε πιλοτικής, είτε ευρείας κλίμακας. Μερικές από αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια, με βάση τις εταιρείες που τις ανακάλυψαν και τις αναβάθμισαν.

Η εταιρεία BASF, όπου είναι μια από τις ισχυρότερες βιομηχανικά εταιρείες, η οποία έχει συμβάλει σημαντικά στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών. Η εταιρεία αυτή έχει μελετήσει τη χρήση ιοντικών υγρών στη διεργασία BASIL (*Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*), όπου αφορά την παραγωγή των προδρόμων φωτοεκκινητών των αλκοξυ-φαινυλο-φωσφονών. Επίσης, χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά για το “σπάσιμο” αζεότροπων, ως ενισχυτές της διαδικασίας του διαχωρισμού. Ακόμη μια χρήση των ιοντικών υγρών είναι ως υποκατάστατο του φωσγενίου, αποδίδοντας το προϊόν με μεγάλη καθαρότητα και εκλεκτικότητα της τάξης του 98%, καθώς και για την διάλυση της κυτταρίνης, όπου είναι μία από τις παλαιότερες εφαρμογές, που παραπέμπουν στο 1934. Τέλος, η εναπόθεση φιλμς αλουμινίου από ιοντικά υγρά, συνεπάγεται καλύτερη ποιότητα αποθέσεων. Το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (IFP), ήταν το πρώτο που έθεσε σε λειτουργία ένα πιλοτικό εργοστάσιο, στηριζόμενο στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών. Η διεργασία που λαμβάνει μέρος στο Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου, αφορά το διμερισμό των αλκενίων, κυρίως προπενίου και βουτενίου, στα πολύτιμα διακλαδούμενα εξάνια και οκτάνια, χρησιμοποιώντας τα ιοντικά υγρά με το τριχλωριούχοαργίλιο, ως διαλύτες.

Η εταιρεία Degussa, η οποία επικεντρώνει το ενδιαφέρον της στη χρήση ιοντικών υγρών ως πρόσθετα βαφών, αφού βελτιώνει το φινίρισμα και την εμφάνιση του χρώματος, και στις μπαταρίες λιθίου, όπου τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα πτητικών και εύφλεκτων μιγμάτων οργανικών διαλυτών. Η ιαπωνική εταιρεία Central Class Co, είναι η πρώτη που χρησιμοποίησε ιοντικά υγρά για την παραγωγή φαρμακευτικών μέσων. Η IoLiTec, έχει αναπτύξει μια πρακτική και αποτελεσματική τεχνολογία για τον καθαρισμό επιφανειών μεγάλης αξίας και ευαισθησίας, χρησιμοποιώντας αντιστατικούς καθαριστικούς παράγοντες. Η εταιρεία αυτή, έχει αναπτύξει ενδιαφέρον και στην εφαρμογή ιοντικών υγρών στη φαρμακευτική (επικαλυμμένα εμφυτεύματα), στην ανάλυση τροφίμων, σε αισθητήρες και αντλίες θερμότητας, αναπτύσσοντας έτσι έναν κλάδο «πράσινων» εφαρμογών με βάση τα ιοντικά υγρά, όπως ηλεκτρολύτες για ηλιακές κυψέλες (DSSCs), υλικά αλλαγής φάσης (PCMs) για αποθήκευση ηλιακής ενέργειας και λειτουργία, ως ψυκτικά μέσα. Η εταιρεία BP χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά, λόγω της δυνατότητας τους να λειτουργούν απευθείας και σε άμεσο χρόνο για διεργασίες, όπως διύλιση, παραγωγή πετροχημικών και γενικότερα, σε δραστηριότητες που αφορούν στην έρευνα, στην εξόρυξη και στην παραγωγή του πετρελαίου στην πετρελαιοπηγή,

καθώς και τη μετέπειτα επεξεργασία του (διαχωρισμοί, μετατροπές, αναμίξεις, εμπορία). Μάλιστα, επειδή η αντικατάσταση των συμβατικών καταλυτών με ιοντικά υγρά κοστίζει πολύ, τελικώς προβαίνουν σε αυτήν για να αποκτήσουν το συνδυασμό επιθυμητών χαρακτηριστικών που παρέχουν τα ιοντικά υγρά, όπως ανώτερη δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης.

Ωστόσο υπάρχουν πολλές ακόμη εταιρείες, όπου έχουν χρησιμοποιήσει τα ιοντικά υγρά σε βιομηχανικό επίπεδο, όπως: η Exxon Mobil, η SaSOL, η Chevron Philips, η PetroChina, η Eli Lilly, η Pionics και η Eastman Chemical.

5.3 Σύνθεση υλικών με την μέθοδο MAILs

Για τη σύνθεση υλικών με μέθοδο υποβοηθούμενης με μικροκυματική ακτινοβολία (Microwave-Assisted Method), ο διαλύτης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Οι πιο κοινοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε χημικές αντιδράσεις αλλά και γενικότερα στη σύνθεση υλικών, είναι το νερό και οι οργανικοί διαλύτες.¹³⁸

Το νερό, είναι ευρέως διαθέσιμο, φθινό, μη εύφλεκτο, μη τοξικό και φιλικό προς το περιβάλλον. Ωστόσο, η περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης του νερού είναι μικρή, καθώς κυμαίνεται μεταξύ 0-100 °C, με αποτέλεσμα πολλές οργανικές ενώσεις να μην διαλύονται σε αυτό. Αυτό το αρνητικό, είναι και ο βασικότερος λόγος, όπου το νερό, έχει περιορισμένο εύρος εφαρμογών στη σύνθεση υλικών. Από την άλλη, οι οργανικοί διαλύτες, των οποίων ο αριθμός είναι μεγάλος και οι ιδιότητες τους ποικίλουν, μπορεί να παρουσιάσουν χαμηλό σημείο βρασμού και υψηλή τάση ατμού. Μερικοί οργανικοί διαλύτες, είναι πολύ τοξικοί, εύφλεκτοι και κάποιες φορές ικανοί να προκαλέσουν μέχρι και έκρηξη.¹³⁹

Ο όρος "ιοντικό υγρό" χρησιμοποιείται για να περιγράψει, με πολύ γενική έννοια, οργανικά άλατα τα οποία λιώνουν σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 100 °C και παρουσιάζουν ευρεία περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης. Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα ιοντικά έχουν βρει πολλές εφαρμογές, σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα, καθώς αποτελούν μια νέα οικογένεια υλικών φιλική προς το περιβάλλον, λόγω της σχεδόν μηδενικής τάσης ατμών, και είναι πολλά υποσχόμενα ως προς τη χρήση τους ως πράσινους διαλύτες στη σύνθεση υλικών.

Τα τελευταία χρόνια, έχει δοθεί πολύ μεγάλη προσοχή στα ιοντικά υγρά ως το νέο πράσινο μέσο για τη σύνθεση ανόργανων υλικών¹³⁹⁻¹⁴¹, εξαιτίας των εξαιρετικών

ιδιοτήτων τους, όπως η αμελητέα τάση ατμών, η χημική και θερμική τους σταθερότητα, η υψηλή αγωγιμότητα, ιδιότητες όπου εξαρτώνται από τη δομή των ιοντικών υγρών και από το συνδυασμό των ιοντικών συστατικών που τα απαρτίζουν. Λόγω της ιοντικής τους φύσης και κατά συνέπεια της υψηλής τους πολικότητας, τα ιοντικά υγρά, είναι ιδιαίτερα ευπαθή στη μικροκυματική ακτινοβολία.

Ο συνδυασμός της θέρμανσης με χρήση μικροκυμάτων και των ιοντικών υγρών παρέχει πολλά πλεονεκτήματα στη σύνθεση των υλικών, έναντι των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης, ειδικά όσον αφορά την ταχύτητα και την εξοικονόμηση της ενέργειας. Με τη βοήθεια των ιοντικών υγρών, η υποβοηθούμενη από μικροκύματα ταχεία σύνθεση νανοδομημένων υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και σε μη πολικούς διαλύτες, οι οποίοι δεν απορροφούν τη μικροκυματική ακτινοβολία. Οι Leadbeater et al.¹⁴², διερεύνησαν τη χρήση των ιοντικών υγρών, ως βοηθητικό, για τη θέρμανση μέσω μικροκυματικής ακτινοβολίας των μη πολικών διαλυτών. Σύμφωνα με τη μελέτη τους, ανέφεραν πως ακόμη και η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας ιοντικού υγρού σε έναν μη πολικό διαλύτη, είναι ικανή να αυξήσει σημαντικά τον ρυθμό και την απόδοση των χημικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας του ιωδιούχου 1,3-διαλκυλομιδαζολίου σε εξάνιο, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 217 °C ύστερα από τη θέρμανση του με μικροκύματα στα 200 W για 10 s. Ενώ, με τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης αλλά με την απουσία του ιοντικού υγρού, η θερμοκρασία είχε φτάσει μόλις στους 47 °C.

Το 2004, οι Zhu et al.¹⁴¹, ανέφεραν τη μελέτη τους πάνω στην εφαρμογή της υποβοηθούμενης με μικροκύματα και ιοντικά υγρά μεθόδου (Microwave-Assisted Ionic Liquids, MAILs) για τη γρήγορη και ελεγχόμενη σύνθεση νανοράβδων και νανοκαλωδίων Te, συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα των ιοντικών υγρών και της μικροκυματικής θέρμανσης. Τα αποτελέσματα, αυτής της πρωτοποριακής μελέτης, έδειξαν το σχηματισμό νανοράβδων Te με διάμετρο από 15 έως 40 nm, αν και το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων νανοράβδων κυμαινόταν μεταξύ 10-20 nm, ενώ πρότυπα περίθλασης ηλεκτρονίων απέδειξαν τη μονοκρυσταλλική τους δομή. Μάλιστα, με έλεγχο των παραμέτρων του συστήματος ήταν εφικτός ο σχηματισμός συγκεκριμένης δομή, είτε νανοκαλωδίων είτε νανοράβδων Te. Με αυτή τη μελέτη, οι Zhu et al., απέδειξαν πως η MAILs, αποτελεί μια γρήγορη, υψηλής απόδοσης και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος για την παραγωγή ανόργανων νανοδομών.

Από το 2004 έως τώρα, η μέθοδος MAILs, έχει αποδειχτεί ικανή για την ταχεία σύνθεση πολλών νανοδομών στοιχείων ή ενώσεων, όπως Au, Co, Mn, Cr, Mo, W, Re, Ru, Rh, Ir, Gd₄F₃, Te, C, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH, SnO₂, In₂O₃:Sn, CuO, MnO₂, Mn₃O₄, 3PbO·H₂O, PbO, TiO₂, CeO₂, ZnFe₂O₄, PbCrO₄, Pb₂CrO₅, MgF₂, CaF₂, SrF₂, FeF₂, CoF₂, ZnF₂, REF₃ (RE = La–Lu, Y), NaYF₄, Zn(OH)F, β-Co(OH)₂, β-Ni(OH)₂, Cd(OH)₂, La(OH)₃, ZnS, CdS, Bi₂S₃, Sb₂S₃, Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, CdTe, La-PO₄:Ce, Tb, NH₄Fe₂(PO₄)₂OH·2H₂O, CoC₂O₄, Cu/C, Ni/C, Pt/CNTs, Rh/CNTs, Pt–Ru/CNTs, Ru/γραφένιο και Rh/γραφένιο.^{138,143,144}

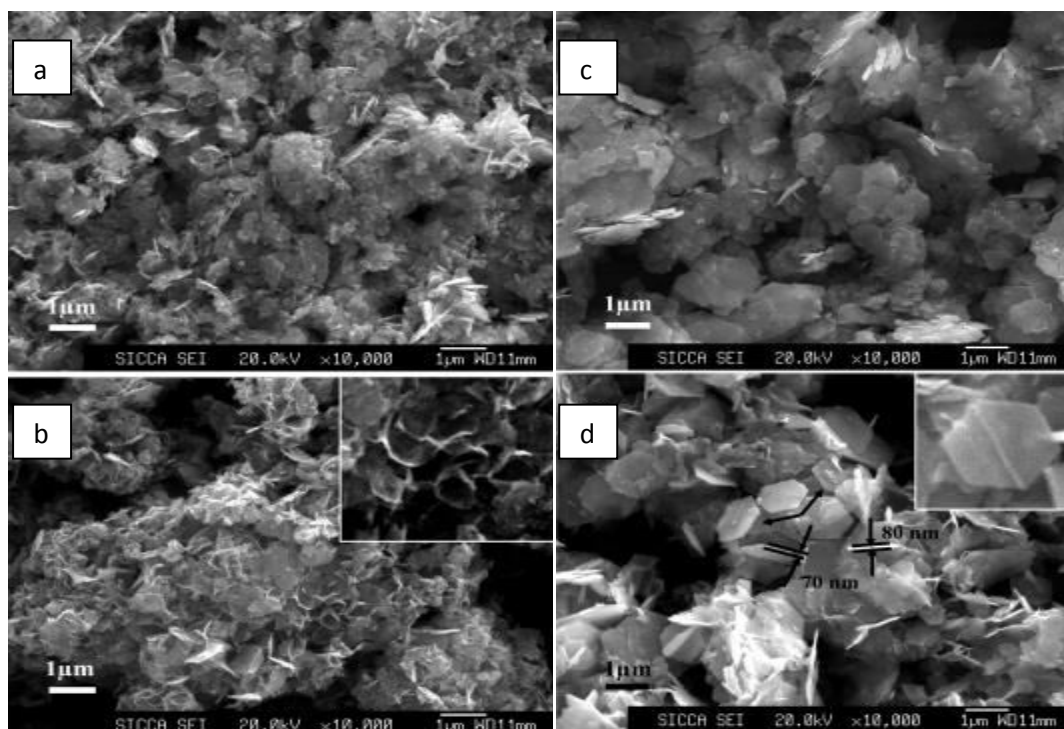
Μεγάλο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η υποβοηθούμενη από μικροκύματα παρασκευή μιας πολύ μεγάλης ποικιλίας μεταλλικών νανοδομών χρησιμοποιώντας ένα ιοντικό υγρό. Οι Li et al.¹⁴⁵, σχημάτισαν νανοφύλλα Au, με τη διάλυση της πρόδρομης ένωσης HAuCl₄ στο ιοντικό υγρό τετραφθοροβορικό άλας του 1-βουτυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιου, [Bmim][BF₄], με χρήση μικροκυματικής θέρμανσης και αποδείχτηκε πως το ιοντικό υγρό έδρασε ως βάση για το σχηματισμό των νανοφύλλων Au. Οι Ren et al.¹⁴⁶, παρασκεύασαν διάφορες μικρο- και νανο- δομές Au, όπως πολυεδρικούς κρυστάλλους, μονοκρυσταλλικές νανοπλάκες, δενδρίτες κ.α., με την ανάμειξη της πρόδρομης ένωσης HAuCl₄·4H₂O χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά των οικογενειών ιμιδαζόλιου και πυριδινίου ως διαλύτες, χωρίς την προσθήκη προσδεδειγμένων ουσιών ή αναγωγικών παραγόντων, μέσω μικροκυματικής θέρμανσης. Ερευνήθηκε η επίδραση των ανιόντων και κατιόντων που απαρτίζουν τα ιοντικά υγρά στις τοπολογικές ιδιότητες των παραγόμενων υλικών, όπως το σχήμα και το μέγεθος. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν πως τα ανιόντα των ιοντικών υγρών επηρεάζουν περισσότερο τα χαρακτηριστικά των υλικών από τα κατιόντα. Η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης, η θερμοκρασία την αντίδρασης και η μέθοδος θέρμανσης ήταν βασικοί παράγοντες για τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων νανοδομών, καθώς το πάχος των μονοκρυσταλλικών νανοπλακών που σχηματίστηκαν κυμαινόταν μεταξύ 16-320 nm ανάλογα με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του HAuCl₄ και της θερμοκρασίας. Οι Safavi et al.¹⁴⁷, προχώρησαν στο σχηματισμό νανοτελείων άνθρακα μέσω της μεθόδου MAILs, όταν η επιθυμητή ποσότητα του εξαφθοροφωσφικού άλατος του N-οκτυλπυριδινίου, το οποίο πρόκειται για ένα ιοντικό υγρό που δεν αναμειγνύεται με το νερό, θερμάνθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων για περίπου 2 λεπτά (450 W). Το ιοντικό υγρό σε αυτήν την

περίπτωση, εκτός από μέσο απορρόφησης των μικροκυμάτων, έδρασε και ως πηγή του άνθρακα.

Η μέθοδος MAILs έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και για τη σύνθεση πολλών μεταλλικών οξειδίων, τα οποία παρουσιάζουν διάφορες μορφολογίες. Σε μια τυπική διεργασία παρασκευής κάποιου μεταλλικού οξειδίου μέσω της μεθόδου MAILs χρησιμοποιείται μια μεταλλική ένωση ως πηγή του μετάλλου, ένα αλκαλικό αντιδραστήριο για την εξασφάλιση αλκαλικού περιβάλλοντος και μερικές κάποιου επιφανειοδραστικό, με σκοπό τον έλεγχο της μορφολογίας και του μεγέθους του τελικού προϊόντος. Οι Wang et al.¹⁴⁸, ανέφεραν τη σύνθεση δομών ZnO με διαφορετικές μορφές, που έμοιαζαν σε λουλούδια (flower-like) και σε βελόνες (needle-like), μέσω της μεθόδου MAILs, χρησιμοποιώντας το ιοντικό υγρό [Bmim][BF₄]. Τόσο το ιοντικό υγρό, όσο και η μικροκυματική θέρμανση έπαιξαν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των διαφορετικών μορφολογιών του ZnO. Με τον έλεγχο των πειραματικών παραμέτρων, ήταν εφικτή η σύνθεση νανοδομών ZnO μόνο με τη μορφή βελόνων ή μόνο λουλουδιών, σε θερμοκρασία αντίδρασης 50, 90 ή 125 °C και με χρονική διάρκεια διεργασίας τα 5 ή 10 λεπτά.

Το αξιοσημείωτο πλεονέκτημα που προσφέρει η μέθοδος MAILs στη σύνθεση νανοδομημένων μεταλλικών χαλκογενιδίων είναι η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η σύνθεση, καθώς απαιτούνται μόνο μερικά λεπτά, έναντι των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης, όπου χρειάζονται αρκετές ώρες ή ακόμη και μέρες. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί πως χρειάστηκαν μόνο 10 λεπτά για τη σύνθεση νανοσωματιδίων ZnS ή CdS, μέσω της μεθόδου MAILs, χρησιμοποιώντας Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ή CdCl₂·5H₂O και Na₂S·9H₂O, ως πρόδρομες ενώσεις των Zn, Cd και S αντίστοιχα, παρουσία του ιοντικού υγρού [Bmim][BF₄] και μικροκυματική θέρμανση στους 100 °C.¹⁴⁹ Με τη μέθοδο MAILs, έχουν παρασκευαστεί μονοκρύσταλλοι Bi₂S₃ και νανοράβδοι Sb₂S₃, χρησιμοποιώντας ως αρχικά αντιδραστήρια τα Bi₂O₃ ή Sb₂O₃, Na₂S₂O₃, HCl, και EG ή αιθανολαμίνη και ως ιοντικό υγρό το [Bmim][BF₄]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης, διαπιστώθηκε πως το ιοντικό υγρό έπαιξε σημαντικό ρόλο στη μορφολογία των τελικών προϊόντων. Με την παρουσία του ιοντικού υγρού σχηματίστηκαν νανοράβδοι Bi₂S₃, οι οποίοι σχηματίστηκαν σε χρόνο 30 δευτερολέπτων, αντιθέτως χωρίς τη χρήση του ιοντικού υγρού η νανοδομή του Bi₂S₃ αποτελούνταν από νανοράβδους οι οποίοι είχαν τη μορφή αχινού (urchin-like). Όσον αφορά τη

μορφολογία του Sb_2S_3 , παρουσία του ιοντικού υγρού σχηματίστηκαν νανοράβδοι, ενώ με την απουσία του η δομή του Sb_2S_3 αποτελούνταν από νανοφύλλα.¹⁵⁰ Οι Jiang et al.¹⁵¹, ανέφεραν τη σύνθεση νανοφύλλων Bi_2Se_3 με πάχη 50-100 nm, χρησιμοποιώντας $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, σκόνη Se, HNO_3 , αιθυλενοδιαμίνη (EDA) ή EG και το ιοντικό υγρό $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ με μικροκυματική θέρμανση. Για ακόμη μια φορά, διαπιστώθηκε η σημαντική επίδραση του ιοντικού υγρού στη μορφολογία του τελικού προϊόντος. Με τη χρήση της αιθυλενοδιαμίνης, ως διαλύτη των πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων, και την απουσία του ιοντικού υγρού παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νανοσωματιδίων και ακανόνιστων νανοφύλλων (Εικόνα 5.6a). Αντιθέτως, με την παρουσία του ιοντικού υγρού, η νανοδομή του Bi_2Se_3 αποτελούνταν εξολοκλήρου από ακανόνιστα νανοφύλλα (Εικόνα 5.6b). Στην περίπτωση όπου ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η EG, κατά την απουσία του ιοντικού υγρού παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ακανόνιστων νανοφύλλων (Εικόνα 5.6c), ενώ στην παρουσία του ιοντικού υγρού, η νανοδομή του Bi_2Se_3 αποτελούνταν από νανοφύλλα εξαγωνικού, όμως, σχήματος (Εικόνα 5.6d).



Εικόνα 5.6: Οι διαφορετικές νανοδομές του Bi_2Se_3 που σχηματίστηκαν, ανάλογα με το είδος του διαλύτη και την παρουσία ή απουσία του ιοντικού υγρού $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$: (a) EDA- απουσία $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, (b) EDA- παρουσία $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, (c) EG- απουσία $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ και (d) EG- παρουσία $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$.¹⁵¹

Κεφάλαιο 6:

Πειραματικό μέρος

Στα πλαίσια ολοκλήρωσης του ΔΠΜΣ "Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών" της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή μελέτη με στόχο τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοϋβριδικού υλικού οξειδίου του γραφενίου και χαλκογενιδίων. Πιο συγκεκριμένα, ως δεύτερο συστατικό υλικό, από την οικογένεια των χαλκογενιδίων επιλέχθηκε το σεληνίδιο του ψευδαργύρου (ZnSe), ένα ημιαγώγιμο υλικό με ευρύ ενεργειακό διάκενο ~ 2.70 eV. Το νανοϋβριδικό υλικό GO/ZnSe συντέθηκε με δυο διαφορετικές μεθόδους, μέσω της υποβοηθούμενης με μικροκύματα μεθόδου με ιοντικό υγρό (*Microwave-Assisted Ionic Liquids, MAILS*), όπου χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας μικροκυμάτων, και μέσω διαλυτοθερμικής (*Solvothermal*) μεθόδου, στην οποία χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο. Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων έγινε με διάφορες μεθόδους ανάλυσης, όπως με Περίθλαση Ακτίνων -X (*X-Ray Diffraction*), Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (*ThermoGraphic Analysis, TGA*), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (*Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM*), Φασματοσκοπία Raman, Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (*X-Ray Fluorescence, XRF*) και Φασματομετρία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*), με σκοπό τον πλήρη χαρακτηρισμό τους.

Στις ενότητες που ακολουθούν, γίνεται μια λεπτομερής παρουσίαση των πειραματικών μεθοδολογιών και διατάξεων που έλαβαν χώρα, στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, καθώς και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των προϊόντων.

6.1 Πρώτες ύλες: παρουσίαση και χαρακτηρισμός

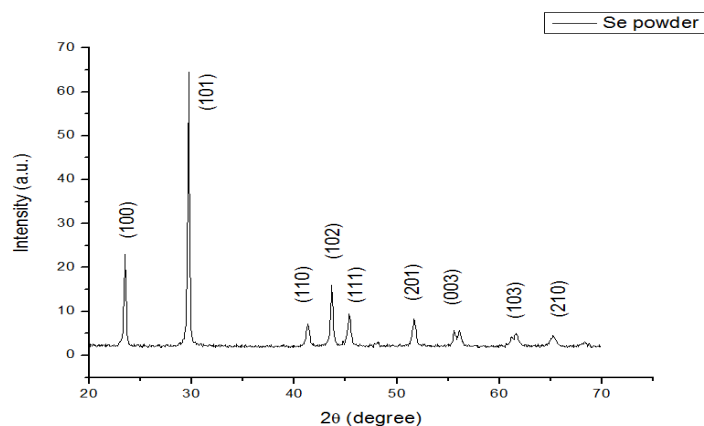
Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης έρευνας, ως πηγή σεληνίου χρησιμοποιήθηκε σκόνη σεληνίου (Selenium powder, Se) της εταιρίας Merck καθαρότητας 99%+, μια σκούρα γκρι σκόνη αρκετά λεπτόκοκκη όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 6.1). Ο χειρισμός της πραγματοποιήθηκε με μεγάλη προσοχή και σύμφωνα με τους κανόνες ασφαλείας του εργαστηρίου (γάντια, μάσκα, γυαλιά) καθώς πρόκειται για ένα επικίνδυνο και τοξικό υλικό.



Εικόνα 6.1: Η σκόνη Se που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διεργασίες.

Όσον αφορά το χαρακτηρισμό της σκόνης σεληνίου, πραγματοποιήθηκε XRD ανάλυση, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.1. Οι κορυφές που παρατηρούνται αντιστοιχούν σε γωνίες 2θ $23,45^\circ$, $29,60^\circ$, $41,34^\circ$, $43,68^\circ$, $45,33^\circ$, $51,70^\circ$, $55,53^\circ$, $56,07^\circ$, $61,58^\circ$ και $65,26^\circ$, όπου αντιστοιχούν στις ανακλάσεις των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (100), (101), (110), (102), (111), (201), (003), (103) και (210). Λόγω της μεγάλης έντασης των κορυφών στο διάγραμμα XRD, συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για ένα υλικό με μεγάλη κρυσταλλικότητα.

Διάγραμμα 6.1: XRD ανάλυση της σκόνης σεληνίου (Se).

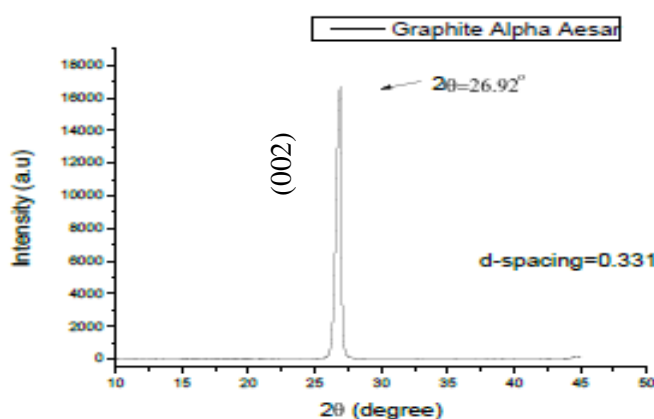


Ως πηγή ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε το εξαένυδρο άλας του νιτρικού ψευδαργύρου (Zinc Nitrate Hexahydrate), προϊόν της εταιρείας Fluka. Όπως φαίνεται στην εικόνα (Εικόνα 6.2) είναι ένα χονδρόκοκκο, διαφανές άλας το οποίο έχει χημικό τύπο $N_2O_6Zn.6H_2O$, μοριακό βάρος 297,48 g/mol και καθαρότητα $\geq 99\%$.



Εικόνα 6.2: Το εξαένυδρο άλας του νιτρικού ψευδαργύρου (Zinc Nitrate Hexahydrate).

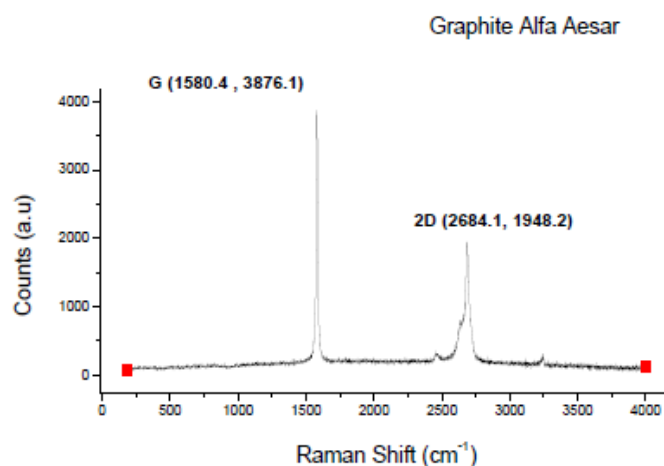
Το οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π και η μέθοδος σύνθεσης του παρουσιάζεται αναλυτικά σε παρακάτω ενότητα. Για την παρασκευή του χρησιμοποιήθηκε σκόνη καθαρού γραφίτη, της εταιρείας Alfa Aesar, ~ 200 mesh και υψηλής καθαρότητας 99.999%. Αναφορικά με το χαρακτηρισμό της σκόνης γραφίτη, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις XRD και RAMAN, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στα διαγράμματα 6.2 και 6.3 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6.2: XRD ανάλυση της σκόνης γραφίτη της εταιρείας Alfa Aesar.

Η κορυφή περίθλασης της σκόνης γραφίτη, η οποία πρόκειται μέσω της οξειδωσίας της να σχηματίσει το GO, εμφανίζεται στη γωνία 2θ $26,92^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην ανάκλαση των (002) επιπέδων. Η ενδοστρωματική απόσταση (d-spacing) των επιπέδων, υπολογίστηκε σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, $2d\sin\theta=n\lambda$, και βρέθηκε να είναι ίση με 0,3312 nm.

Όσον αφορά το φάσμα της Raman ανάλυσης, η καθαρή σκόνη γραφίτη παρουσιάζει την κορυφή G, η οποία είναι ενδεικτική της sp^2 δομής των ατόμων άνθρακα, στις $1580,4\text{ cm}^{-1}$ και την κορυφή 2D στις $2684,1\text{ cm}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί σε υψηλής ενέργειας διαδικασία δευτέρας τάξης. Ωστόσο, η κορυφή D δεν εμφανίζεται σε αυτό το δείγμα, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς η D κορυφή είναι ενδεικτική της ύπαρξης ελαττωμάτων στο εξαγωνικό γραφενικό πλέγμα.



Διάγραμμα 6.3: Φάσμα Raman της σκόνης γραφίτη της εταιρείας Alfa Aesar.

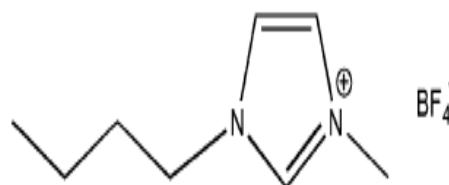
Για τη σύνθεση του GO χρησιμοποιήθηκαν ακόμη τα εξής:

- Υπερμαγγανικό Κάλιο (Potassium Permanganate), KMnO_4 , 99-100% με μοριακό βάρος 158,04 g/mol, της εταιρείας Merck.
- Νιτρικό Νάτριο (Sodium Nitride), NaNO_3 , 99-100% με μοριακό βάρος 69 g/mol, σημείο τήξης $271\text{ }^\circ\text{C}$, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Πυκνό Θεικό Οξύ (Sulfuric Acid), H_2SO_4 , 98% με μοριακό βάρος 98,08 g/mol, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (Hydrogen Peroxide), H_2O_2 , με μοριακό βάρος 34,01 g/mol, της εταιρείας Sigma Aldrich.

Το ιοντικό υγρό που επιλέχθηκε είναι από την οικογένεια του ιμιδαζολίου και πιο συγκεκριμένα το τετραφθοροβορικό άλας του 1-βουτύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζόλιο (*1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate*), [Bmim]BF₄, με χημικό τύπο C₈H₁₅BF₄N₂, μοριακό βάρος 226,02 g/mol και πυκνότητα 1,21 g/mL. Πρόκειται για ένα παχύρευστο υγρό με ελαφρώς χρυσοκίτρινο χρώμα. Η δομή του, όπως παρατηρείται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 6.1) αποτελείται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν, το BF₄⁻.



Εικόνα 6.3: Το ιοντικό υγρό [Bmim]BF₄.



Σχήμα 6.1: Η δομή του [Bmim]BF₄.

Ως βασικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αιθυλενογλυκόλη (Ethylene Glycol, EG), της εταιρείας Sigma Aldrich, $\geq 99\%$ με χημικό τύπο C₂H₆O₂, μοριακό βάρος 62,07 g/mol, πυκνότητα 1,113 g/mL, σημείο τήξης - 13 °C και σημείο βρασμού 195-198 °C.

Τέλος, ως βοηθητικά, πρόσθετα ή διαλύματα πλύσεων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

- Καθαρή αιθανόλη (Ethanol absolute), C₂H₆O με μοριακό βάρος 46,07 g/mol και πυκνότητα 0,789 g/mL, προϊόν της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Ακετόνη (Acetone), C₃H₆O με μοριακό βάρος 58,08 g/mol και πυκνότητα 0,791 g/mL, προϊόν της εταιρείας Sigma Aldrich.

6.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

6.2.1 Περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μια τεχνική η οποία δίνει λεπτομερείς πληροφορίες για την κρυσταλλογραφική δομή των φυσικών και συνθετικών υλικών

χωρίς να τα καταστρέφει. Το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος των ενδοατομικών αποστάσεων (απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων) ενός κρυστάλλου. Η εικόνα περίθλασης που προκύπτει χαρακτηρίζει μονοσήμαντα το υλικό και χρησιμοποιείται για τη δομική ταυτοποίηση των δειγμάτων.

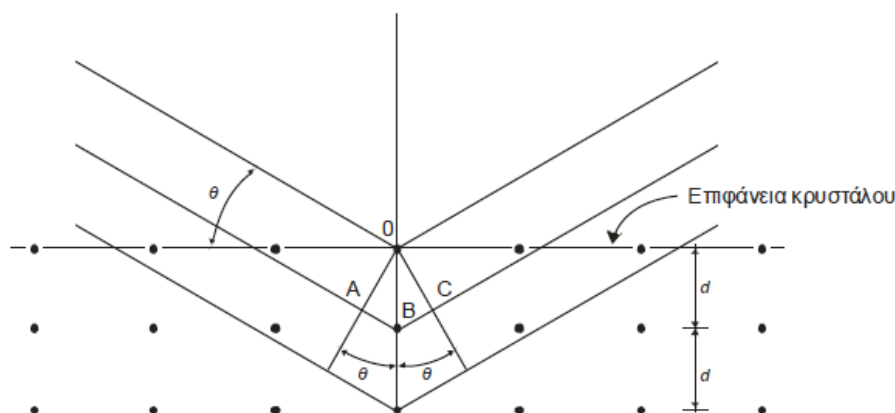
Σε ένα περιθλασίμετρο η παραγωγή των ακτίνων X γίνεται από μια λυχνία, από την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων υπό υψηλή τάση (~40 kV) προσκρούει σε ένα μεταλλικό στόχο, π.χ. χαλκό (άνοδο). Η άνοδος παράγει ένα συνεχές φάσμα, την λευκή ακτινοβολία (K_{α}) και μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος (K_{β}). Τα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του μετάλλου που αποτελεί την άνοδο (Πίνακας 6.1). Οι ακτίνες αφού διέλθουν από ένα διάφραγμα και μια σχισμή εστίασης, κατευθύνονται στο δείγμα. Μετά την έξοδο της δέσμης από το δείγμα (ανάκλαση επί αυτού) περνάει από άλλες δύο σχισμές και ένα λεπτό έλασμα, που απομακρύνει την ακτινοβολία K_{β} και τη λευκή ακτινοβολία, πριν φτάσει στον ανιχνευτή.

Πίνακας 6.1: Μήκος κύματος και Ενέργεια ιοντισμού για διαφορετικά μεταλλικά υλικά.

Στοιχείο	K_{α} (Å)	Ενέργεια Ιοντισμού (eV)
Cu	1,5418	8,86
Co	1,7902	7,71
Fe	1,9373	7,10
Cr	2,2909	5,98

Ο ανιχνευτής κινείται σε ένα τόξο γωνιών (γωνία 2θ) συλλέγοντας τις ακτίνες-X, που περιθλώνται από τα επίπεδα Miller του κρυστάλλου και μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικούς παλμούς που αναλύονται και μετρούνται παράγοντας ένα διάγραμμα συναρτήσεως της γωνίας. Η επεξεργασία των δεδομένων XRD στηρίζεται στο νόμο του Bragg, ο οποίος στηρίζεται στη θεώρηση του κρυστάλλου ως μια διάταξη κρυσταλλογραφικών επιπέδων που περιέχουν τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα (τα προαναφερθέντα επίπεδα Miller). Τα μήκη κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έτσι οι κρύσταλλοι δρούν σα φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X. Στο Σχήμα 6.2, η δέσμη των ακτίνων-X, προσκρούοντας στη κρυσταλλική επιφάνεια, σκεδάζεται

μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία.



Σχήμα 6.2: Περίθλαση ακτίνων -X από κρύσταλλο.

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.1 πραγματοποιούνται φαινόμενα συμβολής και προκειμένου να υφίστανται συμβολή θα πρέπει να ισχύει ότι:

$$AB + BC = n\lambda \quad (1)$$

$$AB = BC = d \sin\theta \quad (2)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω εξισώσεις, η μαθηματική έκφραση του νόμου Bragg δίνεται τελικά από την εξίσωση στη σχέση (3)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

Όπου, n: ακέραιος, για ενισχυτική συμβολή, d: η απόσταση μεταξύ δυο επιπέδων, θ : η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων-X στο επίπεδο στην οποία παρατηρείται μέγιστη ανάκλαση και λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Οι ανακλάσεις κατά Bragg παρατηρούνται μόνο για συγκεκριμένες γωνίες της δέσμης. Η τυχαία διάταξη των κρυστάλλων στη σκόνη έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνονται όλες οι δυνατές περιθλώμενες δέσμες. Από το νόμο του Bragg μπορεί να προκύψει η σχέση που δίνει τη γωνία ανάκλασης για κάθε επίπεδο hkl του κυβικού συστήματος:

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (4)$$

Όπου, a : σταθερά κυψελίδας (Å). Γνωρίζοντας τις γωνίες θ των ανακλάσεων από το ακτινογράφημα και το μήκος κύματος λ , είναι δυνατό να υπολογιστεί η σταθερά της κυψελίδας, (a), προσδιορίζοντας τα επίπεδα hkl του κρυστάλλου.

Επιπλέον, το εύρος ή το σχήμα των κορυφών σε ένα διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος κόκκου των νανοσωματιδίων, το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση Scherrer όπως παρουσιάζεται στην σχέση (5):

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \vartheta} \quad (5)$$

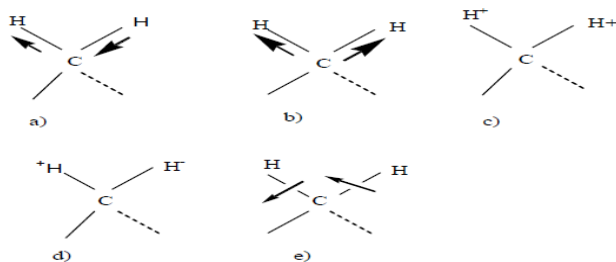
Όπου, D : μέγεθος κόκκου νανοσωματιδίων, λ : μήκος κύματος ακτίνων-X (nm), β : πλάτος στο μέσο της παρατηρούμενης κορυφής (2θ), θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση.

6.2.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy)

Η *υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR)* είναι μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές με πολλές εφαρμογές στην Οργανική Χημεία. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και τη διευκρίνιση της συντάξεως αγνώστων ενώσεων. Γενικά, όταν υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφούμενη υπέρυθρη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες στάθμες δόνησης, που είναι κβαντισμένες. Αυτό παρατηρείται όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών. Οι απορροφήσεις στην υπέρυθρη περιοχή οφείλονται σε διεγέρσεις δονήσεως ή παραμορφώσεως-κάμψεως των δεσμών και περιστροφής του μορίου (μοριακές διεγέρσεις), οι οποίες γίνονται στη βασική στάθμη ηλεκτρονιακής ενέργειας του συστήματος. Η περιοχή στην οποία γίνονται οι κυριότερες διεγέρσεις δονήσεως-παραμόρφωσης είναι μεταξύ $4000-625 \text{ cm}^{-1}$ και η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί σε απορρόφηση σε αυτή την περιοχή είναι της τάξεως $1-10 \text{ kcal/mol}$, μικρότερη δηλαδή κατά 10 φορές της διαφοράς ενέργειας που αντιστοιχεί στις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις ($\Delta E \sim 30-150 \text{ kcal/mol}$).

Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε εκτάσεις και κάμψεις των δεσμών των μορίων ενώ τα άτομα στις ενώσεις τους δονούνται σε συγκεκριμένες συχνότητες ανάλογα με την ισχύ του δεσμού τους και το ατομικό τους βάρους. Με απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος μπορεί να υπάρξει διέγερση των ατόμων σε μεγαλύτερες ενεργειακές στάθμες. Οι απορροφήσεις που συνοδεύουν τις διεγέρσεις δονήσεως είναι συνήθως μικρού πλάτους και για αυτό στα φάσματα IR υπάρχουν κορυφές απορροφήσεως και όχι καμπύλες. Αξίζει να τονιστεί ότι απαραίτητη προϋπόθεση για την απορρόφηση ακτινοβολίας είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου κατά τη διάρκεια της δονήσεως ταλάντωσης του δεσμού και έτσι συμμετρικά μόρια δεν απορροφούν στο υπέρυθρο. Αν ένα μη γραμμικό μόριο αποτελείται από n άτομα, τότε ο αριθμός των θεμελιωδών δονήσεων τάσεως είναι $3n-6$ που εμφανίζονται ως απορροφήσεις στο υπέρυθρο. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά που απαρτίζουν το δεσμό, τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του και η απορρόφηση μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Οι δεσμοί O-H, C-H, N-H οι οποίοι έχουν μεγαλύτερη ισχύ εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες ($>3000\text{ cm}^{-1}$).

Οι κυριότερες παραμορφώσεις που δίνουν απορρόφηση είναι οι εκτάσεις και οι κάμψεις των δεσμών. Οι δονήσεις τάσεως περιλαμβάνουν μεταβολές στο μήκος των δεσμών και οι δονήσεις κάμψεως μεταβολές στην γωνία μεταξύ των δεσμών. Είναι φανερό ότι κάθε δεσμός έχει ορισμένη ιδιοσυχνότητα και συνεπώς παρέχει αντίστοιχη απορρόφηση στο φάσμα. Οι δονήσεις τάσεως διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες, ενώ οι δονήσεις κάμψεως σε παραμορφώσεις, αιωρήσεις και συστροφές. Οι κυριότερες τύποι δονήσεως φαίνονται παρακάτω στο Σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3: Αναπαράσταση των κυριότερων δονήσεων (a) αντισυμμετρική, (b) συμμετρική, (c) σείση, (d) συστροφή και (e) αιώρηση.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και της συγκέντρωσή της στην παστίλια δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer, σύμφωνα με την σχέση (6), στην οποία όπου I_0 : η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα, c : η συγκέντρωση, l : το πάχος του δείγματος και a : ο συντελεστής απορρόφησης.

$$I = I_0 e^{-acl} \quad (6)$$

Για την περιγραφή των βασικών δονήσεων ενός μορίου και τον υπολογισμό των συχνοτήτων που αναμένονται, πρέπει να είναι γνωστή η συμμετρία του μορίου, καθώς επίσης οι ατομικές μάζες και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει με τη λεγόμενη φυσική ανάλυση των συντεταγμένων (*normal-coordinated analysis*). Στην πράξη η μοριακή δομή είναι άγνωστη και το φάσμα υπερόθρου χρησιμοποιείται για να την υπολογίσει.

Η **φασματοσκοπία υπερόθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)** χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με την οποία μετράται ολόκληρο το φάσμα με μία σάρωση στην περιοχή του υπερόθρου. Η ανάλυση Fourier είναι μια διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημίτονων οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η «καρδιά» ενός φασματόμετρου που χρησιμοποιεί το μετασχηματισμό Fourier, είναι το **συμβολόμετρο**. Αυτό αποτελεί μια διάταξη κατά την οποία η φωτεινή δέσμη προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης, που μεταδίδει ένα μέρος του φωτός και ένα άλλο μέρος το ανακλά. Από το συμβολόμετρο λαμβάνεται το αντίστοιχο ιντερφερογράφημα που δίνει τη γραφική παράσταση της έντασης του φωτός εξόδου ως προς την υστέρηση δ . Η υστέρηση δ αποτελεί τη διαφορά στο μήκος διαδρομής που ακολουθείται από δύο κύματα στο συμβολόμετρο. Στο φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην έξοδο του ιντερφερομέτρου και τον ανιχνευτή. Εφόσον το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, το ιντερφερογράφημα περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Πρώτα καταγράφεται το ιντερφερογράφημα του δείγματος αναφοράς (δισκία KBr) και μετασχηματίζεται σε φάσμα και έπειτα πάλι με μετασχηματισμό λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος που έχει διασπαρθεί σε σκόνη KBr. Το φάσμα μέσου υπερόθρου του υπό μελέτη δείγματος αποτελεί στην ουσία το πηλίκο του δεύτερου φάσματος μετά από διαίρεση με το πρώτο. Ένα φάσμα

υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier δίνει την διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας σε κυματάρια (cm⁻¹).

Το φασματοφωτόμετρο (FT-IR) πλεονεκτεί έναντι εκείνου της φασματοσκοπίας (IR) εφόσον χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ευαισθησία, παρέχοντας βελτιωμένη αναλογία σήματος/θορύβου, ενώ ταυτόχρονα η λήψη του φάσματος γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα και υπάρχει και η δυνατότητα ενσωμάτωσης δεδομένων.

6.2.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια ακόμα τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της δομής των παραγόμενων νανοϋβριδικών υλικών. Τα κύρια πλεονεκτήματά της είναι ότι είναι μια γρήγορη τεχνική, για την εφαρμογή της οποίας δεν απαιτείται προετοιμασία των δειγμάτων, ενώ παράλληλα κατά τη μέτρησή τους τα προς χαρακτηρισμό υλικά δεν καταστρέφονται ή αλλοιώνονται. Το φαινόμενο σκέδασης Raman είχε αρχικά προβλεφθεί θεωρητικά από τον A.G. Smekal (1923) και από τους Kramers και Heisenberg (1925). Την ονομασία του όμως την οφείλει στον Ινδό φυσικό Sir C.V. Raman, ο οποίος στα πλαίσια συστηματικών ερευνών του σχετικά με τη μοριακή σκέδαση φωτός, το απέδειξε πειραματικά (1928). Για αυτή τη μελέτη τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Φυσικής (1930).

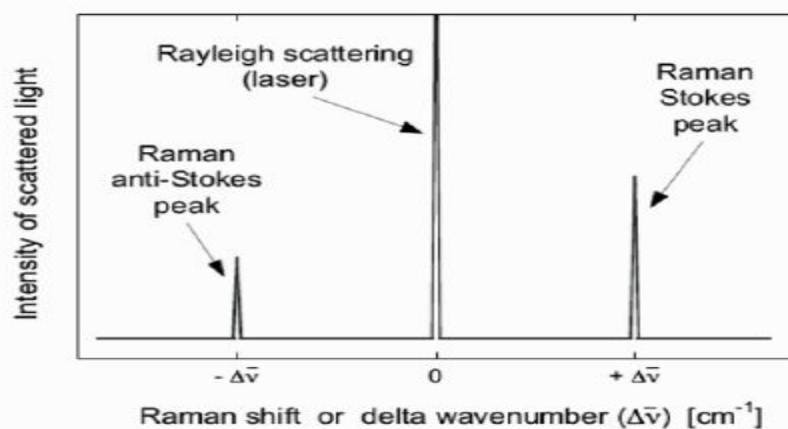
Η φασματοσκοπία Raman ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας, όταν το φως σκεδάζεται από μόρια. Το μέγεθος της μεταβολής αυτής αναφέρεται ως συχνότητα Raman και το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ενός σκεδάζοντος είδους αποτελούν το φάσμα Raman του είδους αυτού. Μια μεταβολή συχνότητας $\Delta\nu$ είναι ισοδύναμη με μια ενεργειακή μεταβολή $\Delta E/h$. Για καθαρά πρακτικούς λόγους συνηθίζεται τα παρατηρούμενα αποτελέσματα να εκφράζονται σε κυματάρια αντί συχνοτήτων. Η συχνότητα ν εκφράζει τον αριθμό των δονήσεων ενός είδους στη μονάδα του χρόνου. Η αντίστοιχη ποσότητα σε κυματάρια εκφράζει τον αριθμό των κυμάτων ανά cm και σχετίζεται με τη συχνότητα μέσω της εξίσωσης $\approx \nu/c$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός.

Η σκέδαση φωτονίων σε ένα στερεό μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

- Ελαστική σκέδαση, ή σκέδαση Rayleigh, όπου το σκεδαζόμενο φως έχει το ίδιο μήκος κύματος (λ) με την προσπίπτουσα δέσμη: $\lambda_1 = \lambda_2$. Αυτός ο τρόπος σκέδασης είναι ο πιο πιθανός.
- Ανελαστική σκέδαση, ή σκέδαση Raman, όπου το σκεδαζόμενο φως έχει διαφορετικό μήκος κύματος από το προσπίπτον: $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Τέτοια σκέδαση παρατηρείται σε πολύ μικρό κλάσμα ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-7}) του συνολικά σκεδαζόμενου φωτός.

Το φαινόμενο Raman είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δονητικής και/ή της περιστροφικής κίνησης των μορίων ή ατόμων ενός κρυσταλλου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή με τα φωτόνια. Τα προσπίπτοντα φωτόνια αλληλοεπιδρούν με την ύλη με τέτοιο τρόπο ώστε η ενέργεια κερδίζεται ή χάνεται, με αποτέλεσμα τα σκεδαζόμενα φωτόνια να μεταβάλλουν τη συχνότητά τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών Stokes και anti-Stokes γύρω από την κορυφή Rayleigh, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4. Οι κορυφές anti-Stokes είναι ασθενέστερες και πιο ευαίσθητες στη θερμοκρασία. Η διαφορά της ενέργειας ανάμεσα στα εισερχόμενα και εξερχόμενα φωτόνια αντιστοιχεί στην ενέργεια των δονήσεων του επεξεργαζόμενου υλικού.

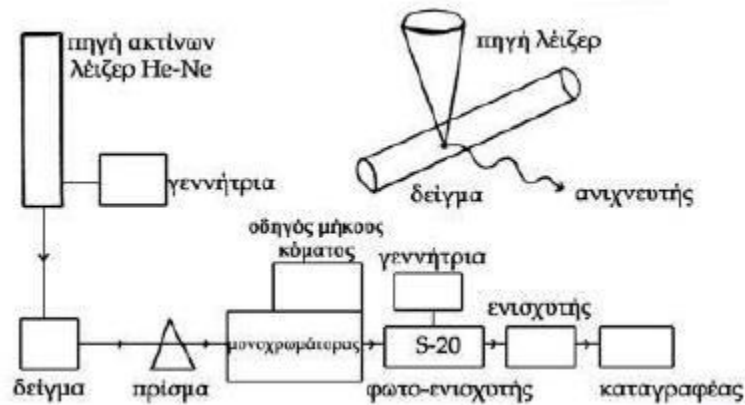
Η μετατόπιση της συχνότητας η οποία παρατηρείται από τη σκέδαση Raman είναι χαρακτηριστική των χημικών δεσμών του υλικού και μας δίνει πληροφορίες για τη δομή του καθώς και για άλλες φυσικές ιδιότητες του, όπως μηχανικές τάσεις ή τη θερμοκρασία του υλικού. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η φασματοσκοπία Raman είναι πολύ ευαίσθητη στο μήκος, στην ισχύ και στη διάταξη των δεσμών στο υλικό και λιγότερο ευαίσθητη στη χημική του σύσταση.



Εικόνα 6.4: Εμφάνιση των κορυφών Stokes και Anti-stokes γύρω από την περιοχή Rayleigh.

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας. Σε παλαιότερες εποχές χρησιμοποιούνταν λάμπες υδραργύρου, αλλά σήμερα οι φθηνές πηγές ακτινών λέιζερ προκάλεσαν ριζικές αλλαγές στη μέθοδο Raman. Οι πηγές ακτινών λέιζερ δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να εστιασθεί σε ένα μικρό δείγμα και περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Παλαιότερα απαιτούνταν μεγαλύτερες επιφάνειες δείγματος και η μέθοδος καταγραφής του φάσματος διαρκούσε αρκετά.

Η λάμπα υδραργύρου χρησιμοποιείται μόνο για αέρια δείγματα ουσιών. Το δείγμα της ουσίας διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και τοποθετείται σε λεπτούς δειγματοληπτικούς σωλήνες που είναι σφραγισμένοι στο ένα άκρο. Η ακτινοβολία των ακτινών λέιζερ προσπίπτει κατά μήκος του σωλήνα. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι επίσης κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ. Επίσης υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα των ακτινών λέιζερ, όπως ότι λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό η διάχυση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί κανείς να μελετήσει το φάσμα Raman μέχρι και την περιοχή των 20cm^{-1} , περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου (infrared – IR). Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή τον ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο IR. Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν, να ερμηνευθούν και να εκτυπωθούν. Με το φάσμα Raman λαμβάνονται σχεδόν οι ίδιες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων όπως και στις φασματοσκοπικές μεθόδους IR και μικροκυμάτων, με μόνο μειονέκτημα τη φτωχή διακριτική ικανότητα των φασματικών γραμμών. Τα φασματόμετρα Raman έχουν πλέον πολλές πρακτικές εφαρμογές στη βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών, στη γεωλογία για την ανίχνευση των μεταβατικών φάσεων των ορυκτών, στις επιστήμες υγείας για αναλύσεις DNA/RNA και στη βιομηχανία των ημιαγωγών για το χαρακτηρισμό της δομής και της καθαρότητας τους.

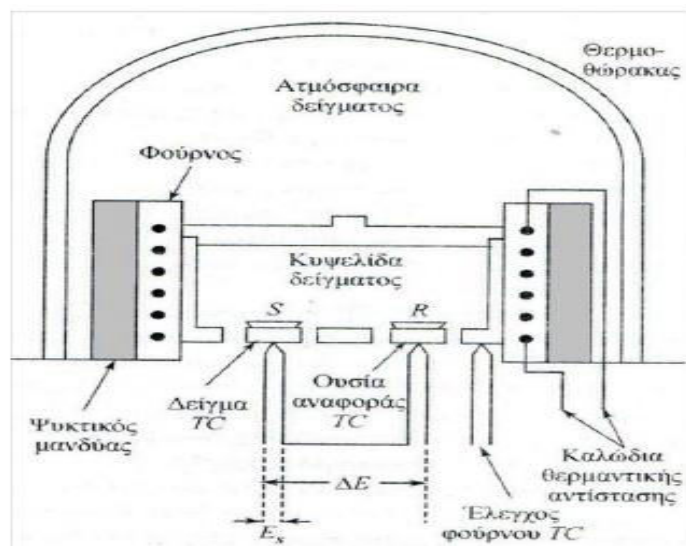


Σχήμα 6.4: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού φασματομέτρου Raman.

6.2.4 Θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση ή θερμοβαρμετρία είναι η τεχνική χαρακτηρισμού υλικών αλλά και ποσοτικής ανάλυσης. Βασίζεται στην απώλεια μάζας μίας ουσίας η οποία μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς η ουσία υποβάλλεται σε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας, συνήθως με σταθερό ρυθμό. Η ατμόσφαιρα παίζει σημαντικό ρόλο στα πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης και μπορεί να είναι οξειδωτική, αδρανής ή δραστική. Το μέγεθος του δείγματος θα πρέπει να είναι μικρό για να αποφευχθούν σφάλματα λόγω θερμικών συνιστωσών. Οι μετρήσεις θερμοβαρμετρίας εκτελούνται με τη βοήθεια μικροζυγού ακριβείας, σε κλίβανο όπου η θερμοκρασία μπορεί να προγραμματιστεί και να ελεγχθεί απόλυτα. Η θερμοκρασία του δείγματος μετράται και καταγράφεται με ακρίβεια. Οι τεχνικές TG δίνουν πληροφορίες για την αρχική και την τελική θερμοκρασία αντίδρασης καθώς και ποσοτική ανάλυση της διαφοράς βάρους. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη αντιδράσεων όπως αφυδρογόνωση, οξείδωση, εξάτμιση καθώς για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών Curie τοποθετώντας τον κλίβανο σε μαγνητικό πεδίο.

Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης. Μία εναλλακτική και συμπληρωματική παρουσίαση είναι η χρήση της πρώτης παραγώγου της καμπύλης TGA σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Αυτό δείχνει το ρυθμό με τον οποίο η μάζα μεταβάλλεται και είναι γνωστή ως διαφορική θερμοβαρμετρική καμπύλη (*Differential Thermo gravimetric curve – DTG*).



Σχήμα 6.5: Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού οργάνου θερμοζυγού (TGA)

6.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM)

Το μικροσκόπιο FESEM λειτουργεί με ηλεκτρόνια, τα οποία ελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και σαρώνουν τα αντικείμενα, τα οποία είναι προς ανάλυση, με ένα σχέδιο zig-zag. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται για την απεικόνιση πολύ μικρών τοπογραφικών λεπτομερειών της επιφάνειας του προς μελέτη αντικειμένου, αφού μπορούν να παρατηρηθούν δομές μεγέθους μέχρι και 1 nm.

Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και επιταχύνονται σε υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Εντός της στήλης υψηλού κενού (10^{-8} Torr) τα πρωτογενή ηλεκτρόνια βομβαρδίζουν το δείγμα, αφού πρώτα έχουν εστιαστεί και εκτραπεί από ηλεκτρονικούς φακούς με σκοπό τη δημιουργία μιας στενής δέσμης σάρωσης. Έτσι, από κάθε σημείο του δείγματος το οποίο σαρώνεται εκπέμπονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, όπου η γωνία και η ταχύτητά τους σχετίζεται με την επιφανειακή δομή του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δεσμεύονται από έναν ανιχνευτή, ο οποίος παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα, το οποίο ενισχύεται και μετατρέπεται σε εικόνα σάρωσης, όπου αναπαράγεται σε μια οθόνη ή σε μια ψηφιακή εικόνα. Για να παρατηρηθεί ένα αντικείμενο με την τεχνική FESEM πρέπει αρχικά να καταστεί αγώγιμο. Αυτό πραγματοποιείται με την επικάλυψη των δειγμάτων από ένα πολύ λεπτό στρώμα χρυσού, της τάξης 1,5-3 nm.

Σε αντίθεση με τα συμβατικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια, όπου τα ηλεκτρόνια παράγονται με θέρμανση νήματος βολφραμίου σε θερμοκρασία 2800 °C, σε FESEM μικροσκόπιο παράγονται χωρίς θέρμανση, με χρήση της λεγόμενης "εν ψυχρώ" πηγής. Μια εξαιρετικά λεπτή και αιχμηρή βελόνα βολφραμίου, της οποίας η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ $10^{-7} - 10^{-8}$ m, λειτουργεί ως κάθοδος μπροστά από την πρωτεύουσα και δευτερεύουσα άνοδο. Η τάση ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο κυμαίνεται από 0,5 έως 30 kV. Λόγω του ότι η δέσμη ηλεκτρονίων όπου παράγεται από την πηγή είναι περίπου 1000 φορές μικρότερη, συγκριτικά με τα συμβατικά μικροσκόπια, η ποιότητα της εικόνας είναι σημαντικά καλύτερη. Τα επιμέρους λειτουργικά τμήματα της στήλης υψηλού κενού είναι οι συμπυκνωτές φακοί, το ρεύμα στους οποίους προσδιορίζει τη διάμετρο της δέσμης, τα πηνία σάρωσης, όπου εκτρέπουν την ακτίνα ηλεκτρονίων πάνω στο προς μελέτη αντικείμενο σε μοτίβο zig zag, ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος εστιάζει τη δέσμη ηλεκτρονίων στο αντικείμενο και τα πηνία stigmatron, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση των ανωμαλιών στην x και y εκτροπή της δέσμης.

6.2.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (*X-Ray Fluorescence, XRF*)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (*X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF*), είναι μια μερικώς ποσοτική μέθοδος, καθώς το μέγεθος αναλυτικού σφάλματος κυμαίνεται μεταξύ 10-20%. Είναι μια μέθοδος γρήγορη, μη καταστροφική, πολύ-στοιχειακή και εύκολη στην χρήση. Αποτελεί πολύτιμο εργαλείο για τους αρχαιολόγους και τους αρχαιομέτρους, όταν επιδιώκουν γενική αποτίμηση των στοιχείων του υπό εξέταση αντικειμένου. Η μέθοδος αυτή, δεν μπορεί να ανιχνεύσει χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο του 13, δηλαδή των ελαφρύτερων του αργιλίου (Al), όπως μαγνήσιο (Mg), νάτριο (Na) κ.α.

Η λειτουργία της XRF στηρίζεται στον βομβαρδισμό με ακτίνες-X σε μια επιλεγμένη περιοχή του εξεταζόμενου υλικού, κατά τον οποίο ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στοιβάδες του δείγματος μεταπηδούν τις εξωτερικές, ενώ οι θέσεις που μένουν κενές καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων. Τα τελευταία, κατά τη μετανάστευση τους εκπέμπουν ενέργεια δευτερογενών ακτίνων-X, η οποία είναι χαρακτηριστική του ατόμου και ανάλογη της στοιχειακής του σύστασης. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου, συγκαταλέγεται το εύρος χρήσης της, καθώς είναι δυνατόν να εφαρμοστεί σε όλη την ποικιλία των ανόργανων υλικών, ενώ

τα δείγματα δεν χρειάζονται καμία προεργασία προκειμένου να αναλυθούν μέσω της XRF τεχνικής.

6.3 Πειραματικές σειρές

Στην παρούσα έρευνα, για τη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού ZnSe/GO, πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων, καθώς μελετήθηκαν δυο διαφορετικές μέθοδοι θέρμανσης του υλικού, έτσι ώστε να μπορεί να γίνει μια καθαρή σύγκριση μεταξύ τους. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των σειρών πειραμάτων, καθώς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν κατά τη διεξαγωγή τους.

1^η πειραματική σειρά

Αφορά τη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού ZnSe/GO με χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του άλατος Zn, της θερμοκρασίας αντίδρασης και της παρουσίας ή μη ιοντικού υγρού στη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.3) για τη μελέτη της ποσότητας του εξάνυδρου άλατος νιτρικού ψευδαργύρου, $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα στα οποία επιλέγηκαν με βάσει τη στοιχειομετρία για 30 mg GO οι ποσότητες 220 mg, 110 mg και 55 mg αντίστοιχα, σε σταθερή θερμοκρασία 180 °C, χρόνο παραμονής σε αυτή 40 min και παρουσία ιοντικού υγρού. Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασία, επιλέχθηκαν οι τιμές 150 °C, 180 °C και 195 °C, με σταθερή ποσότητα $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ τα 220 mg, χρόνο 40 min και παρουσία ιοντικού υγρού, ενώ για την επίδραση του ιοντικού υγρού στο σύστημα, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα χωρίς αυτό, με σταθερή ποσότητα $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ τα 220 mg, χρόνο 40 min και θερμοκρασία 180 °C.

Πίνακας 6.3: Στοιχεία πειραματικών σειρών.

Ποσότητα GO - $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$	Θερμοκρασία	Ιοντικό Υγρό
30 mg – 220 mg	180 °C	Παρουσία
	180 °C	Απουσία
	150 °C	Παρουσία
	195 °C	Παρουσία
30 mg – 110 mg	180 °C	Παρουσία
30 mg – 55 mg	180 °C	Παρουσία

✚ 2^η πειραματική σειρά

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει τη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού ZnSe/GO με τη χρήση αυτοκλειστού. Ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια σειρά πειραμάτων με την πρώτη για να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ τους. Η μοναδική διαφορά είναι πως ο χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων αυτών ήταν 18 h, καθώς η διαλυτοθερμική κατεργασία με χρήση αυτόκλειστου είναι μια πιο χρονοβόρα μέθοδος. Αναλυτικότερα, για τη μελέτη της ποσότητας του εξαένυδρου άλατος νιτρικού ψευδαργύρου, $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα στα οποία επιλέγηκαν με βάσει τη στοιχειομετρία για 30 mg GO οι ποσότητες 220 mg, 110 mg και 55 mg, σε σταθερή θερμοκρασία 180 °C, χρόνο παραμονής σε αυτή 18 h και παρουσία ιοντικού υγρού. Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, επιλέγηκαν οι τιμές 150 °C, 180 °C και 195 °C, με σταθερή ποσότητα $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ τα 220 mg, χρόνο 18 h και παρουσία ιοντικού υγρού, ενώ για τη μελέτη της επίδρασης του ιοντικού υγρού στο σύστημα, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα χωρίς αυτό, με σταθερή ποσότητα $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ τα 220 mg, χρόνο 18 h και θερμοκρασία 180 °C. Όλα αυτά τα στοιχεία συνοψίζονται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 6.3).

6.4 Πειραματικές διεργασίες και μεθοδολογία

6.4.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Η παρασκευή του GO πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο του Hummers¹⁵², χρησιμοποιώντας σκόνη καθαρού γραφίτη. Η σκόνη προμηθεύτηκε από την Alfa Aesar (~200 mesh) και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκαν 80 mL κρύου διαλύματος πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4 , 98%) και σε αυτό προστέθηκε 1 g σκόνης γραφίτη και 0,75 g νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$). Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό πάγου και αφέθηκε υπό έντονη ανάδευση για 1 ώρα με τη βοήθεια μαγνητικής πλάκας. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης 4,5 g υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$) προστίθενταν στο διάλυμα σε μικρές δόσεις (Εικόνα 6.3). Ως γνωστόν, οι ενώσεις H_2SO_4 και $KMnO_4$ είναι πολύ ισχυρά οξειδωτικά μέσα, γεγονός το οποίο δημιουργεί πιθανότητα έκρηξης κατά την ανάμειξή τους. Για την αποφυγή, λοιπόν, της έκρηξης, ως μέτρο ασφαλείας χρησιμοποιήθηκε το λουτρό πάγου, το οποίο παρέμεινε για περισσότερο από 2 ώρες,

ψύχοντας το διάλυμα κάτω από τους 10 °C. Ύστερα από την προσθήκη του KMnO_4 , το διάλυμα έχει αποκτήσει μια πράσινο-καφέ απόχρωση. Προκειμένου να διασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση του γραφίτη, το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα 5 ημερών.



Εικόνα 6.3: Το διάλυμα σε λουτρό πάγου μετά την προσθήκη του KMnO_7 .

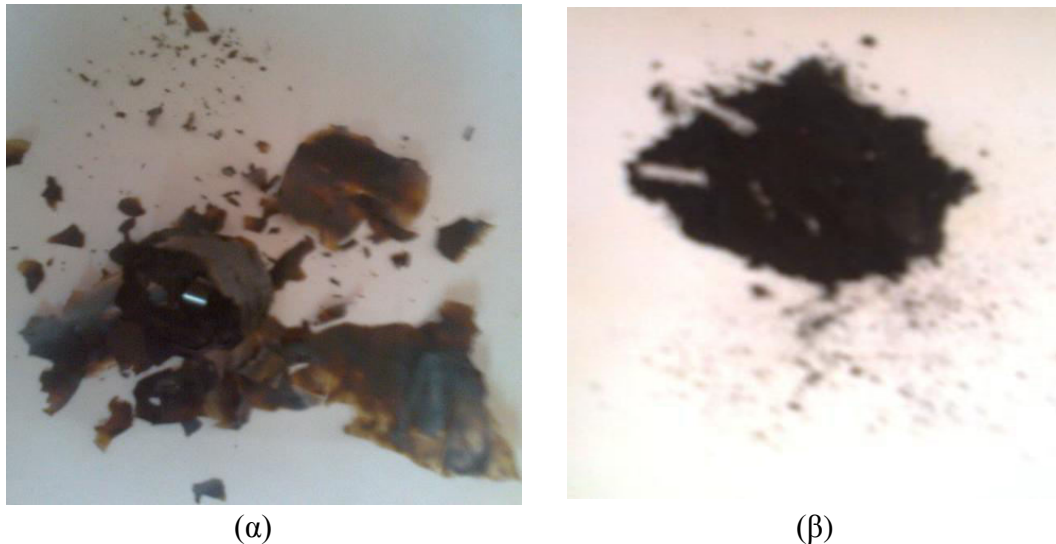
Μετά το πέρας των 5 ημερών, στο διάλυμα, το οποίο έχει αποκτήσει κεραμιδί χρώμα, προστέθηκαν 140 mL αραιού υδατικού διαλύματος H_2SO_4 5% με σκοπό την διάσπαση των ιζημάτων-αλάτων τα οποία σχηματίστηκαν εξαιτίας της οξείδωσης. Με την προσθήκη του H_2SO_4 στο διάλυμα, προκαλείται εξώθερμη αντίδραση με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C. Η επεξεργασία του διαλύματος συνεχίστηκε μετά την ολοκλήρωση της εξώθερμης αυτής αντίδρασης, θερμαίνοντας το στους 98 °C για 1 ώρα υπό ανάδευση με τη βοήθεια θερμαινόμενης πλάκας μαγνητικής ανάδευσης. Ύστερα από την 1 ώρα και αφού το διάλυμα είχε αποκτήσει γκρι-μαύρο χρώμα, σταμάτησε σε αυτό η παροχή θέρμανσης με σκοπό τη μείωση της θερμοκρασίας. Όταν το διάλυμα έφτασε στους 60 °C, προστέθηκαν σε αυτό 4 mL υπεροξειδίου H_2O_2 30% και η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμη 2 ώρες. Μετά τις 2 ώρες, το μείγμα είχε αποκτήσει φωτεινό κίτρινο χρώμα, στοιχείο που υποδηλώνει τον υψηλό βαθμό οξείδωσης του γραφίτη (Εικόνα 6.4).



Εικόνα 6.4: Το διάλυμα υπό ανάδευση μετά την προσθήκη του H_2O_2 30%, όπου απέκτησε φωτεινό κίτρινο χρώμα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία με στόχο την απομάκρυνση των υπολειμμάτων KMnO_4 αλλά και των οξέων παραγώγων του, όπως το Mn_2O_7 : Αρχικά, το μείγμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 4000 rpm ούτως ώστε να απομακρυνθεί ο αρχικός διαλύτης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πλύσεις με υδατικό διάλυμα 3% H_2SO_4 και 0,5% H_2O_2 (1200 mL) και τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά. Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στην απολέπιση του οξειδίου του γραφενίου σε νανοφύλλα GO και επαναλήφθηκε περίπου 7 φορές, μέχρις ότου το διήθημα να είναι διαυγές και στο ίζημα να μην υπάρχει παρουσία λευκού άλατος. Η επιλογή του υδατικού διαλύματος 3% H_2SO_4 – 0,5% H_2O_2 για τις πλύσεις, πραγματοποιήθηκε καθώς αυτά είναι ικανά να προκαλέσουν την αναγωγή του KMnO_4 και του Mn_2O_7 σε MnSO_4 , το οποίο είναι διαλυτό και άχρωμο, ενώ παράλληλα διασπούν τα άλατα – παράγωγα της αρχικής οξείδωσης.

Εν συνεχεία, το μείγμα πλύθηκε και καθαρίστηκε με 300 mL υδατικού διαλύματος 3% HCl με ανάμειξη και φυγοκέντρηση με σκοπό να εξουδετερωθούν τυχόν μεταλλικά ιόντα, περίπου 3-4 φορές. Ακολούθησαν πλύσεις με αποσταγμένο νερό ούτως ώστε να αυξηθεί το pH έως την τιμή 7. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνονται εντελώς τα όξινα μέρη από το υλικό μας. Τέλος, το ίζημα πλύθηκε με ακετόνη και ξηράνθηκε στους 60 °C σε φούρνο υπό κενό για 12 ώρες. Μετά την ξήρανση, το GO πριν συλλεχθεί παραλαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού (Εικόνα 6.5), λειοτριβείται και ζυγίζεται.



Εικόνα 6.5: Το GO μετά την ξήρανση, (α) σε μορφή φλοιού και (β) μετά τη λειοτρίβηση.

6.4.2 Σύνθεση υβριδικών NPs Οξειδίου του Γραφενίου (GO) - ZnSe

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων GO/ZnSe μελετήθηκαν δυο διαφορετικές μεθοδολογίες, έτσι ώστε να μπορέσουν να εξαχθούν συγκριτικά συμπεράσματα τόσο για τα τελικά προϊόντα και τις ιδιότητές του, όσο και για τις μεθόδους καθαυτές. Το γενικό πλαίσιο των δυο μεθοδολογιών είναι το ίδιο, η διαφορά τους έγκειται στο μέσο σύνθεσης. Στη μια χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας μικροκυμάτων, κάνοντας χρήση της μεθόδου MAILs, η οποία έχει παρουσιαστεί αναλυτικά σε παραπάνω κεφάλαιο, ενώ στην άλλη χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα (διαλυτοθερμική μέθοδος).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί πως επειδή πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές σειρές πειραμάτων για τη μελέτη των διαφόρων παραμέτρων που μπορούν να επηρεάσουν τη σύνθεση των NPs, χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα διαφορετικές ποσότητες υλικών. Για το λόγο αυτόν, παρακάτω αναπτύσσεται το γενικό πλαίσιο των μεθοδολογιών που μελετήθηκαν, ενώ οι ακριβείς ποσότητες των υλικών κάθε πειράματος παρουσιάζονται σε παρακάτω ενότητα συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.4, ο οποίος παρατίθεται σε παρακάτω ενότητα.

6.4.2.1 Σύνθεση υβριδικών NPs GO/ZnSe με τη μέθοδο MAILs

Η σύνθεση των υβριδικών νανοσωματιδίων GO/ZnSe περιλαμβάνει την παρασκευή δυο διαφορετικών διαλυμάτων (Διάλυμα Α και Διάλυμα Β), τα οποία

επεξεργάστηκαν με διαφορετικό τρόπο. Εν συνεχεία, τα διαλύματα αυτά αναμειγνύονται και τοποθετούνται σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων για περαιτέρω επεξεργασία, με σκοπό την απόθεση των NPs ZnSe πάνω στα νανοφύλλα του GO. Πιο συγκεκριμένα:

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ζύγιση των στερεών υλικών που λαμβάνουν μέρος στην πειραματική διαδικασία, δηλαδή της σκόνης Se, του εξαένυδρου άλατος νιτρικού ψευδαργύρου, $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, και του GO με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού ακριβείας (Εικόνα 6.6a). Για την παρασκευή του διαλύματος A, 30 mg GO, που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο που αναπτύχθηκε παραπάνω, διασπάρθηκαν ομοιογενώς σε 40,5 mL διαλύματος αιθυλενογλυκόλης (Ethylene Glycol, EG) με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά (Εικόνα 6.6b). Η επιβολή υπερήχων συμβάλλει σημαντικά στην αποφλοίωση του GO. Μετά το πέρας των 30 λεπτών, στο αιώρημα προστίθενται οι ποσότητες του ιοντικού υγρού $BmimBF_4$ και του άλατος $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, όπως αυτές προέκυψαν για τις ανάγκες των πειραμάτων σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, και το όλο μίγμα τοποθετείται ξανά σε λουτρό υπερήχων για ακόμη 30 λεπτά, με σκοπό τη δημιουργία σταθερού αιωρήματος.



Εικόνα 6.6: (a) Ζύγιση και συλλογή των απαραίτητων ποσοτήτων GO, άλατος του Zn και σκόνης Se και (b) Διάλυση της ποσότητας GO σε EG και τοποθέτηση σε λουτρό υπερήχων για την παρασκευή του διαλύματος A.

Παράλληλα, παρασκευάζεται το διάλυμα B, όπου σε ποτήρι ζέσεως η σκόνη Se διαλύεται ομοιογενώς σε ένα διάλυμα που αποτελείται από 0,5 mL EG και HNO_3 5M. Το διάλυμα τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα και αφήνεται υπό έντονη ανάδευση για περίπου 10 λεπτά.

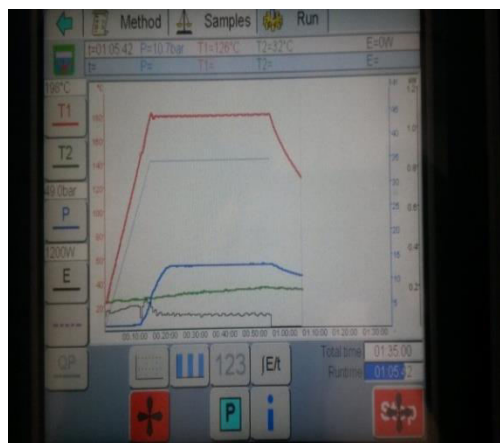
Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάμειξη των διαλυμάτων Α και Β και αφού αναδευθούν για δέκα λεπτά σε μαγνητική πλάκα, το μείγμα τοποθετείται σε Teflon δοχείο κατάλληλο για μικροκυματική ακτινοβολία (Εικόνα 6.7). Αφού το δοχείο σφραγιστεί κατάλληλα, συνδέεται με τον αισθητήρα θερμοκρασίας και τον αισθητήρα πίεσης, ούτως ώστε καθόλη τη διάρκεια να λαμβάνονται δεδομένα πίεσης και θερμοκρασίας στο monitor ελέγχου της συσκευής (Εικόνα 6.8). Το δοχείο τοποθετείται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων και αφού προγραμματιστούν τα δεδομένα του πειράματος, ξεκινά η ακτινοβόληση του δείγματος. Οι παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας ορίστηκαν ως εξής: πίεση έως 35 bar, ενέργεια μικροκυματικής ακτινοβολίας 250 Watt και θερμοκρασία 180 °C. Επίσης ορίστηκαν και οι χρόνοι του πειράματος: 10 λεπτά ούτως ώστε η θερμοκρασία να φθάσει στους 180 °C, 40 λεπτά το δείγμα να παραμείνει σε σταθερή θερμοκρασία των 180 °C και τέλος 40 λεπτά ώστε η θερμοκρασία να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Όλη η διεργασία στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων διήρκησε 1 ώρα και 35 λεπτά. Να σημειωθεί πως καθόλη την διεργασία το μίγμα βρισκόταν υπό ανάδευση.



Εικόνα 6.7: Τοποθέτηση του τελικού διαλύματος (μετά την ανάμειξη των διαλυμάτων Α και Β) στο ειδικό Teflon.

Εικόνα 6.8: Τοποθέτηση του δοχείου Teflon στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων και σύνδεση με τους αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας.

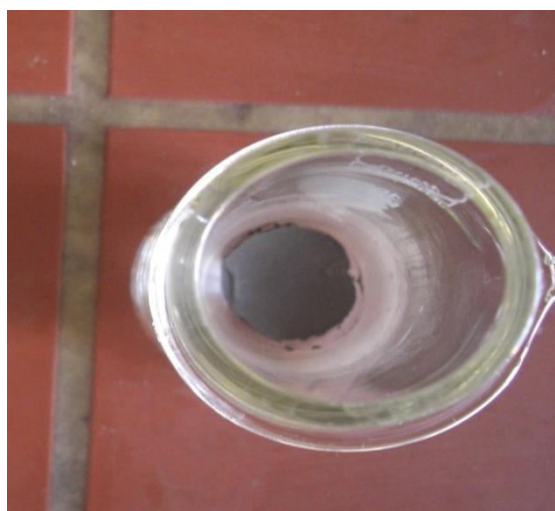




Εικόνα 6.9: Ο αντιδραστήρας μικροκυμάτων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων (αριστερά) και η οθόνη στο monitor ελέγχου που παρουσιάζει τα στοιχεία της πειραματικής διεργασίας (δεξιά).

Αφού το υλικό επανήλθε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το υλικό που παραλήφθηκε είχε πολύ σκούρο χρώμα (σχεδόν μαύρο), πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση, με σκοπό την απομάκρυνση του διαλύτη για 10 λεπτά στις 4000 rpm. Στη συνέχεια ακολούθησαν τρεις πλύσεις με καθαρή αιθανόλη, ούτως ώστε να καθαριστεί το υλικό από τυχόν αδιάλυτες προσμίξεις, και τοποθετήθηκε για ξήρανση σε πυριατήριο 60 °C για περίπου 12 ώρες.

Τέλος, μετά την ξήρανση (Εικόνα 6.10) το υλικό, το οποίο είχε χρώμα σκούρο γκρι, λειοτριβήθηκε, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε φιαλίδιο.



Εικόνα 6.10: Το τελικό προϊόν που λήφθηκε με τη μέθοδο MAILs μετά το στάδιο της ξήρανσης.

6.4.2.2 Σύνθεση υβριδικών NPs GO/ZnSe με διαλυτοθερμική μέθοδο

Για τη μελέτη της διαλυτοθερμικής μεθόδου στη σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnSe NPs πραγματοποιήθηκε παρόμοια διεργασία με αυτήν που περιγράφηκε στην παραπάνω ενότητα. Συνοπτικά, παρασκευάστηκαν δυο διαλύματα, Α και Β, τα οποία στην πορεία αναμείχθηκαν και τοποθετήθηκαν σε αυτόκλειστο. Αναλυτικότερα:

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ζύγιση των στερών υλικών που λαμβάνουν μέρος στην πειραματική διαδικασία, δηλαδή της σκόνης Se, του εξαένυδρου άλατος νιτρικού ψευδαργύρου, $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, και του GO με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού ακριβείας (Εικόνα 6.11). Για την παρασκευή του διαλύματος Α, 30 mg GO, που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε παραπάνω, διασπάρθηκαν ομοιογενώς σε 40,5 mL αιθυλενογλυκόλης (Ethylene Glycol, EG) με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά (Εικόνα 6.11). Η επιβολή υπερήχων συμβάλλει σημαντικά στην αποφλοιώση του GO. Μετά το πέρας των 30 λεπτών, στο αιώρημα προστίθενται οι ποσότητες του ιοντικού υγρού $BmimBF_4$ και του άλατος $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, όπως αυτές προέκυψαν για τις ανάγκες των πειραμάτων σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, και το όλο μίγμα τοποθετείται ξανά σε λουτρό υπερήχων για ακόμη 30 λεπτά, με σκοπό τη δημιουργία σταθερού αιωρήματος.



Εικόνα 6.11: (a) Ζύγιση και συλλογή των απαραίτητων ποσοτήτων GO, άλατος του Zn και σκόνης Se και (b) Διάλυση της ποσότητας GO σε EG και τοποθέτηση σε λουτρό υπερήχων για την παρασκευή του διαλύματος Α.

Παράλληλα, παρασκευάζεται το διάλυμα Β, όπου σε ποτήρι ζέσεων η σκόνη Se διαλύεται ομοιογενώς σε ένα διάλυμα που αποτελείται από 0,5 mL EG και

HNO₃ 5M. Το διάλυμα τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα και αφήνεται υπό έντονη ανάδευση για περίπου 10 λεπτά.



Εικόνα 6.12: Το διάλυμα Β (σκόνη Se, 0,5 mL EG και HNO₃ Μ) υπό ανάδευση σε μαγνητική πλάκα.

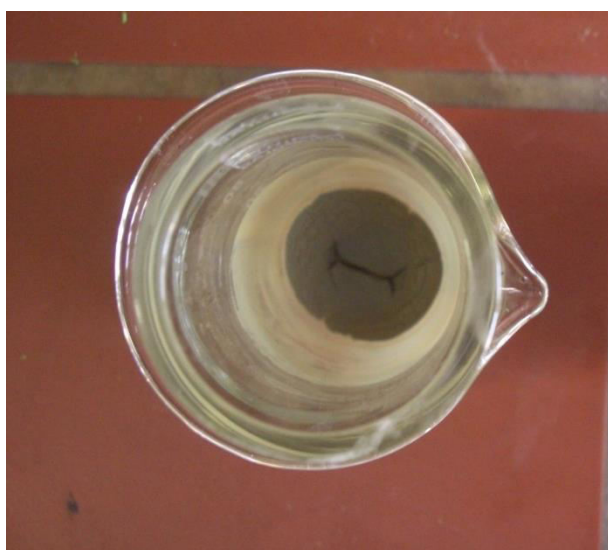
Στη συνέχεια πραγματοποιείται γρήγορη ανάμειξη των διαλυμάτων Α και Β και το εναίωρημα σφραγίστηκε σε ένα Teflon αυτόκλειστου από ανοξείδωτο χάλυβα και ακολούθησε θέρμανση του στους 180 °C για περίπου 18 ώρες. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιούνται σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας, με τη χρήση θερμοστοιχείου (Εικόνα 6.13). Μετά το πέρας της διεργασίας, πραγματοποιήθηκε φυσική ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 6.13: Πειραματική διάταξη διαλυτοθερμικής σύνθεσης, το αυτόκλειστο ανοξείδωτο χάλυβα συνδεδεμένο με το θερμοστοιχείο.

Αφού το υλικό έχει επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το υλικό που παραλήφθηκε είχε σκούρο πράσινο χρώμα, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση, με σκοπό την απομάκρυνση του διαλύτη για 10 λεπτά στις 4000 rpm. Στη συνέχεια ακολούθησαν τρεις πλύσεις με καθαρή αιθανόλη, ούτως ώστε να καθαριστεί το υλικό από τυχόν αδιάλυτες προσμίξεις, και τοποθετήθηκε για ξήρανση σε πυριατήριο 60 °C για περίπου 12 ώρες.

Τέλος, μετά την ξήρανση (Εικόνα 6.14) το υλικό, το οποίο είχε μια πράσινο – καφέ απόχρωση, λειοτριβήθηκε, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε φιαλίδιο.



Εικόνα 6.14: Το τελικό προϊόν που λήφθηκε με τη διαλυτοθερμική μέθοδο μετά το στάδιο της ξήρανσης.

6.5 Δεδομένα Πειραμάτων

6.5.1 Παρασκευή GO

Όσον αφορά τη σύνθεση του GO πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές διαδικασίες. Και στα δυο, η ποσότητα γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1 g, ενώ η ποσότητες που λήφθηκαν ήταν 0,8982 g και 0,8754 g. Με βάση αυτά τα δεδομένα πραγματοποιήθηκε αρκετά υψηλή απόδοση GO, αφού τα ποσοστά απόδοσης είναι 89% και 87% αντίστοιχα.

6.5.2 Σύνθεση υβριδικών NPs GO/ZnSe

Όπως ήδη αναφέρθηκε, για τη σύνθεση των υβριδικών νανοσωματιδίων GO/ZnSe πραγματοποιήθηκαν πειράματα, τα οποία ακολουθούσαν ένα γενικό πλαίσιο σύνθεσης, όμως λόγω των διαφορετικών παραμέτρων που μελετήθηκαν, οι

ποσότητες των συστατικών αλλάζουν ανάλογα με την παράμετρο που ελέγχεται σε κάθε πείραμα.

Αρχικά, θα πρέπει να αναφερθούν οι αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση την στοιχειομετρία των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Έτσι, διαμορφώθηκαν τα εξής δεδομένα πειραμάτων, ανάλογα με την ποσότητα του GO, η οποία σε κάθε πείραμα ήταν σταθερή και την ποσότητα του άλατος $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$:

✚ 30 mg GO - 220 mg $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$

Για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων υπολογίστηκαν πως οι ποσότητες των υπόλοιπων υλικών θα έπρεπε να είναι: 87,5 mg σκόνης Se, 41 mL EG, 4,38 mL HNO_3 5M και 4,38 mL $BmimBF_4$.

✚ 30 mg GO- 110 mg $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$

Για τη μελέτη αυτών των πειραματικών διεργασιών, οι ποσότητες των υπολοίπων υλικών διαμορφώθηκαν ως εξής: 43,76 mg σκόνης Se, 41 mL EG, 2,188 mL HNO_3 5M και 2,188 mL $BmimBF_4$.

✚ 30 mg GO- 55 mg $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$

Η σύσταση του τελευταίου συστήματος που μελετήθηκε ήταν η ακόλουθη: 21,85 mg σκόνης Se, 41 mL EG, 1,093 mL HNO_3 5M και 1,093 mL $BmimBF_4$.

Στη συνέχεια παρατίθενται πίνακες με τις ακριβείς ποσότητες των υλικών που έλαβαν μέρος σε κάθε πείραμα, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τη σύσταση των υβριδικών νανοσωματιδίων GO/ZnSe, οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων καθώς και τις ποσότητες των υλικών που λήφθηκαν στο πέρας της κάθε διεργασίας.

Πίνακας 6.4: Οι ακριβείς ποσότητες των υλικών που προστέθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων με τη μέθοδο MAILs.

	GO (mg)	Άλας (mg)	Se (mg)	BmimBF ₄ (mL)	HNO ₃ (mL)	EG (mL)	T (°C)	t	Απόδοση (mg)
GO/ZnSe_MW01	30	221,2	87,9	4,376	4,38	41	180	40 min	138,3
GO/ZnSe_MW02	30	110,03	43,4	2,188	2,188	41	180	40 min	85,1
GO/ZnSe_MW03	30	55,4	22,0	1,093	1,093	41	180	40 min	40,3
GO/ZnSe_MW04	30,7	220,1	87,3	-	4,38	41	180	40 min	147,9
GO/ZnSe_MW05	30,3	221,7	87,8	4,38	4,38	41	195	40 min	116,8
GO/ZnSe_MW06	30	220,9	87,7	4,38	4,38	41	150	40 min	142,3

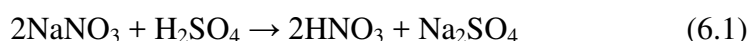
Πίνακας 6.5: Οι ακριβείς ποσότητες των υλικών που προστέθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τη διαλυτοθερμική μέθοδο.

	GO (mg)	Άλας (mg)	Se (mg)	BmimBF ₄ (mL)	HNO ₃ (mL)	EG (mL)	T (°C)	t	Απόδοση (mg)
GO/ZnSe_Auto01	30,7	220,2	87,3	4,3769	4,38	41	180	18 h	121
GO/ZnSe_Auto02	30	110	43,8	2,188	2,188	41	180	18 h	54,1
GO/ZnSe_Auto03	30,3	55	21,8	1,093	1,093	41	180	18 h	21,1
GO/ZnSe_Auto04	30,3	221,0	87,4	-	4,38	41	180	18 h	108,9
GO/ZnSe_Auto05	30	220,1	87,5	4,38	4,38	41	195	18 h	139,7
GO/ZnSe_Auto06	30,4	222,1	87,5	4,38	4,38	41	150	18 h	121,9

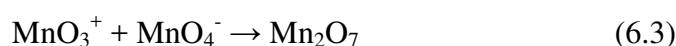
6.6 Μηχανισμοί αντιδράσεων

6.6.1 Μηχανισμός οξείδωσης του γραφίτη και παρασκευής του GO

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο μηχανισμός της οξείδωσης του γραφίτη προς το σχηματισμό του GO δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως εξαιτίας της πολυπλοκότητας του υλικού. Επιπλέον, είναι τόσοι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν το τελικό προϊόν, όπως τα οξειδωτικά μέσα, οι συνθήκες της αντίδρασης και η πρώτη ύλη του γραφίτη, που καθιστούν την αποσαφήνιση των μηχανισμών δυσκολότερη, καθώς έχει διαπιστωθεί μεγάλη ποικιλία των προϊόντων της αντίδρασης. Ωστόσο, μπορούν να παρουσιαστούν οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται βάσει των οξειδωτικών μέσων που προστίθενται για το σχηματισμό GO από σκόνη γραφίτη κατά την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Το άλας νιτρικού νατρίου (NaNO_3) αντιδρά με το διάλυμα του πυκνού θειικού οξέος σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (6.1):



Το νιτρικό οξύ είναι ένα οξειδωτικό μέσο και είναι γνωστό πως προσβάλλει ισχυρά τις αρωματικές ανθρακικές επιφάνειες και το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξύλια και κετόνες. Με την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου στο διάλυμα (KMnO_4) του πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4) πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:



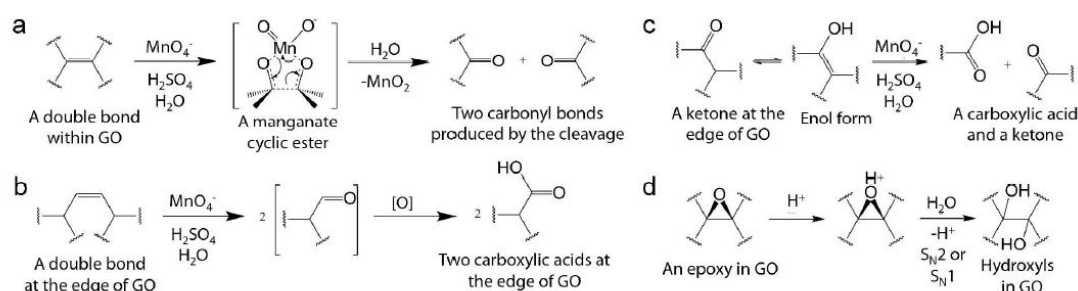
Αν και το υπερμαγγανικό είναι ένα κοινώς χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό, στην πραγματικότητα το αντιδρών στοιχείο είναι το επτοξείδιο του μαγγανίου, ένα σκούρο κόκκινο έλαιο, το οποίο είναι προϊόν της αντίδρασης του υπερμαγγανικού καλίου και του θειικού οξέος όπως φαίνεται στην παραπάνω αντίδραση (6.3). Το διμεταλλικό επτοξείδιο είναι πολύ πιο δραστικό από το μονομεταλλικό τετροξείδιο ομόλογό του και είναι γνωστό πως εκρήγνυται κατά τη θέρμανση του σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 55°C ή όταν έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις.

Ένας προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του γραφίτη, σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές¹⁵³, και κατά συνέπεια το σχηματισμό του GO βασίζεται σε προσομοίωση μοριακής δυναμικής με αρχική πηγή φύλλα γραφενίου με δύο εγγενή

ελαττώματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, ο γραφίτης μετά την αντίδραση του με τα οξειδωτικά μέσα μετατρέπεται σε ένωση παρεμβολής γραφίτη (*Graphite Intercalation Compound, GIC*) του θεικού οξέως. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο γραφίτης να είναι πιο δραστικός, χωρίς όμως να αλλάζει πολύ τη δομή του γραφενίου. Η οξείδωση θα ξεκινήσει από τις ενεργές θέσεις των φύλλων του γραφενίου, δηλαδή από τις άκρες και τις περιοχές με ελαττώματα. Κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διαδικασίας, ένας μεγάλος αριθμός φαινολικών ομάδων παράγεται, πρώτα στις άκρες και στα ελαττώματα και μετέπειτα στην επίπεδη επιφάνεια των φύλλων του γραφενίου, εξαιτίας της ισχυρής οξείδωσης από τα KMnO_4 και H_2SO_4 . Ταυτόχρονα, οι διπλοί δεσμοί, που συνδέονται σε αυτά τα χημικά σημεία αντίδρασης, σπάζουν και μετατρέπονται σε μονούς δεσμούς. Καθώς η οξείδωση προχωρά, ένα μέρος των φαινολικών ομάδων μπορεί να συμπτυκνωθεί και να σχηματίσει C-O-C (αιθέρας) δεσμούς, ένα άλλο μικρό ποσοστό των φαινολικών ομάδων στις άκρες ή στις περιοχές με τα ελαττώματα να οξειδωθούν σε δυο γειτονικές κετόνες, δηλαδή να οξειδωθούν προς κινόνες. Ταυτόχρονα, οι ομάδες των κετόνων, μετασχηματίζονται σε COOH. Ωστόσο, αν οι ομάδες των COOH γειτνιάζουν με καρβοξυλομάδες ή καρβονυλομάδες, εξαιτίας ηλεκτρονιοφιλικής επίδρασης και ανιονικού μηχανισμού, αποκαρβοξυλιώνονται εύκολα, με αποτέλεσμα ο δεσμός C-C μεταξύ τους σπάει. Εάν υπάρχουν τρία άτομα άνθρακα που συνδέονται με υδρογόνο στα άκρα ενός βενζολικού δακτυλίου και οξειδωθούν, τότε μπορεί να σχηματιστεί ένα μεθυλένιο (CH_2). Ωστόσο, κετόνες και ομάδες κινόνων έχουν παραμείνει. Έτσι, ο αριθμός των χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων του οξυγόνου αυξάνεται, εκτός από τις φαινολικές ομάδες που μειώνονται, κατά τη διάρκεια της οξείδωσης.

Μια πιο πρόσφατη μελέτη¹⁵⁴, υποστηρίζει πως κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, από το σημείο προσθήκης του KMnO_4 και μετά, πραγματοποιούνται δυο κύριοι μηχανισμοί: **η οξειδωτική διάσπαση**, κατά την οποία οι διπλοί δεσμοί C=C με την επίδραση του υπερμαγγανικού σπάζουν και σχηματίζουν λειτουργικές καρβονυλομάδες, όπως κετόνες και καρβοξυλικά παράγωγα (Σχήμα 6.6a-c), και **όξινη καταλύσιμη υδρόλυση**, η οποία πραγματοποιείται στις επόξυ- ομάδες προς τον σχηματισμό τους σε υδροξυλομάδες (Σχήμα 6.6d). Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά το στάδιο της οξειδωτικής διάσπασης, υπερμαγγανικά ιόντα σπάζουν τους διπλούς δεσμούς C=C και τους μετατρέπουν σε δεσμούς C=O καρβονιλικών ομάδων, μέσω μιας ενδιάμεσης ένωσης μαγγανικού κυκλικού εστέρα σε πολύ χαμηλό pH

(Σχήμα 6.6a). Αυτός ο μηχανισμός με το σπάσιμο των διπλών δεσμών C=C στις άκρες των φύλλων του GO μπορεί να σχηματίσει καρβοξυλικά οξέα (Σχήμα 6.6b) ή ενόλες (Σχήμα 6.6c). Έτσι, σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, οι διπλοί δεσμοί C=C της γραφικής sp^2 δομής έχουν μειωθεί κατά το σχηματισμό του GO και οι λειτουργικές χαρακτηριστικές ομάδες του οξυγόνου καρβοξυλ-, καρβονυλ- και λακτολ- ομάδες είναι αυξημένες σε σχέση με τις επόξυ- ομάδες.

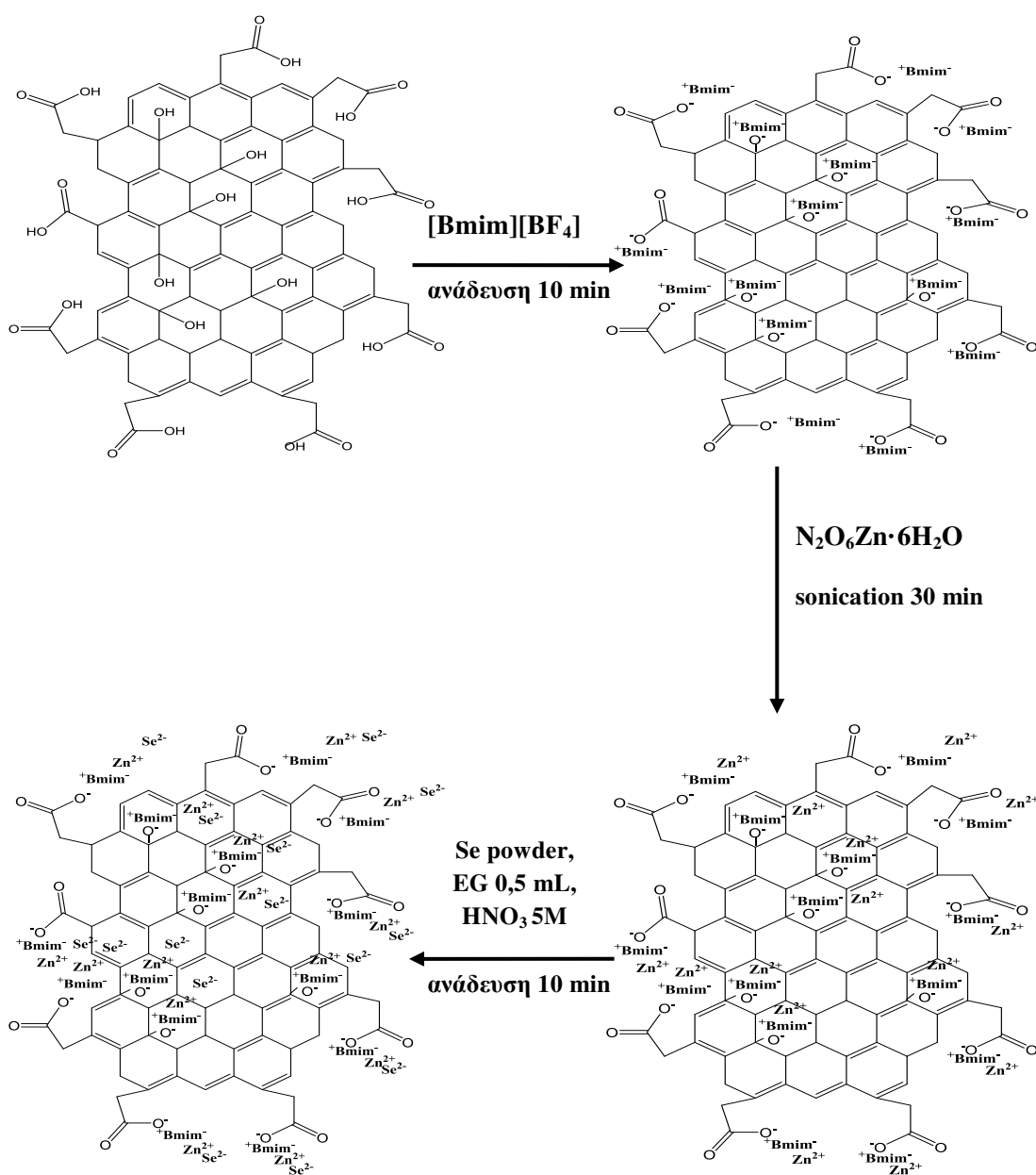


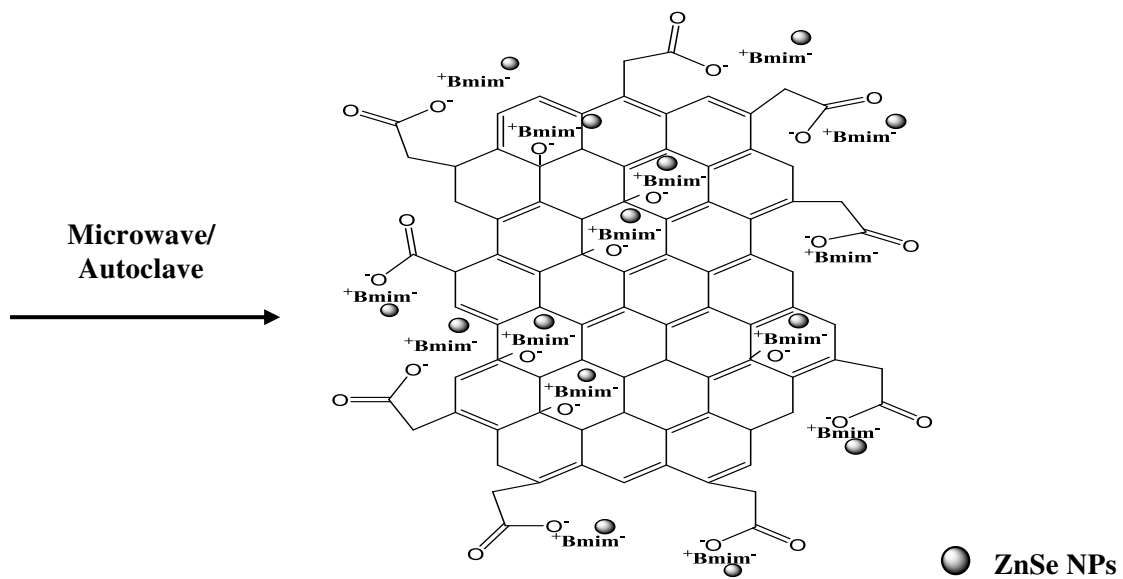
Σχήμα 6.6: Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της οξείδωσης του GO με τη μέθοδο Hummers, από την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου και μετά. (a) οξειδωτική διάσπαση των διπλών δεσμών C=C μέσω της ενδιάμεσης ένωσης του κυκλικού μαγγανικού εστέρα και η μετατροπή τους σε C=O, (b) οξειδωτική διάσπαση των διπλών δεσμών C=C προς το σχηματισμό καρβοξυλικών οξέων, (c) οξειδωτική διάσπαση κετονών προς το σχηματισμό ενός καρβοξυλικού οξέος και μιας ενόλης και (d) όξινη καταλυόμενη υδρόλυση των επόξυ- ομάδων προς το σχηματισμό υδρόξυ-ομάδων.¹⁵⁴

6.6.2 Μηχανισμός σύνθεσης υβριδικών νανοδομημάτων GO/ZnSe

Η διαδικασία φόρτωσης των νανοδομημάτων εξαρτάται κυρίως από την ενεργοποίηση του GO, καθώς η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων πραγματοποιείται σε συγκεκριμένες θέσεις. Οι θέσεις αυτές αφορούν τις ατέλειες των φύλλων του GO, και λειτουργούν ως κέντρα έναρξης της πυρηνοποίησης για το σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων. Τέτοιες θέσεις είναι οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου, όπως τα υδροξύλια και τα καρβοξύλια, τόσο στην επιφάνεια του GO αλλά και στα άκρα του. Έτσι γίνεται κατανοητό πως είναι απαραίτητη η ύπαρξη επαρκούς αριθμού χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου προκειμένου να πραγματοποιηθεί η επιλεκτική πυρηνοποίηση των νανοδομημάτων. Το GO καλύφθηκε με το ιοντικό υγρό [Bmim][BF₄] με σκοπό να αποτελέσει μια αρνητικά φορτισμένη βάση πάνω στην οποία θα δημιουργηθούν τα νανοδομημάτια μέσω

ηλεκτροστατικής έλξης. Τα κατιόντα του ιοντικού υγρού συνδέονται με τις χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου των φύλλων του GO, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας. Κατά την προσθήκη του άλατος $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ στο διάλυμα πραγματοποιείται η αναγωγή του Zn, με αποτέλεσμα τα Zn^{2+} ιόντα να προσκολληθούν στα αρνητικά φορτισμένα $[Bmim]^-$. Από την άλλη, η σκόνη Se, διαλύεται αρχικά σε διάλυμα EG και HNO_3 5M. Η EG είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, η οποία ανάγει το Se προς τον σχηματισμό Se^{2-} . Τα σχηματιζόμενα Se^{2-} καθώς εισέρχονται στο σύστημα αντιδρούν με τα ιόντα Zn^{2+} όπου και κατακρημνίζονται σε ZnSe. Ο μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 6.7).





Σχήμα 6.7: Ο προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης κατά τη διαδικασία σχηματισμού του νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnSe.

Κεφάλαιο 7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Σε όλα τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν με τις δυο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης, όπως παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά αναλύσεων με σκοπό το χαρακτηρισμό της χημικής και κρυσταλλικής τους δομής, της θερμικής τους σταθερότητας, της μορφολογίας τους αλλά πρωτίστως της πιστοποίησης της επιτυχημένης παρασκευής των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe. Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό το χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων είναι οι ακόλουθες:

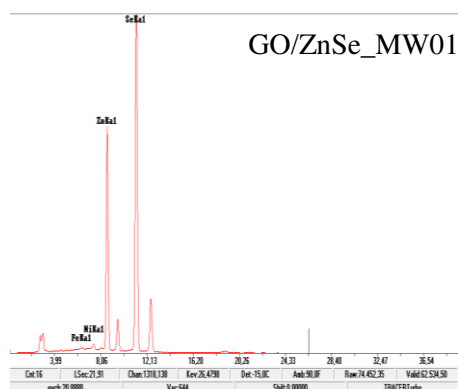
- Περίθλαση Ακτίνων -X (*X-Ray Diffraction*)
- Θερμοβαρυντική Ανάλυση (*ThermoGraphic Analysis, TGA*)
- Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (*Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM*)
- Φασματοσκοπία σκέδασης microRaman
- Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (*X-Ray Fluorescence, XRF*)
- Φασματομετρία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*)

τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται και σχολιάζονται στην παρούσα ενότητα.

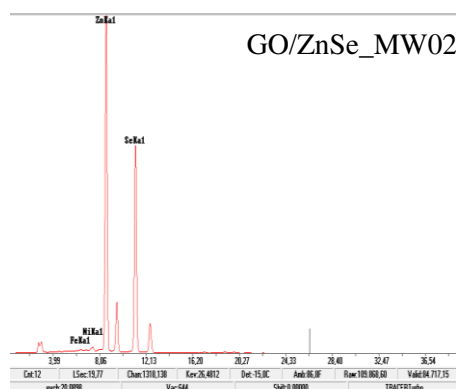
7.1 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X

Με σκοπό τη μελέτη της σύστασης των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, η πρώτη ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα για την ταυτοποίηση της σύστασης τους, ήταν η ανάλυση XRF, η οποία αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη μέθοδο και πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του φασματόμετρου XRF Tracer Turbo της εταιρείας Bruker. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα XRF, όπως λήφθηκαν μετά την ανάλυση, για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και με τις δυο μεθόδους.

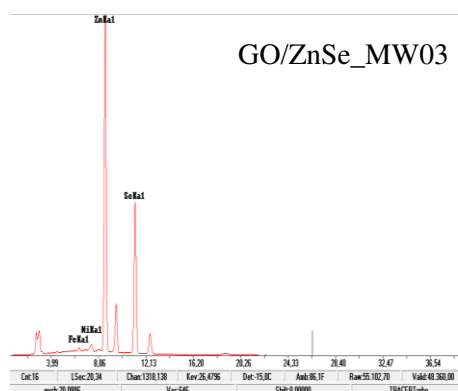
Φάσματα XRF νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω MAILs



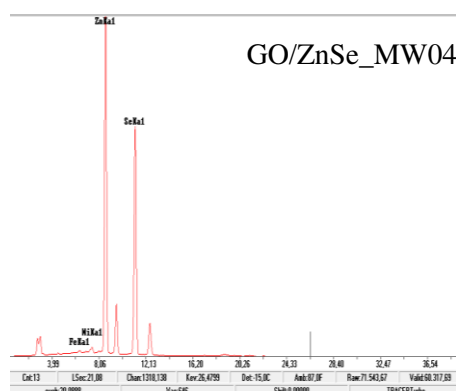
(a)



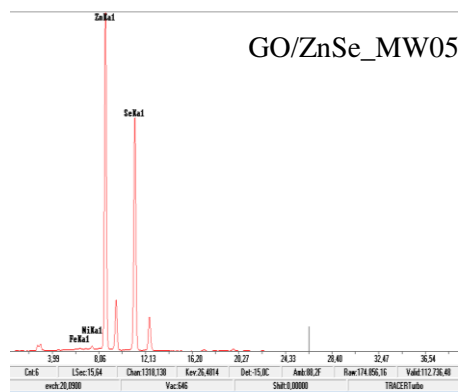
(b)



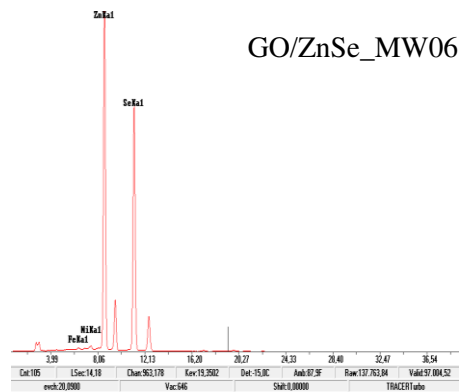
(c)



(d)



(e)



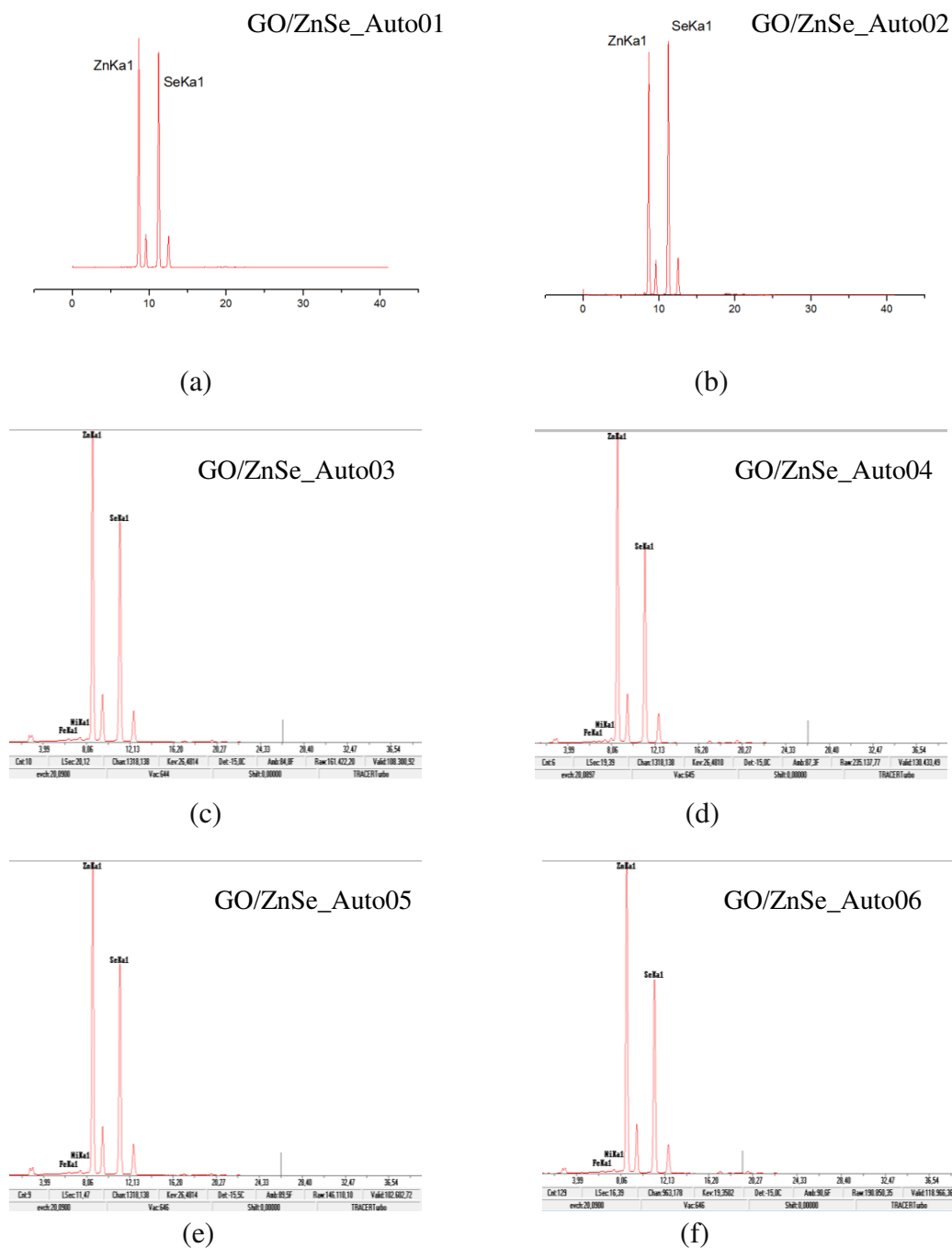
(f)

Διάγραμμα 7.1: Φάσματα XRF των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο MAILs: (a) Δείγμα GO/ZnSe_MW01 (0,2 g άλας, 180 °C), (b) Δείγμα GO/ZnSe_MW02 (0,1 g άλας, 180 °C), (c) Δείγμα GO/ZnSe_MW03 (0,05 g άλας, 180 °C), (d) Δείγμα GO/ZnSe_MW04 (0,2 g άλας, 180 °C, απουσία [Bmim][BF₄]), (e) Δείγμα GO/ZnSe_MW05 (0,2 g άλας, 195 °C) και (f) Δείγμα GO/ZnSe_MW06 (0,2 g άλας, 150 °C).

Σύμφωνα με τα παραπάνω φάσματα XRF (Διάγραμμα 7.1) πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η σύνθεση των νανοσωματιδίων ZnSe σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο MAILs, καθώς εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές φθορισμού των στοιχείων Zn και Se με αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα, λόγω των μεγάλων και στενών κορυφών.

Φάσματα XRF νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου

Σε όλα τα δείγματα νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe όπου συντέθηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο σε αυτόκλειστο, πραγματοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση των νανοσωματιδίων ZnSe, σύμφωνα με τα φάσματα της XRF ανάλυσης, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια (Διάγραμμα 7.2). Και στα δείγματα αυτής της μεθόδου, οι χαρακτηριστικές κορυφές των Zn και Se, που εμφανίζονται στα φάσματα, είναι έντονα στενές και με μεγάλη ένταση.



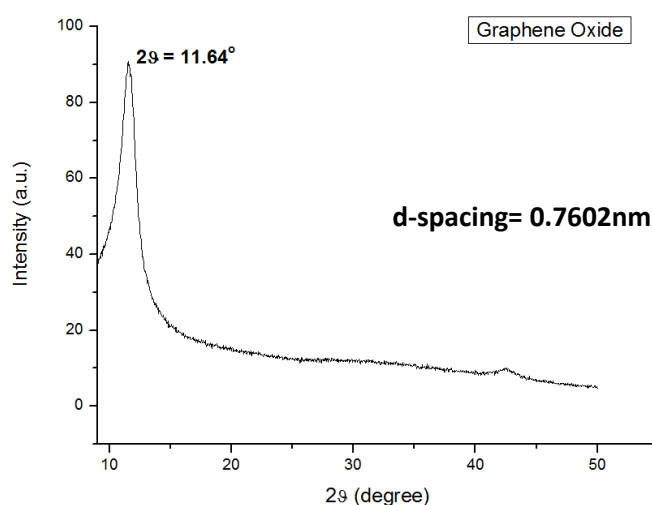
Διάγραμμα 7.2: Φάσματα XRF των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe που παρασκευάστηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο: (a) Δείγμα GO/ZnSe_Auto01 (0,2 g άλας, 180 °C), (b) Δείγμα GO/ZnSe_Auto02 (0,1 g άλας, 180 °C), (c) Δείγμα GO/ZnSe_Auto03 (0,05 g άλας, 180 °C), (d) Δείγμα GO/ZnSe_Auto04 (0,2 g άλας, 180 °C, απουσία [Bmim][BF₄]), (e) Δείγμα GO/ZnSe_Auto05 (0,2 g άλας, 195 °C) και (f) Δείγμα GO/ZnSe_Auto06 (0,2 g άλας, 150 °C).

7.2 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD)

Με σκοπό τη μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις XRD με περιθλασίμετρο ακτίνων-X Brucker Advance D8 με το $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ να είναι ίσο με 1,5418 Å, η περιοχή σάρωσης όλων των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε ήταν για γωνίες 2θ από 9° έως 80° με βήμα $0,04^\circ/0,8$ s.

Διάγραμμα του Οξειδίου του γραφενίου

Τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το GO παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.3, όπου παρατηρείται έντονη κορυφή περίθλασης για γωνία 2θ ίση με $11,64^\circ$, η οποία σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές πηγές αντιστοιχεί στην ανάκλαση των ακτίνων-X από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (001). Ακόμη, μια αρκετά ασθενής κορυφή εμφανίζεται για γωνία 2θ ίση με $42,57^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην ανάκλαση των επιπέδων (100). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης, έχει πραγματοποιηθεί επιτυχώς η σύνθεση ολιγοστρωματικού GO, με γραφιτική στοίβαξη τύπου AB.



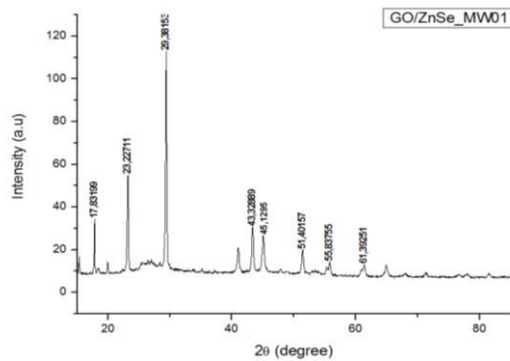
Διάγραμμα 7.3: Διάγραμμα XRD ανάλυσης του GO

Μέσω της συνθήκης Bragg είναι εφικτός ο υπολογισμός της απόστασης των επιπέδων (d-spacing) του GO, η οποία ισούται με 0,7602 nm. Συγκριτικά με τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης του γραφίτη (d-spacing γραφίτη = 0,3312), η οποία παρουσιάζεται σε παραπάνω ενότητα στο Διάγραμμα, η απόσταση των επιπέδων του GO είναι αρκετά μεγαλύτερη, κατά συνέπεια η στοίβαξη του GO να είναι πιο αραιή και πιο χαλαρή. Η χαλαρή αυτή στοίβαξη, οφείλεται στην παρουσία των

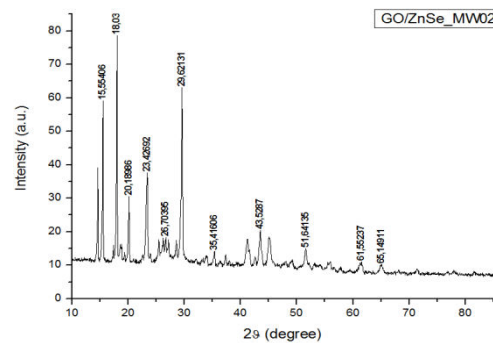
χαρακτηριστικών λειτουργικών οξυγονούχων ομάδων και των ελαττωματικών περιοχών που προκαλούνται στην επιφάνεια του GO κατά τη διαδικασία της οξείδωσης.

Διαγράμματα XRD των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω MAILs

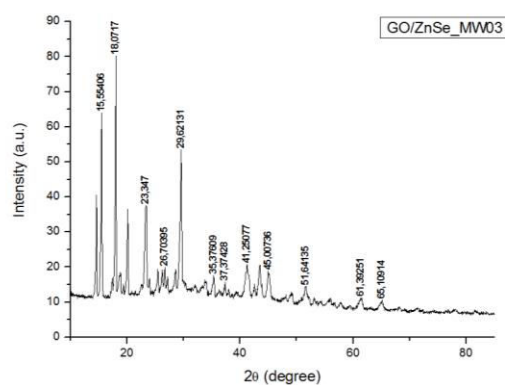
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που λήφθηκαν κατά την XRD ανάλυση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο MAILs. Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται οι κορυφές σε γωνίες 2θ , $23,22^\circ$, $29,38^\circ$, $43,32^\circ$, $45,12^\circ$, $51,40^\circ$, $55,83^\circ$, $61,39^\circ$ και $65,14^\circ$ που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (100), (101), (102), (220), (311), (222), (202) και (400) που αποδίδονται στην κυβική κρυσταλλική δομή του ZnSe, παρόμοια με αυτή του σφαλερίτη (Zinc Blende με πλεγματική παράμετρο $a=5,68 \text{ \AA}$). Στα δείγματα GO/ZnSe_MW02 (Διάγραμμα 7.5), GO/ZnSe_MW03 (Διάγραμμα 7.6), όπου η ποσότητα της πρόδρομης ουσίας Zn είναι μικρότερη και GO/ZnSe_MW04 (Διάγραμμα 7.7), όπου το ιοντικό υγρό απουσιάζει, διαπιστώνονται από τα διαγράμματα XRD κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε κυβικό σελήνιο, το οποίο προφανώς δεν έχει δεσμευτεί. Όσον αφορά το δείγμα GO/ZnSe_MW06 (Διάγραμμα 7.9), στο οποίο η θερμοκρασία αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία, από το διάγραμμα XRD πιστοποιείται η ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε κυβικό σελήνιο αλλά και της φάσης ZnSeO₄. Σημαντικά διαφορετικό είναι το διάγραμμα που αντιστοιχεί στο δείγμα GO/ZnSe_MW05 (Διάγραμμα 7.8), του οποίου η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία. Σε αυτό, οι κορυφές παρουσιάζονται ευρείες, που αποδεικνύουν το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται σε γωνίες 2θ , οι οποίες είναι $25,82^\circ$, $45,36^\circ$, $53,55^\circ$, $69,42^\circ$ και $72,30^\circ$, οι οποίες αποδίδονται στην κυβική κρυσταλλική δομή του ZnSe, παρόμοια με αυτή του σφαλερίτη (Zinc Blende) με πλεγματική παράμετρο $a=5,68 \text{ \AA}$. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (100), (220), (311), (203) και (331). Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων του GO/ZnSe_MW05 υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Scherrer και βρέθηκε ίσο με $12,23 \text{ nm}$ για την γωνία $45,36^\circ$. Σε όλα τα δείγματα, πλην του GO/ZnSe_MW05, οι αιχμηρές κορυφές που παρουσιάζονται στα διαγράμματα XRD υποδηλώνουν την καλή κρυσταλλικότητα των δειγμάτων.



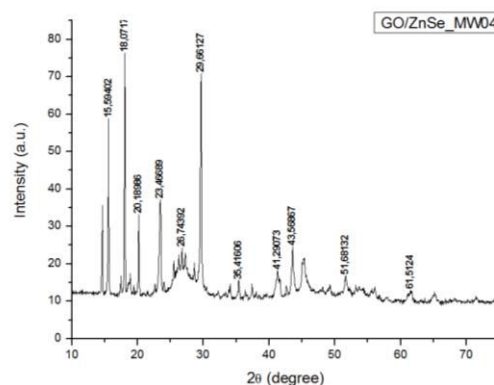
Διάγραμμα 7.4: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_MW01



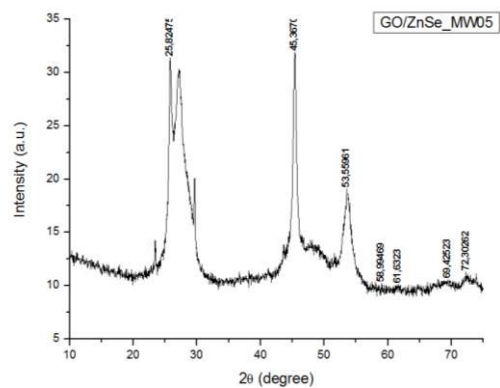
Διάγραμμα 7.5: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_MW02



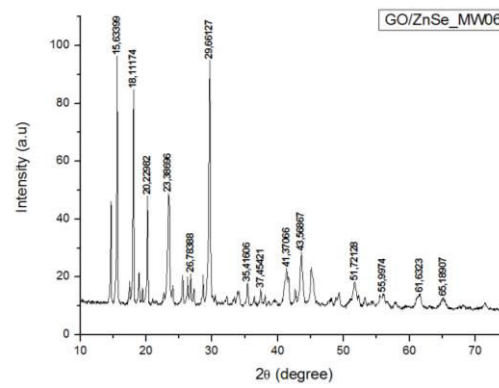
Διάγραμμα 7.6: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_MW03



Διάγραμμα 7.7: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_MW04



Διάγραμμα 7.8: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_MW05

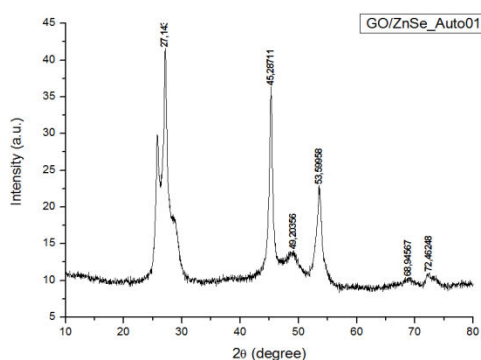


Διάγραμμα 7.9: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_MW06

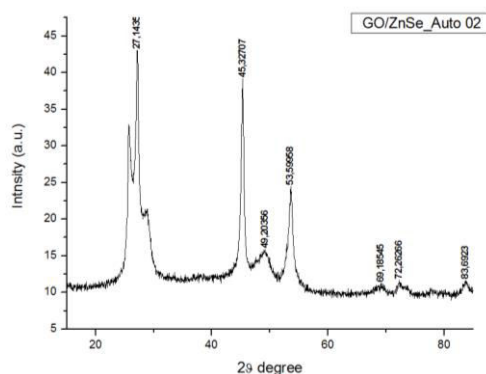
Διαγράμματα XRD των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων GO/ZnSe τα οποία παρασκευάστηκαν με την διαλυτοθερμική μέθοδο, στα οποία εμφανίζονται

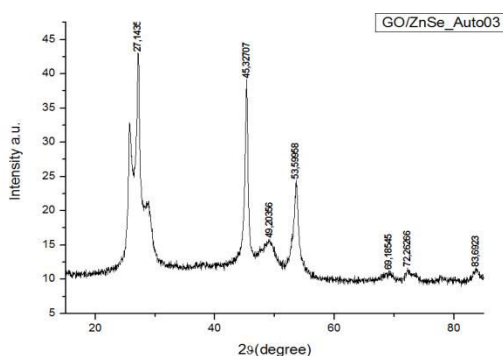
κορυφές σε γωνίες 2θ $27,1^\circ$, $45,3^\circ$, $53,5^\circ$, $68,9^\circ$ και $72,4^\circ$, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (220), (311), (400) και (331) της κυβικής κρυσταλλικής δομής του ZnSe. Οι κορυφές είναι ευρείες σε όλα τα δείγματα, γεγονός που καταδεικνύει το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων ZnSe μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Scherrer, και για τη γωνία των $45,3^\circ$ υπολογίστηκε 15,21 nm.



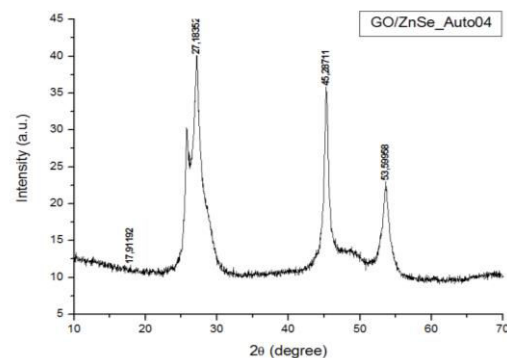
Διάγραμμα 7.10: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_Auto01



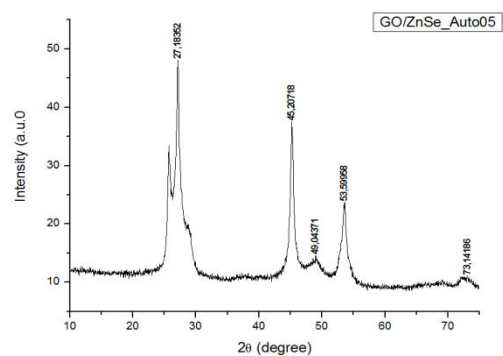
Διάγραμμα 7.11: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_Auto02



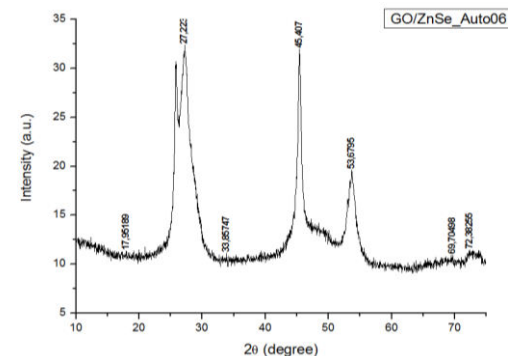
Διάγραμμα 7.12: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_Auto03



Διάγραμμα 7.13: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_Auto04



Διάγραμμα 7.14: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_Auto05

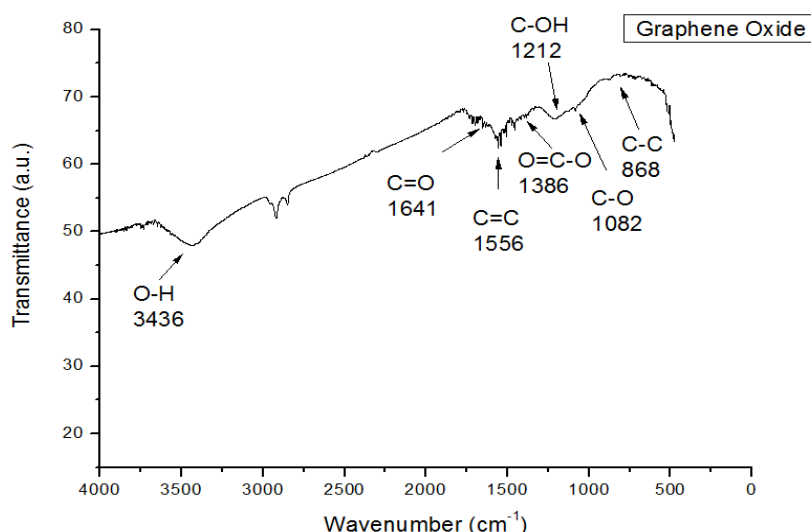


Διάγραμμα 7.15: Διάγραμμα XRD του GO/ZnSe_Auto06

7.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερούθρου (FTIR)

Η ανάλυση FTIR πραγματοποιήθηκε με την χρήση του φασματόμετρου FTIR JASCO 4200, με δισκία KBr, τα οποία δημιουργήθηκαν με τη βοήθεια πρέσας. Η ανάλυση αυτή έχει σκοπό τη διερεύνηση των λειτουργικών ομάδων που αποτελούν τη δομή των νανοϋβριδικών υλικών που παρασκευάστηκαν και στη συνέχεια παρουσιάζονται και σχολιάζονται όλα τα φάσματα που λήφθηκαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Θα πρέπει να τονιστεί πως η περιοχή σάρωσης όλων των δειγμάτων, τόσο του GO όσο και των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe, ήταν μεταξύ 350 και 4000 cm^{-1} .

Φάσμα FTIR του Οξειδίου του Γραφενίου



Διάγραμμα 7.15: FTIR φάσμα του GO

Στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 7.15) παρουσιάζεται το φάσμα που λήφθηκε ύστερα από την FTIR ανάλυση του οξειδίου του γραφενίου, από το οποίο επιβεβαιώνεται η επιτυχής οξείδωση του γραφίτη σε GO, καθώς εμφανίζονται κορυφές διαπερατότητας οι οποίες αποδίδονται σε διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, οι οποίες περιέχουν οξυγόνο. Η ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στα 3436 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης (stretching) του δεσμού O-H των υδρόξυ-ομάδων καθώς και των προσροφημένων μορίων νερού που περιέχονται στα γραφίτικά φύλλα του GO. Η κορυφή στα 1641 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O των καρβοξύλ- ή των καρβονύλ- ομάδων. Η έντονη κορυφή του

φάσματος στα 1556 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των αρωματικών δεσμών C=C του sp^2 ανθρακικού δικτύου. Η παρουσία των C=C δεσμών στο φάσμα υποδεικνύει πως παρόλο που ο γραφίτης οξειδώθηκε σε GO, διατηρείται η κύρια δομή των γραφιτικών φύλλων. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1386 cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική απορρόφηση κάμψης του συμπλόκου O=C-O των καρβοξυλίων. Οι κορυφές απορρόφησης των 1212 cm^{-1} και 1082 cm^{-1} αφορούν τις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-OH των καρβοξυλ- ομάδων και τις δονήσεις τάσης των C-O των επόξυ- και αλκόξυ- ομάδων αντίστοιχα. Τέλος, η ασθενής κορυφή στα 868 cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των δεσμών C-C.

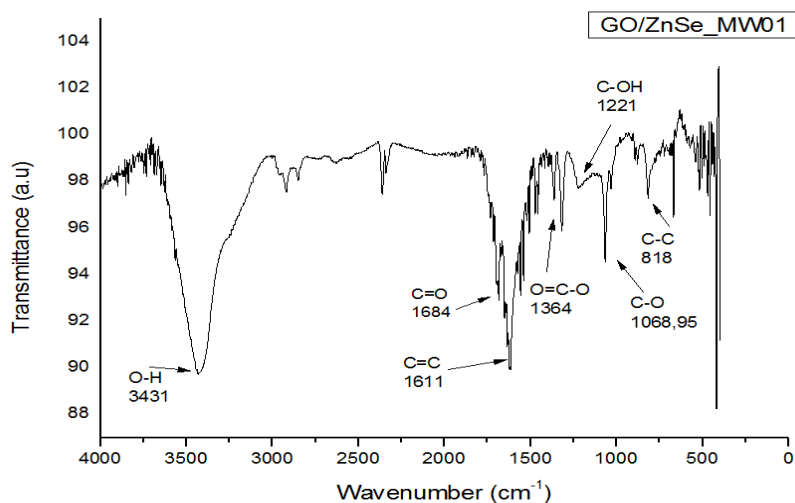
Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό πως το GO που παρασκευάστηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης, αποτελείται από δίκτυο sp^2 υβριδισμών στο οποίο είναι διασκορπισμένες χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες, οι οποίες περιέχουν οξυγόνο. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν πλήρως με τις βιβλιογραφικές αναφορές που σχετίζονται με την ταυτοποίηση της δομής του GO.

Φάσματα FTIR των νανοϋβριδικών GO/ZnSe μέσω μεθόδου MAILs

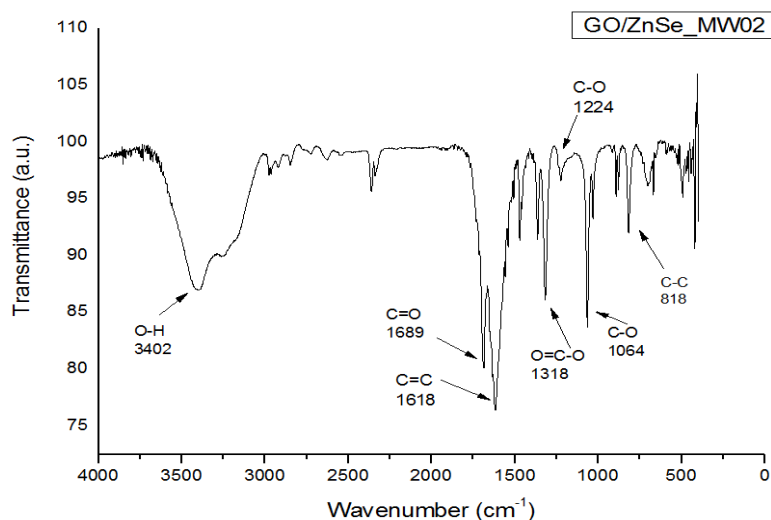
Στην συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν μετά την ανάλυση για τα νανοϋβριδικά υλικά GO/ZnSe με τη μέθοδο MAILs (Διαγράμματα 7.16-7.21). Η γενική εικόνα των παρακάτω φασμάτων μοιάζει με αυτήν του GO, με τη διαφορά πως σε αυτά εμφανίζεται μια νέα έντονη κορυφή μετά την περιοχή των 500 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση μεταξύ του δεσμού Zn-Se. Η εμφάνιση αυτής της νέας κορυφής, έρχεται να πιστοποιήσει τον επιτυχημένο σχηματισμό των νανοσωματιδίων ZnSe πάνω στην επιφάνεια των νανοφύλλων του GO.

Όσον αφορά την κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις του δεσμού Zn-Se, όπως παρατηρείται από τα φάσματα FTIR, τόσο η θέση της όσο και η ένταση της επηρεάζεται από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διαδικασία της σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα GO/ZnSe_MW02 (Διάγραμμα 7.17), GO/ZnSe_MW03 (Διάγραμμα 7.18) όπου η ποσότητα του πρόδρομου άλατος του Zn είναι μειωμένη, και GO/ZnSe_MW04 (Διάγραμμα 7.19), όπου απουσιάζει το ιοντικό υγρό [Bmim][BF₄], η κορυφή εμφανίζεται σε χαμηλότερη τιμή (416 cm^{-1}) και με χαμηλότερη ένταση. Αντιθέτως, στα δείγματα όπου η ποσότητα του άλατος είναι η μέγιστη (0,2 g) και η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών πραγματοποιείται

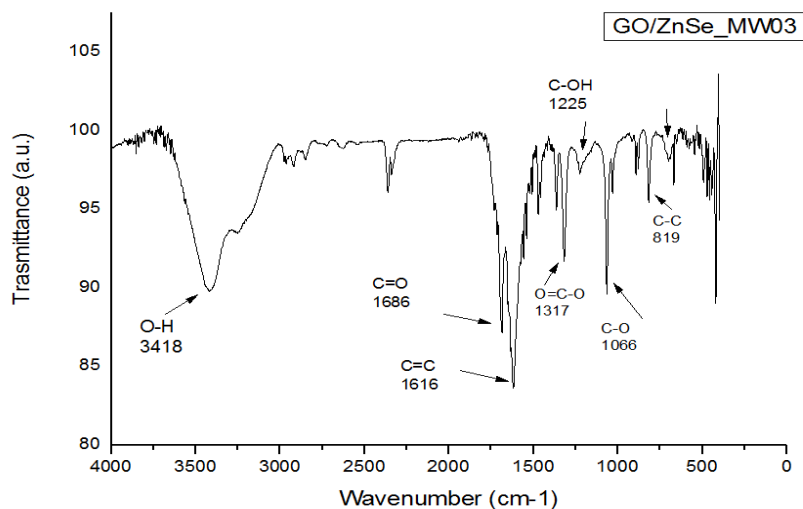
παρουσία του [Bmim][BF₄], η κορυφή εμφανίζεται με μεγάλη ένταση και σε υψηλότερη τιμή (422 cm⁻¹).



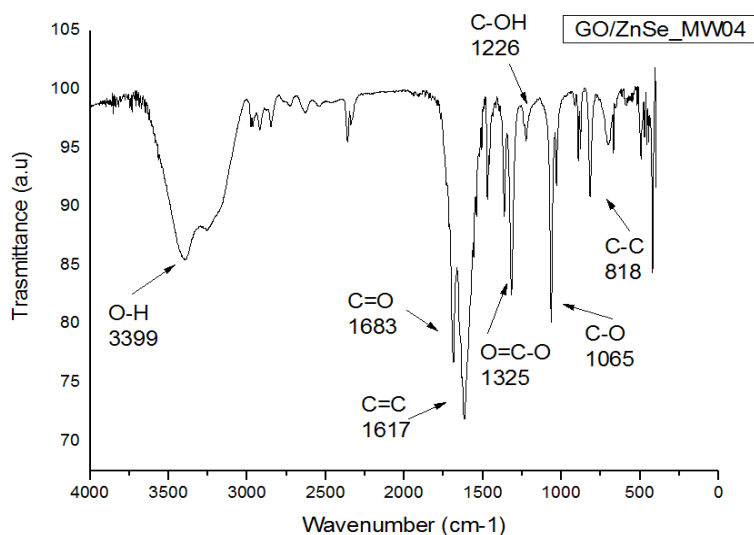
Διάγραμμα 7.16: Φάσμα FTIR ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_MW01



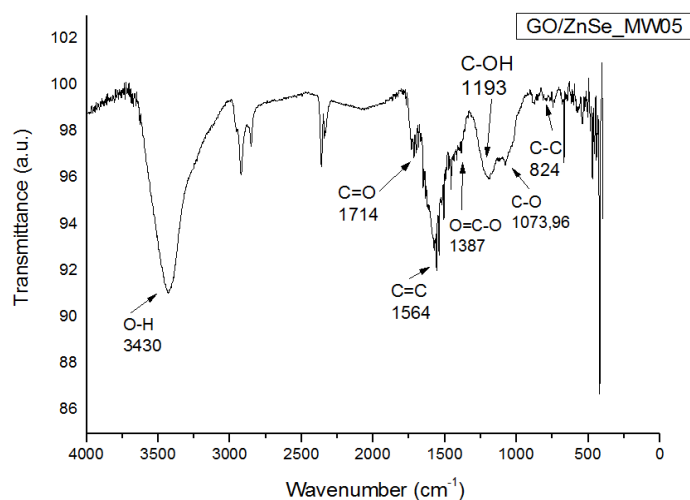
Διάγραμμα 7.17: Φάσμα FTIR ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_MW02



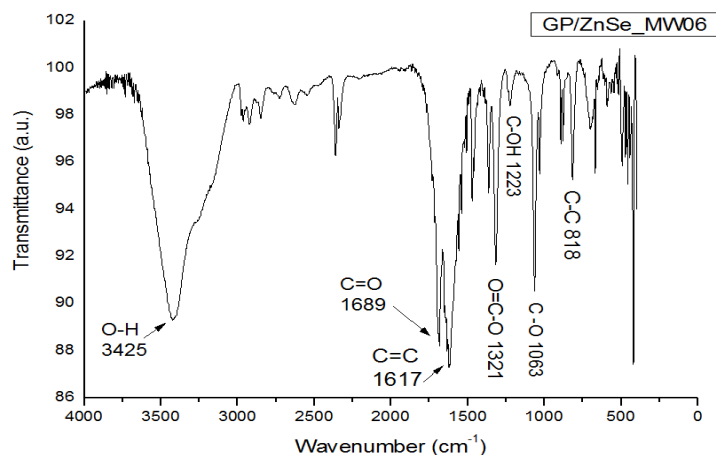
Διάγραμμα 7.18: Φάσμα FTIR ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_MW03



Διάγραμμα 7.19: Φάσμα FTIR ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_MW04



Διάγραμμα 7.20: Φάσμα FTIR ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_MW05



Διάγραμμα 7.21: Φάσμα FTIR ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_MW06

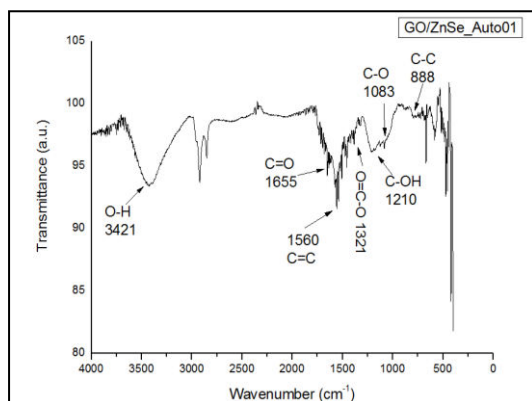
Σχετικά με τις υπόλοιπες κορυφές, οι οποίες αφορούν την φάση του GO, παρατηρούνται αλλαγές ως προς τις τιμές τις οποίες εμφανίζονται, γεγονός που σχετίζεται με τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων ZnSe πάνω στην επιφάνεια του GO αλλά και την παρουσία της EG, η οποία προστέθηκε στο σύστημα στον ρόλο του διαλύτη. Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα φάσματα οι κορυφές που αντιστοιχούν στις επόξυ- ομάδες C-O, τα σύμπλοκα καρβοξυλίων O=C-O και οι δεσμοί C-C εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές, ενώ παρατηρούνται σε υψηλότερες τιμές οι κορυφές των αρωματικών δεσμών C=C, των καρβοξύλ- και καρβονύλ- ομάδων C-OH και C=O. Έτσι, θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί πως κατά τη διαδικασία της σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών επηρεάζονται κυρίως οι απλοί ασθενείς δεσμοί οι οποίοι είτε σπάζουν είτε μετατρέπονται μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε διπλούς δεσμούς. Η διαδικασία αυτή, έχει ως αποτέλεσμα την αποκατάσταση του γραφενικού πλέγματος, καθώς οι δεσμοί C=C παρουσιάζονται ενισχυμένοι, αλλά και τη μείωση των χαρακτηριστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των νανοφύλλων του GO.

Φάσματα FTIR των νανοϋβριδικών GO/ZnSe μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου

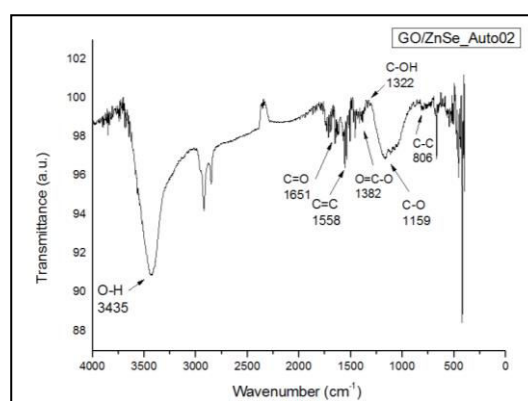
Στα φάσματα (Διαγράμματα 7.22-7.27) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα που λήφθηκαν ύστερα από την FTIR ανάλυση των δειγμάτων νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, διαπιστώνεται ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων ZnSe στην επιφάνεια του GO, αφού και σε αυτά τα φάσματα

παρατηρείται η ύπαρξη της έντονης κορυφής μετά την περιοχή των 500 cm^{-1} , οι οποία σχετίζεται με τη δόνηση του δεσμού Zn-Se. Ωστόσο, στα νανοϋβριδικά υλικά της διαλυτοθερμικής μεθόδου η κορυφή του δεσμού Zn-Se έχει την ίδια ένταση σε όλα τα φάσματα, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στα φάσματα FTIR των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο MAILs και παρουσιάζονται παραπάνω. Αυτό, μπορεί να οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των νανοσωματιδίων ZnSe που σχηματίζονται με την διαλυτοθερμική μέθοδο. Όσον αφορά την θέση στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές του δεσμού Zn-Se στα παρακάτω φάσματα για τα δείγματα GO/ZnSe_Auto01 (Διάγραμμα 7.22), GO/ZnSe_Auto05 (Διάγραμμα 7.26), GO/ZnSe_Auto06 (Διάγραμμα 7.27) όπου η ποσότητα του πρόδρομης ένωσης του Zn είναι η μέγιστη (0,2 g), από αυτές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι σε υψηλότερη τιμή (422 cm^{-1}), συγκριτικά με τα δείγματα GO/ZnSe_Auto02 (Διάγραμμα 7.23), GO/ZnSe_Auto03 (Διάγραμμα 7.24), όπου η ποσότητα του πρόδρομης ένωσης του Zn είναι μικρότερη (0,1 και 0,05 g αντίστοιχα) και του δείγματος GO/ZnSe_Auto04 (Διάγραμμα 7.25), στο οποίο απουσιάζει το [Bmim][BF₄], όπου η κορυφή παρουσιάζεται στα 416 cm^{-1} .

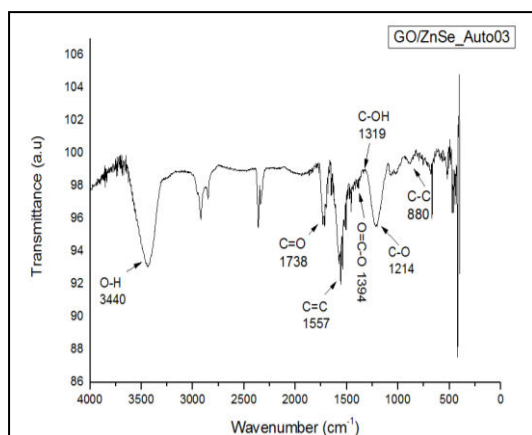
Όσον αφορά τις κορυφές που χαρακτηρίζουν τη φάση του GO, παρατηρούνται μετατοπίσεις οι οποίες οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου με τα νανοσωματίδια ZnSe που σχηματίζονται. Συγκεκριμένα, οι κορυφές που οφείλονται στις επόξυ- ομάδες, καρβοξυλ- ομάδες και το σύμπλοκο καρβοξυλίων εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές, ενώ οι κορυφές των δεσμών C-C, C=C και C=O βρίσκονται σε υψηλότερες τιμές. Έτσι, πραγματοποιείται μια αποκατάσταση του γραφενικού πλέγματος, η οποία πραγματοποιείται λόγω της παρουσίας στο σύστημα της EG.



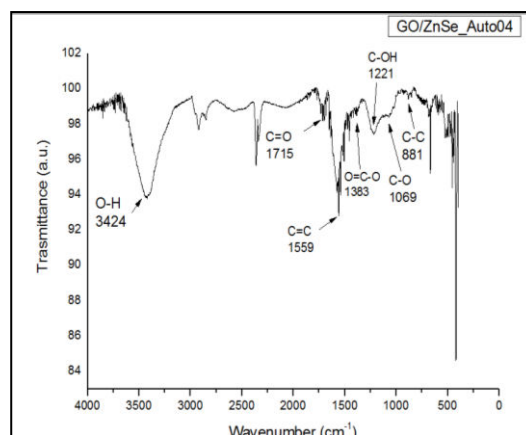
Διάγραμμα 7.22: Φάσμα FTIR του
GO/ZnSe_Auto01



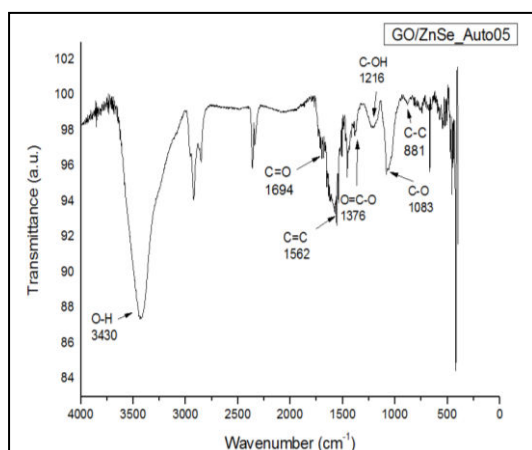
Διάγραμμα 7.23: Φάσμα FTIR του
GO/ZnSe_Auto02



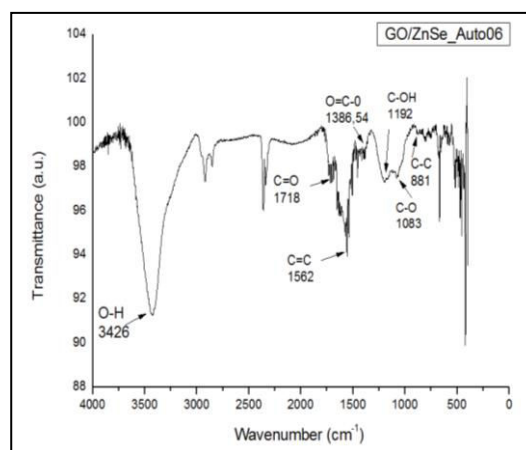
Διάγραμμα 7.24: Φάσμα FTIR του
GO/ZnSe_Auto03



Διάγραμμα 7.25: Φάσμα FTIR του
GO/ZnSe_Auto04



Διάγραμμα 7.26: Φάσμα FTIR του
GO/ZnSe_Auto05



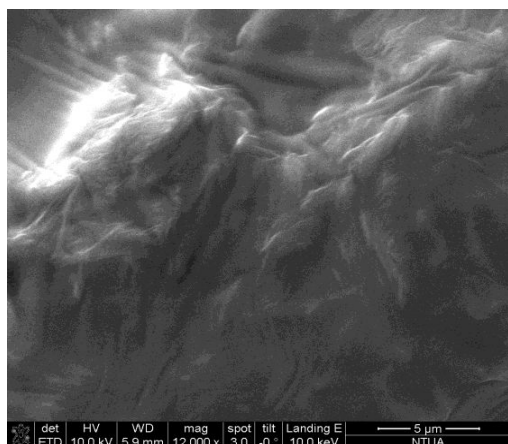
Διάγραμμα 7.27: Φάσμα FTIR του
GO/ZnSe_Auto06

7.4 Απεικονίσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (FESEM)

Η μορφολογική μελέτη των δειγμάτων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, πραγματοποιήθηκε μέσω μικροσκοπίας FESEM. Τα δείγματα αφού πρώτα επιχρυσώθηκαν, στη συνέχεια μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έντασης πεδίου NOVA NanoSEM της εταιρείας FEI, με τάση λειτουργίας 10 kV για τη μελέτη του GO και 3 kV για τη μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe. Ακόμη, σε μερικά δείγματα νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnSe πραγματοποιήθηκε ανάλυση με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (X-ray Energy Dispersive Spectrometer, EDS) με σκοπό την ταυτόχρονη ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων.

Απεικόνιση του Οξειδίου του Γραφενίου

Στις εικόνες 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται οι απεικονίσεις FESEM του GO, το οποίο παρασκευάστηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Το GO μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα φύλλο, όπου η επιφάνεια του είναι λεία και το πάχος του μεγάλο. Οι απεικονίσεις FESEM που λήφθηκαν για το GO έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης, η οποία έχει παρουσιαστεί σε παραπάνω ενότητα, όπου σύμφωνα με τα οποία το GO είχε χαρακτηριστεί ολιγοστρωματικό καθώς αποτελούνταν από γραφιτική δομή στοίβαξης τύπου AB.



Εικόνα 7.1: Απεικόνιση FESEM του GO

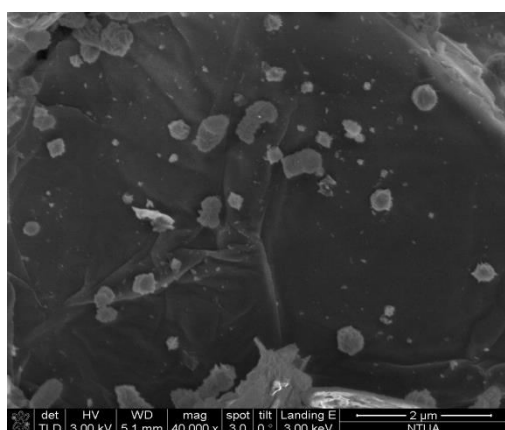


Εικόνα 7.2: Απεικόνιση FESEM του GO

Απεικονίσεις των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω MAILs

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι απεικονίσεις FESEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις για τα νανοϋβριδικά υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν με την μέθοδο MAILs, όπου πιστοποιείται για ακόμη μια φορά ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων ZnSe πάνω στα νανοφύλλα του GO. Η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων ZnSe, τα οποία έχουν αποκτήσει σφαιρικό ομοιόμορφο σχήμα, δεν είναι απότομη, με αποτέλεσμα την αραιή κατανομή τους και την ύπαρξη μεγάλων κενών χώρων πάνω στην επιφάνεια των νανοφύλλων του GO. Το γεγονός πως η μέθοδος MAILs αποτελεί μια ταχεία μέθοδο σύνθεσης νανοϋλικών, δεν παρέχει στο σύστημα τον απαραίτητο χρόνο για τη δημιουργία πολλών ελαττωματικών θέσεων πάνω στην επιφάνεια του GO, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν ως θέσεις έναρξης της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων. Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των νανοσωματιδίων ZnSe φαίνεται να παίζει και η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης Zn, καθώς με τη μείωσή της παρατηρείται ελάττωση της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων.

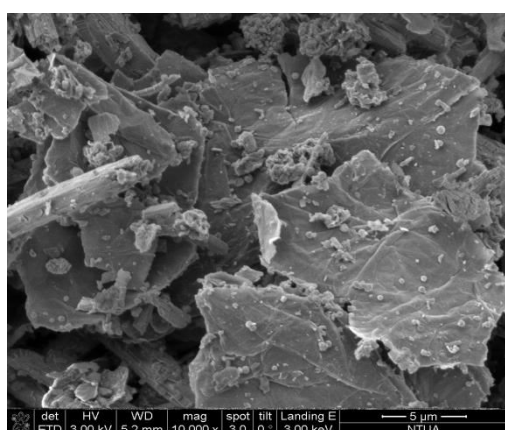
Χαρακτηριστικές είναι οι Εικόνες 7.9 και 7.10, οι οποίες απεικονίζουν το νανοϋβριδικό υλικό GO/ZnSe_MW03 στο οποίο έχει προστεθεί η ελάχιστη ποσότητα άλατος Zn (0,05 g) που μελετάται στην παρούσα εργασία, με αποτέλεσμα τα ποσοστά ανάπτυξης των νανοσωματιδίων να είναι πολύ χαμηλά αφήνοντας πολύ μεγάλες περιοχές κενές. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων που έχουν αναπτυχθεί, όπως παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες, κυμαίνεται από 191 nm έως 563 nm, το οποίο έρχεται σε μεγάλη αντίθεση με την τιμή που έχει υπολογιστεί για το μέσο μέγεθος από την εξίσωση του Scherrer. Αυτό, μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι έντονες συνθήκες που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της σύνθεσης του με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας καθώς και η παρουσία της EG οδήγησε στην δημιουργία συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων ZnSe.



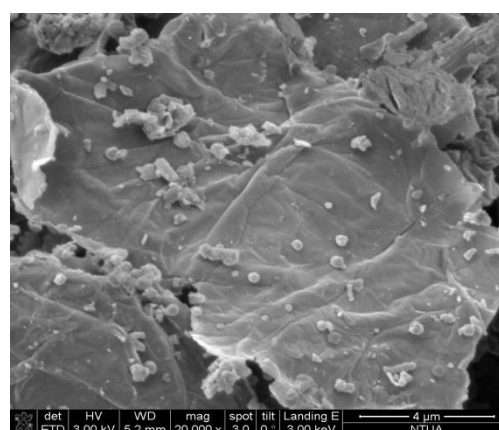
Εικόνα 7.3: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW01, μεγέθυνση 40000x



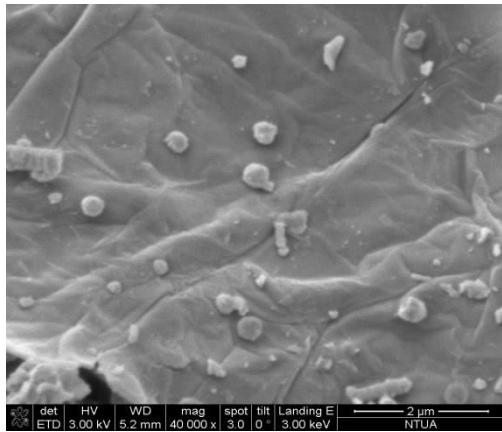
Εικόνα 7.4: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW01, μεγέθυνση 50000x



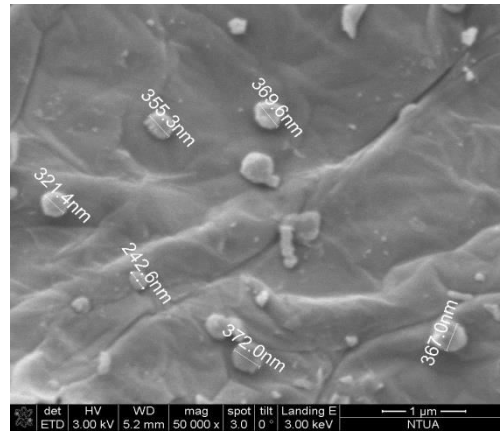
Εικόνα 7.5: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW02, μεγέθυνση 10000x



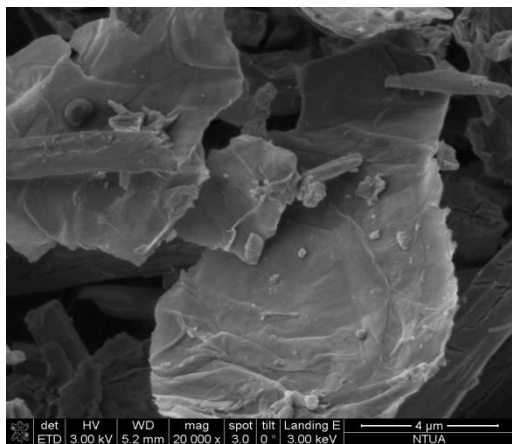
Εικόνα 7.6: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW02, μεγέθυνση 20000x



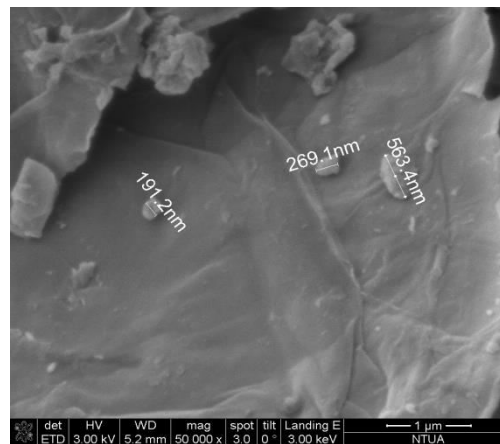
Εικόνα 7.7: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW02, μεγέθυνση 40000x



Εικόνα 7.8: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW02, μεγέθυνση 50000x

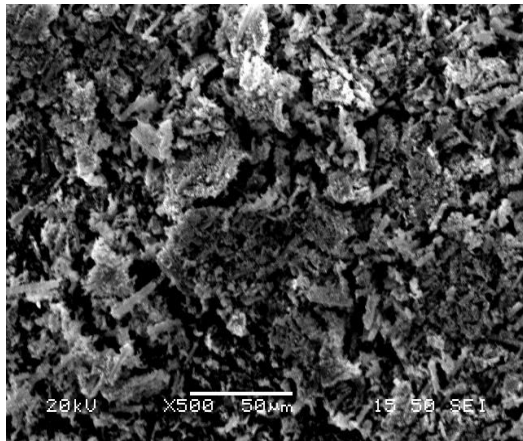


Εικόνα 7.9: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW03, μεγέθυνση 20000x

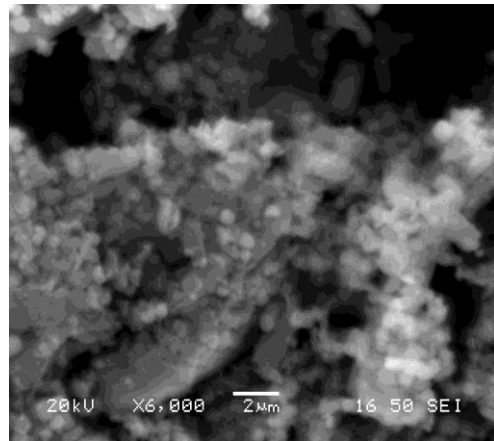


Εικόνα 7.10: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW03, μεγέθυνση 50000x

Σημαντικός είναι και ο ρόλος του ιοντικού υγρού στη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe για την ελεγχόμενη ανάπτυξη των νανοσωματιδίων ZnSe πάνω στην επιφάνεια των νανοφύλλων του GO, όπως παρατηρείται από τις κάτωθι φωτογραφίες όπου παρουσιάζεται το δείγμα GO/ZnSe_MW04, του οποίου η σύνθεση πραγματοποιήθηκε χωρίς την παρουσία του [Bmim][BF₄]. Η μορφολογία του δείγματος GO/ZnSe_MW04 (Εικόνα 7.11) είναι εντελώς διαφορετική, σε σύγκριση με αυτές που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Στην εικόνα 7.12 μπορεί να παρατηρηθεί η παρουσία μεγάλου αριθμού σφαιρικών νανοσωματιδίων ZnSe, τα οποία διαμορφώνουν ένα τρισδιάστατο νανοϋβριδικό υλικό.

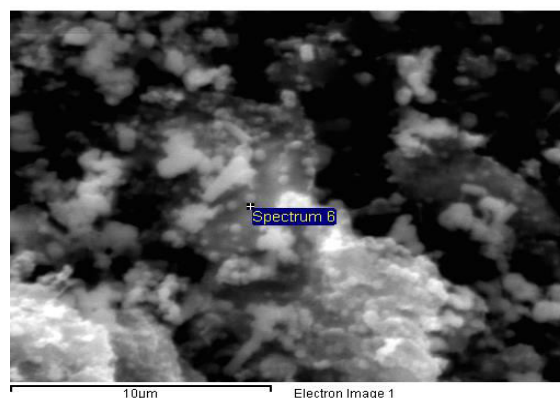


Εικόνα 7.11: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW04, μεγέθυνση 500x



Εικόνα 7.12: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_MW04, μεγέθυνση 6000x

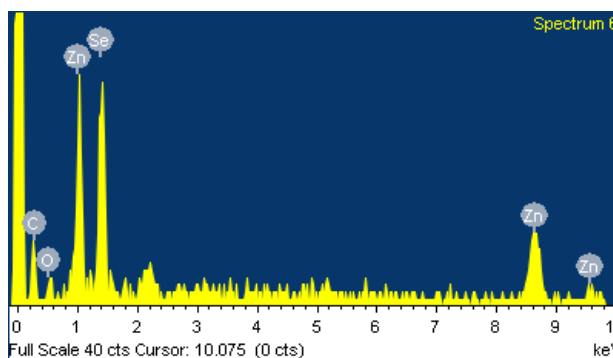
Στο δείγμα GO/ZnSe_MW04 πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αποδεικνύουν πως το δείγμα αποτελείται από C, O, Zn και Se σε ποσοστά 47,15 %, 6,72 %, 24,74 % και 21,39 %, αντίστοιχα (Πίνακας 7.1). Η παρουσία του O οφείλεται στις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που περιέχονται στα νανοφύλλα του GO, όπως έχει αποδειχθεί άλλωστε και από τα φάσματα των αναλύσεων XRD και FTIR σε παραπάνω ενότητες. Αξιοσημείωτη είναι και η εικόνα 7.13, η οποία παρουσιάζει την περιοχή του δείγματος GO/ZnSe_MW04 στην οποία πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή ανάλυση, στην οποία διακρίνεται ο σχηματισμός πολύ μεγάλων λευκών μαζών, οι οποίες είναι νανοσωματίδια ZnSe τα οποία έχουν συσσωματωθεί. Η έντονη και πολύ μεγάλη ανάπτυξη των συσσωματωμάτων αυτών οφείλεται στην απουσία του ιοντικού υγρού [Bmim][BF₄] από την διαδικασία σύνθεσης του νανοϋλικού.



Εικόνα 7.13: Περιοχή στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_MW04.

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του GO/ZnSe_MW04

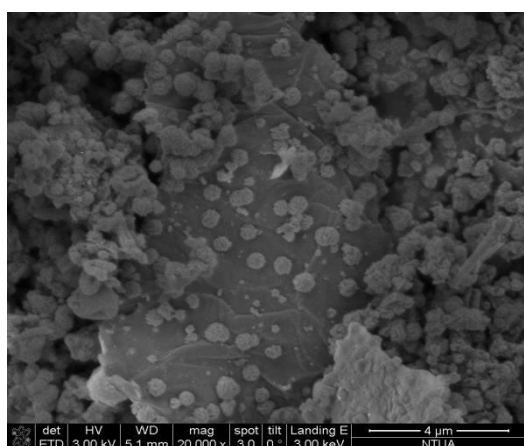
Element	Weight%	Atomic%
C K	47.15	78.59
O K	6.72	8.40
Zn K	24.74	7.58
Se L	21.39	5.42
Totals	100.00	



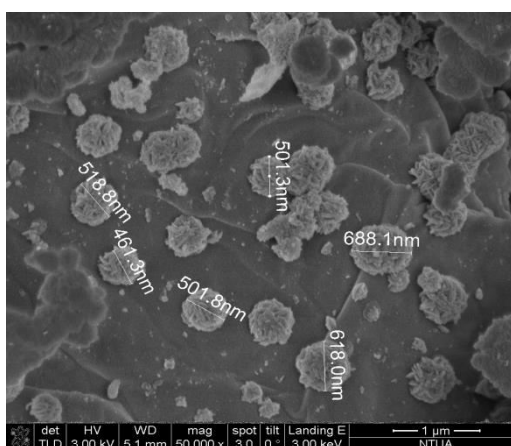
Απεικονίσεις των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι απεικονίσεις FESEM που αφορούν τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, στις οποίες είναι εμφανής ο πυκνότερος σχηματισμός νανοσωματιδίων ZnSe πάνω στην γραφενική επιφάνεια του GO. Η παρουσία μεγαλύτερου αριθμού νανοσωματιδίων ZnSe μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η χρονική διάρκεια της μεθόδου σύνθεσης είναι αρκετά μεγάλη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων ελαττωματικών θέσεων πάνω στην επιφάνεια του GO, οι οποίες αποτελούν θέσεις έναρξης της πυρηνοποίησης των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων ZnSe. Η ποσότητα της πρόδρομης ουσίας Zn παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στον αριθμό των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων, όσο και στην μορφολογία τους. Όπως παρατηρείται από τις εικόνες 7.14 – 7.16, όπου αφορούν το δείγμα GO/ZnSe_Auto01 στο οποίο έχει χρησιμοποιηθεί η μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομης ουσίας Zn (0,2 g), η κάλυψη των νανοφύλλων GO είναι αρκετά μεγαλύτερη και τα νανοσωματίδια ZnSe ενώ έχουν αποκτήσει σφαιρικό σχήμα η μορφή τους ομοιάζει με αυτήν του λουλουδιού (flower-like). Με τη μείωση της πρόδρομης ουσίας Zn (Εικόνες 7.17-7.22), στα δείγματα GO/ZnSe_Auto02 και GO/ZnSe_Auto03, παρατηρείται πως οι κενές περιοχές πάνω στα νανοφύλλα GO είναι μεγαλύτερες, τα σχηματιζόμενα

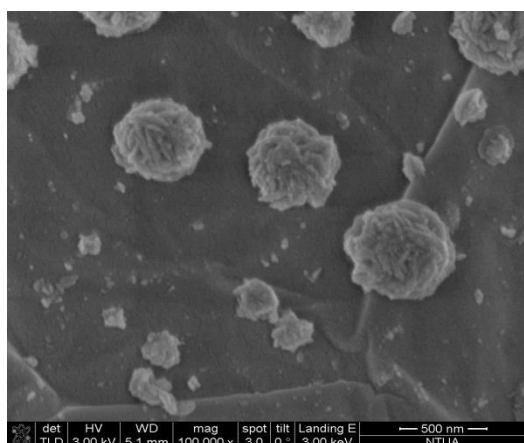
νανοσωματίδια ZnSe έχουν σφαιρικό σχήμα, ενώ δεν παρατηρείται η μορφή flower-like σε αυτά. Το μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων ZnSe, σύμφωνα με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την FESEM ανάλυση, κυμαίνεται μεταξύ 300 nm και 896 nm. Ωστόσο, υπάρχει μεγάλη απόκλιση από την τιμή που υπολογίστηκε από το μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων μέσω της εξίσωσης Scherrer από τα διαγράμματα XRD, γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα πως και με αυτήν την μέθοδο πραγματοποιείται η δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων, προφανώς λόγω της παρουσίας της EG κατά την διαδικασία σύνθεσης. Παρόλα αυτά, τα συσσωματώματα που δημιουργούνται με την διαλυτοθερμική μέθοδο είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά που δημιουργήθηκαν με την μέθοδο MAILs, το οποίο αποδίδεται στην μεγάλη χρονική διάρκεια της διαλυτοθερμικής μεθόδου.



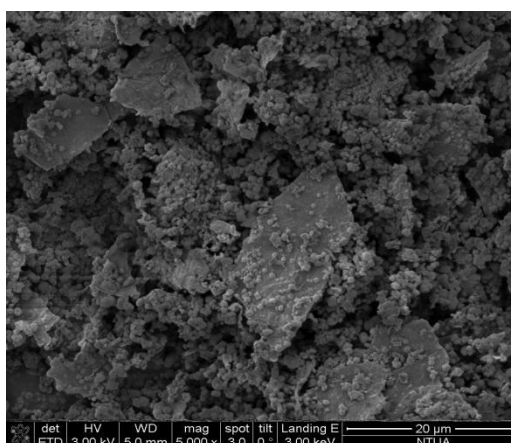
Εικόνα 7.14: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto01, μεγέθυνση 20000x



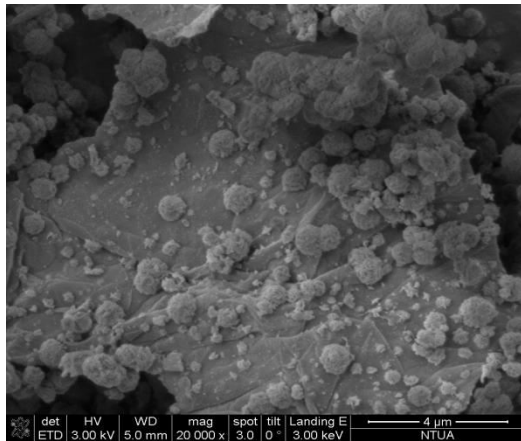
Εικόνα 7.15: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto01, μεγέθυνση 50000x



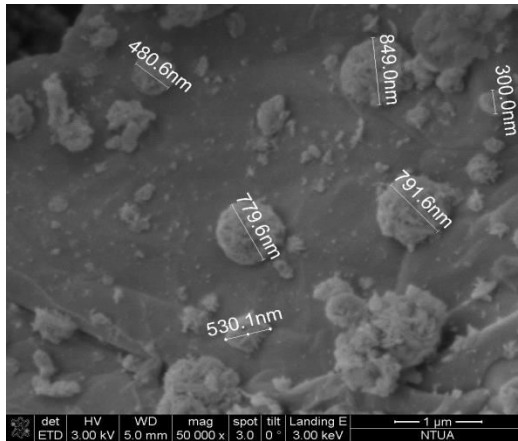
Εικόνα 7.16: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto01, μεγέθυνση 100000x



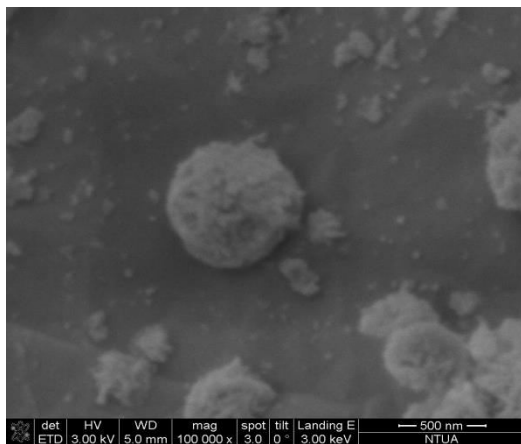
Εικόνα 7.17: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto02, μεγέθυνση 5000x



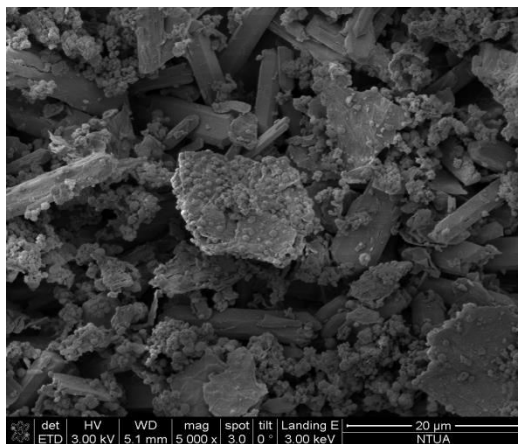
Εικόνα 7.18: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto02, μεγέθυνση 20000x



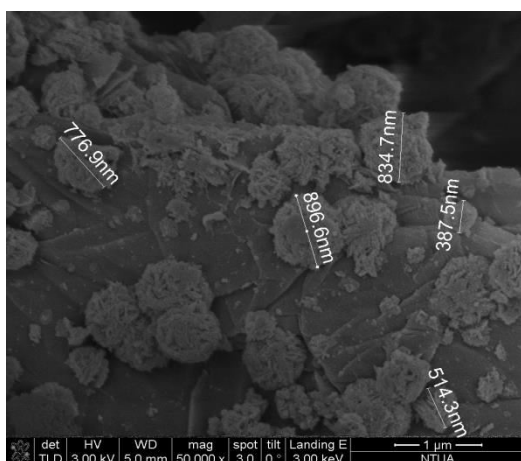
Εικόνα 7.19: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto02, μεγέθυνση 50000x



Εικόνα 7.20: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto02, μεγέθυνση 100000x

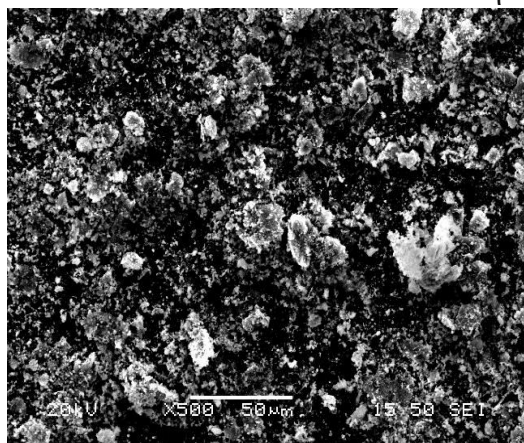


Εικόνα 7.21: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto03, μεγέθυνση 5000x

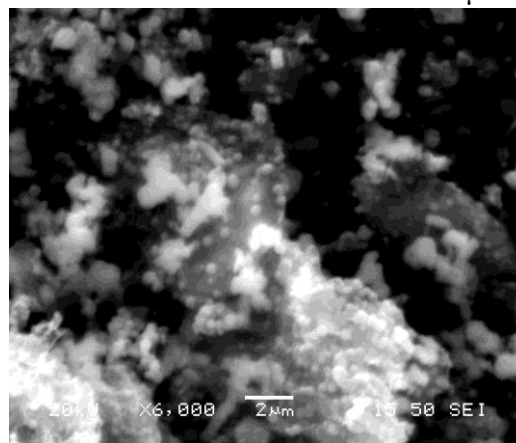


Εικόνα 7.22: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto03, μεγέθυνση 50000x

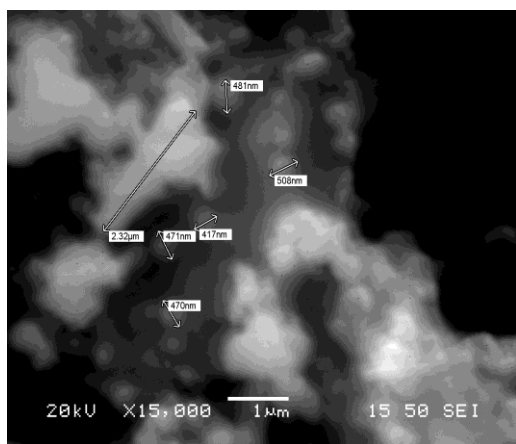
Σύμφωνα με τις εικόνες 7.23-7.25 που αφορούν το νανοϋβριδικό υλικό GO/ZnSe_Auto04, πιστοποιείται για ακόμη μια φορά πως η απουσία του ιοντικού υγρού, κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων, το μέγεθος των οποίων μπορεί να ξεπεράσουν κατά πολύ την νανο-κλίμακα.



Εικόνα 7.23: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto04, μεγέθυνση 500x



Εικόνα 7.24: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto04, μεγέθυνση 6000x



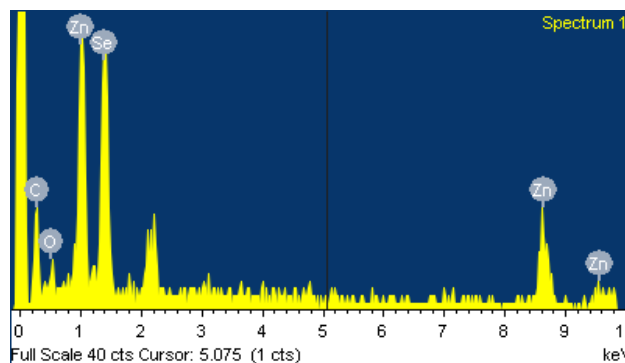
Εικόνα 7.25: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto04, μεγέθυνση 15000x

Από τη στοιχειομετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα GO/ZnSe_Auto04, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον πίνακα 2, βρέθηκε πως κατά 51,77 % αποτελείται από C, κατά 8,76% από O, ενώ τα ποσοστά των Zn και Se ανέρχονται σε 20,36% και 19,11 %, αντιστοίχως. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του αντίστοιχου δείγματος της μεθόδου MAILs, στο δείγμα GO/ZnSe_Auto04 είναι ανεβασμένα τα ποσοστά που

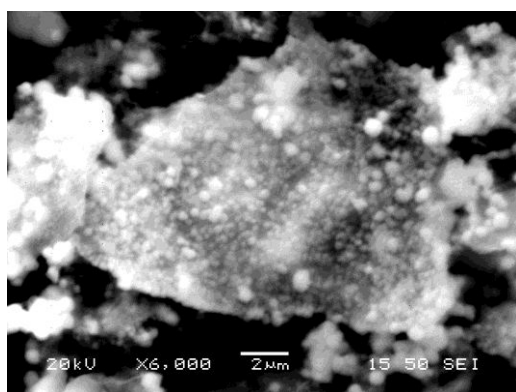
αντιστοιχούν στην φάση του GO, δηλαδή του C κατά 4,62% και του O κατά 1,04%, και μειωμένα τα ποσοστά του Zn και Se κατά 4,4% και 2,25%, αντίστοιχα.

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του GO/ZnSe_Auto04

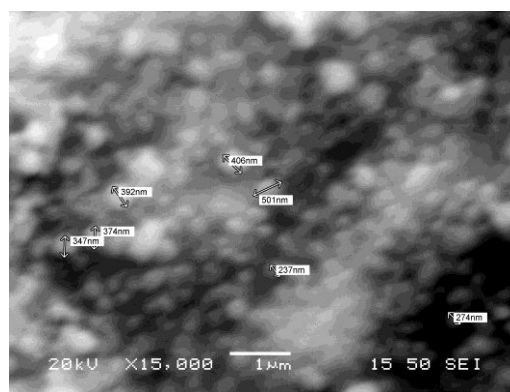
Element	Weight%	Atomic%
C K	51.77	79.65
O K	8.76	10.12
Zn K	20.36	5.76
Se L	19.11	4.47
Totals	100.00	



Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας για τη σύσταση και τη μορφολογία του νανοϋβριδικού υλικού GO/ZnSe φαίνεται πως αποτελεί και η θερμοκρασία κατά την οποία πραγματοποιείται η σύνθεση του. Όπως παρατηρείται από τις εικόνες 7.26 και 7.27, που αφορούν το δείγμα GO/ZnSe_Auto05, όπου η αντίδραση έλαβε χώρα στους 195 °C, τα σχηματιζόμενα σφαιρικά νανοσωματίδια ZnSe έχουν πυκνότερη ανάπτυξη σε όλη την επιφάνεια των νανοφύλλων του GO. Επίσης, γίνεται αντιληπτό πως η θερμοκρασία είναι ένας ρυθμιστικός παράγοντας ελέγχου του μεγέθους των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, καθώς με μια μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας, μόλις 15 °C, παρατηρείται η σημαντική μείωση στο μέγεθος των συσσωματωμάτων, το οποίο κυμαίνεται από 237 nm έως 406 nm.



Εικόνα 7.26: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto05, μεγέθυνση 6000x

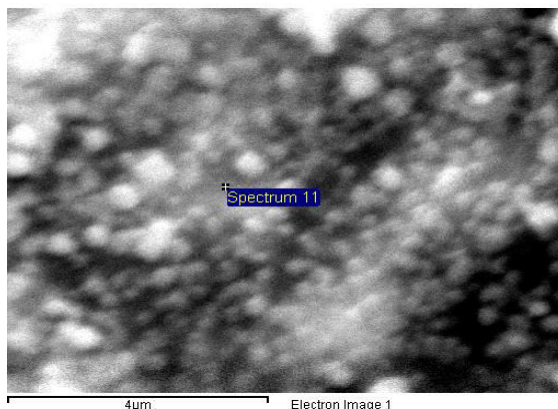


Εικόνα 7.27: Απεικόνιση FESEM του GO/ZnSe_Auto05, μεγέθυνση 15000x

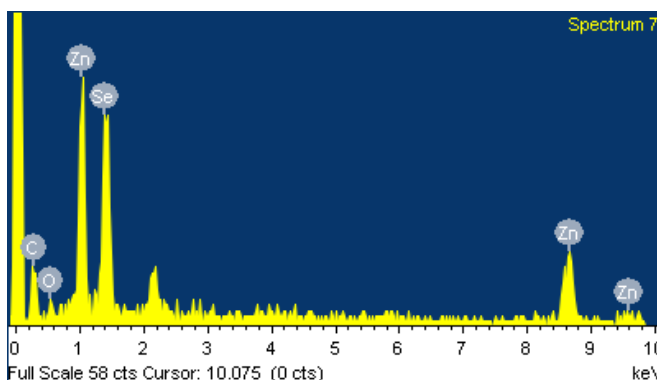
Η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος GO/ZnSe_Auto05 (Πίνακας 7.3) αποδεικνύει την αυξημένη παρουσία των νανοσωματιδίων ZnSe στο δείγμα, ως αποτέλεσμα της αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς τα ποσοστά Zn και Se είναι φανερά μεγαλύτερα, από τα αντίστοιχα του δείγματος GO/ZnSe_Auto04, η σύνθεση του οποίου πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του GO/ZnSe_Auto05

Element	Weight%	Atomic%
C K	46.01	78.32
O K	6.21	7.94
Zn K	25.43	7.95
Se L	22.35	5.79
Totals	100.00	



Εικόνα 7.28: Περιοχή στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος GO/ZnSe_Auto05.

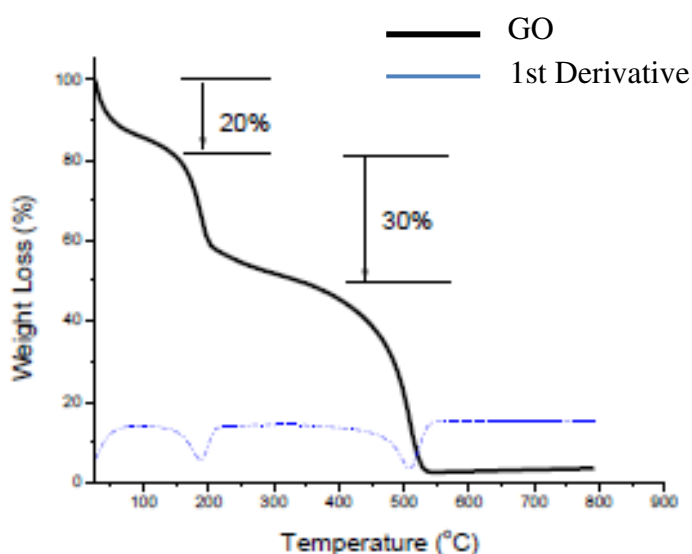


7.5 Αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης (TGA)

Με σκοπό τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας τόσο του GO όσο και των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο MAILs και με τη διαλυτοθερμική μέθοδο, πραγματοποιήθηκαν θερμοβαρυσμικές αναλύσεις σε θερμοζυγό TGA/SDTA851e με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης 1 °C/min και ροή αέρα 50 mL/min, ενώ το εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής που μελετήθηκε ήταν από 0 έως 800 °C. Ο ρυθμός θέρμανσης επιλέχθηκε να είναι τόσο χαμηλός, με σκοπό την αποφυγή της ταχείας διεύρυνσης των φύλλων του GO, η οποία ακολουθεί παρόμοιο μηχανισμό με αυτόν της θερμικής αναγωγή του. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα των θερμοβαρυσμικών αναλύσεων, στα οποία

παρουσιάζεται και η πρώτη παράγωγος (1st Derivative), από την οποία μπορούν να εντοπιστούν ακριβώς οι αλλαγές στην κλίση της καμπύλης και οι συντελούμενες απώλειες μάζας.

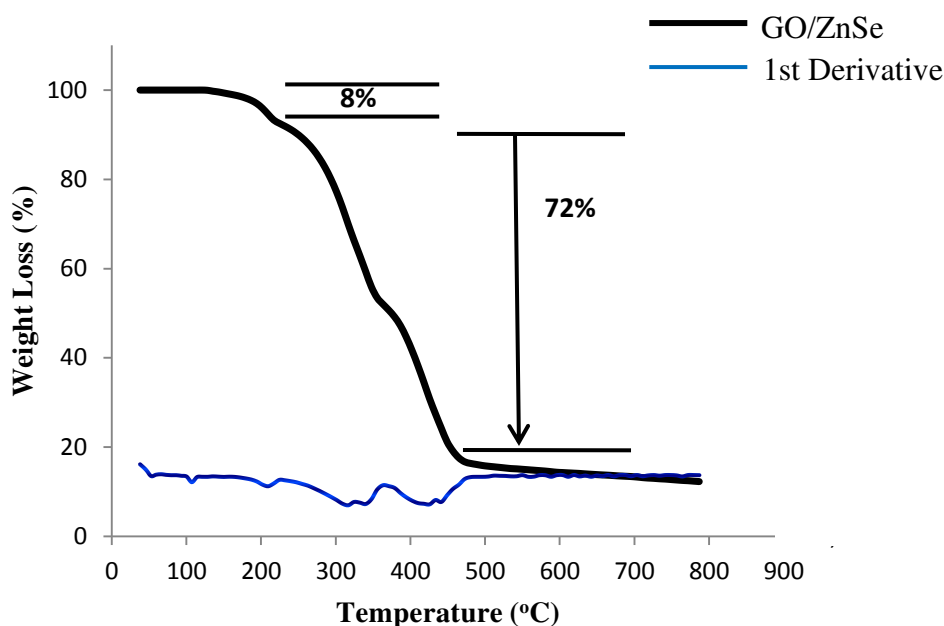
Αρχικά, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυσμετρική ανάλυση στο δείγμα του GO, το οποίο παρασκευάστηκε για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.28. Σύμφωνα με αυτό, παρατηρείται έως τους 150 °C μια απώλεια μάζας της τάξης του 20%. Αυτή η απώλεια θα μπορούσε να αποδοθεί στην απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων διαλύτη καθώς και στα εμφωλιασμένα μόρια νερού που περιέχονται στο GO.



Διάγραμμα 7.28 : Αποτελέσματα θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (TGA) του GO.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας και μέχρι τους 400 °C παρατηρείται μια δεύτερη απώλεια μάζας της τάξης του 30%, η οποία οφείλεται στη διάσπαση των χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όπως $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ και επόξυ- ομάδες, οι οποίες περιέχονται στην επιφάνεια και τα άκρα του GO. Τέλος, έως τους 540 °C έχει πραγματοποιηθεί η πλήρης θερμική αποδόμηση της γραφενικής δομής του GO, λόγω οξείδωσης, όπου και παρατηρείται η ολική απώλεια μάζας του δείγματος. Έτσι, τα αποτελέσματα της θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης έρχονται να ενισχύσουν τα αποτελέσματα της FTIR ανάλυσης για το δείγμα του GO, καθώς αποδεικνύουν την επιτυχημένη οξείδωση του γραφίτη με τη δημιουργία των χαρακτηριστικών οξυγονούχων ομάδων στα νανοφύλλα του GO.

Όσον αφορά τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe με τη μέθοδο MAILs, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυσμική ανάλυση στο δείγμα GO/ZnSe_MW01, το οποίο παρασκευάστηκε με τη μεγαλύτερη ποσότητα άλατος (0,2 g), στους 180 °C και παρουσία του ιοντικού υγρού, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.29. Η θερμική ανάλυση του συγκεκριμένου δείγματος παρουσιάζει την πρώτη απώλεια μάζας της τάξεως του 8% σε θερμοκρασία μέχρι 200 °C, όπου και πραγματοποιείται η απομάκρυνση των εμφωλιασμένων μορίων νερού που περιέχονται στο GO και η εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων διαλύτη.

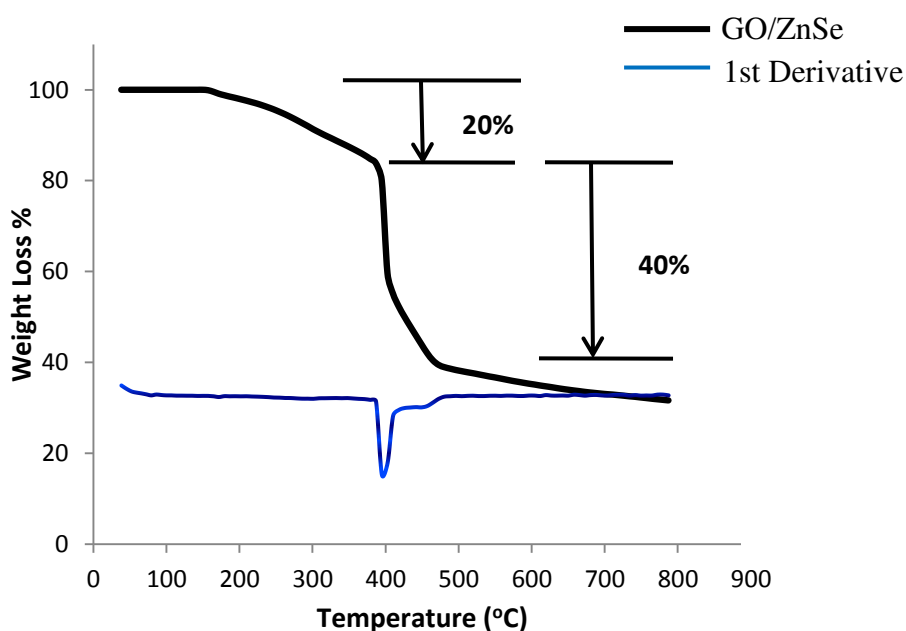


Διάγραμμα 7.29: Αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης (TGA) για το δείγμα GO/ZnSe_MW01.

Στη συνέχεια, ακολουθεί μια τεράστια απώλεια μάζας της τάξεως του 72%, η οποία όπως φαίνεται και από την καμπύλη της πρώτη παραγώγου μπορεί να διαχωριστεί σε δυο μέρη. Πιο συγκεκριμένα, έως τους 380 °C πραγματοποιείται η αποδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO με μια απώλεια μάζας της τάξης του 42% και στη συνέχεια αποσυντίθεται πλήρως η γραφενική δομή μέχρι τους 450 °C με απώλεια μάζας 30%. Από εκεί και πέρα, δεν παρατηρείται κάποια αισθητή απώλεια μάζας, γεγονός το οποίο δηλώνει πως το υλικό το οποίο έχει απομείνει αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια ZnSe, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 20%. Υπάρχει πιθανότητα στο τέλος να μένει ZnO₂ λόγω της παρουσίας του αέρα στη μέτρηση.

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, το νανοϋβριδικό υλικό GO/ZnSe το οποίο παρασκευάστηκε με τη μέθοδο MAILs αρχικά φαίνεται να είναι θερμικά σταθερότερο καθώς η απώλεια μάζας ξεκινά μετά τους 200 °C, ενώ του GO ξεκινά στους 150 °C, ωστόσο η αποδόμηση της γραφενικής δομής ξεκινά σε χαμηλότερη θερμοκρασία γεγονός που συνδέεται άμεσα με την αλληλεπίδραση της γραφενικής δομής και των νανοσωματιδίων ZnSe.

Τέλος, μελέτη της θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε και για τα νανοϋβριδικά υλικά GO/ZnSe τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης TG ανάλυσης για το δείγμα GO/ZnSe_Auto01, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια (Διάγραμμα 7.30), παρατηρείται μια σταδιακή απώλεια μάζας της τάξης του 20% μέχρι τους 380 °C, η οποία συνδέεται με την απομάκρυνση των εμφολιασμένων μορίων νερού που περιέχονται στο GO και εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων διαλύτη, η οποία ακολουθείται από μια απότομη απώλεια μάζας 40% μέχρι τους 450 °C. Κατά την απότομη απώλεια μάζας, πραγματοποιείται η ταυτόχρονη αποδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής. Από τους 450 °C και έπειτα, δεν υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή μάζας, επομένως το ποσοστό το οποίο αποδίδεται στα νανοσωματίδια ZnSe, αντιστοιχεί σε 40%. στο να Ίσως να μένει ZnO₂ στο τέλος λόγω της παρουσίας του αέρα στη μέτρηση.



Διάγραμμα 7.30: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) για το δείγμα GO/ZnSe_Auto01.

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, τα νανοϋβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο, επιδεικνύουν μια μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα μέχρι τους 380 °C, έναντι αυτών της μεθόδου MAILs. Το γεγονός πως μετά τη θερμική κατεργασία του δείγματος GO/ZnSe_Auto01 το ποσοστό που αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια ZnSe είναι διπλάσιο από αυτό του GO/ZnSe_MW01, μπορεί να οφείλεται στο κατά πολύ μεγαλύτερο μέγεθος τους, όπως παρατηρήθηκε από τις απεικονίσεις του FESEM, τα οποία σχηματίστηκαν ύστερα από την πολύωρη διαδικασία σύνθεσης με τη διαλυτοθερμική μέθοδο.

7.6 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας σκέδασης Raman

Για τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων της παρούσας μελέτης μέσω της φασματοσκοπίας σκέδασης Raman, χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope 1000®, σε εύρος κυματαριθμών που κυμαινόταν από 180 έως 4000 cm^{-1} , με μονοχρωματική δέσμη λέιζερ He-Ne με μήκος κύματος 532 nm και ένταση λέιζερ 5%.

Η φασματοσκοπία σκέδασης Raman είναι ένα ισχυρό εργαλείο για το χαρακτηρισμό των διαφορετικών τύπων νανοδομών άνθρακα με sp^2 υβριδισμό και την επίδραση των διαταραχών στις δομές τους¹⁵⁵, καθώς μπορεί να παρέχει πληροφορίες που αφορούν τις δονήσεις, περιστροφές και άλλες χαμηλής συχνότητας μεταβάσεις των μορίων των χημικών δεσμών¹⁵⁶. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ενέργεια των φωνονίων Stokes μετατοπίζεται λόγω της διέγερσης του GO από την δέσμη λέιζερ, με αποτέλεσμα στο φάσμα σκέδασης Raman του γραφενίου να παρουσιάζονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές.^{155,156}

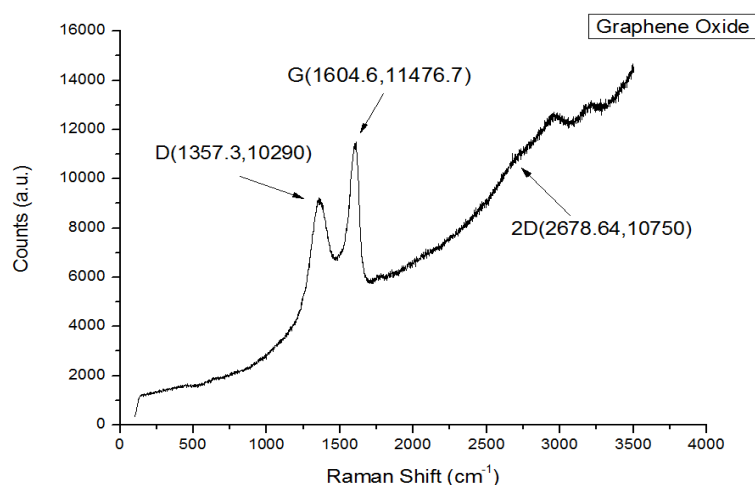
- Η κορυφή D, η οποία εμφανίζεται στα 1350-1360 cm^{-1} και σχετίζεται με τη λειτουργία "breathing mode" των αρωματικών δακτυλίων άνθρακα. Η παρουσία της συγκεκριμένης κορυφής αποδεικνύει την ύπαρξη ελαττωμάτων στο γραφενικό δίκτυο εξαιτίας της παρουσίας των υδρόξυ- και επόξυ ομάδων.
- Η κορυφή G, εμφανίζεται στην περιοχή των 1570-1580 cm^{-1} , είναι κοινή για όλα τα sp^2 ανθρακικά υλικά και οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών C-C.
- Η κορυφή 2D, εμφανίζεται στο εύρος 2500-2800 cm^{-1} , αντιστοιχεί σε υψηλής ενέργειας διαδικασία δεύτερης τάξης και είναι χαρακτηριστική για όλες τις

αλλότροπες μορφές sp^2 υβριδισμού. Εμφανίζεται πάντα, ακόμη και αν η D κορυφή απουσιάζει.

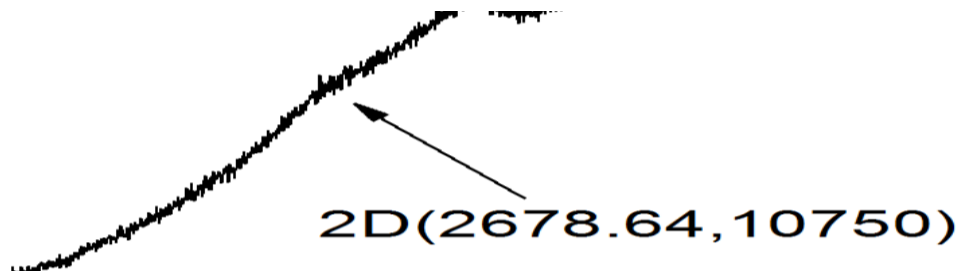
Οι θέσεις των κορυφών D και 2D στα φάσματα εξαρτώνται από την ενέργεια διέγερσης της δέσμης λέιζερ, είναι δηλαδή θέσης διασποράς.

Μέσω της ανάλυσης Raman είναι εφικτό να μελετηθούν οι μεταβολές της δομής του GO κατά την αναγωγή του αλλά και κατά τη διαδικασία ενσωμάτωσης στην επιφάνειά του διαφόρων νανοσωματιδίων.¹⁵⁷ Και αυτό διότι, εξαιτίας των προστιθέμενων δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου με γραφιτική δομή στοίβαξης AB, ο αριθμός των στρωμάτων αυξάνει με αποτέλεσμα το φάσμα σκέδασης Raman να μεταβάλλεται. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση των αριθμών των στρωμάτων, η κορυφή 2D εμφανίζεται σε υψηλότερες συχνότητες και με ευρεία κατανομή, ενώ η κορυφή G μεταβαίνει σε χαμηλότερες συχνότητες και η ένταση παρουσιάζεται αυξημένη. Έτσι, για γραφένιο με δομή AB στοίβαξης, ο αριθμός των στρωμάτων, όπου το αποτελούν, μπορεί να αποσαφηνιστεί από τη θέση και το σχήμα των κορυφών D και 2D, καθώς και από το λόγο I_{2D}/I_D . Ακόμη, από τον λόγο I_D/I_G , που σχετίζεται με τις εντάσεις των κορυφών D και G, μπορούν να ληφθούν συμπεράσματα όσον αφορά το βαθμό αταξίας του γραφενίου και της ύπαρξης ελαττωματικών sp^3 περιοχών σε αυτό. Τέλος, η επιτυχής ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του GO, μπορεί να πιστοποιηθεί μέσω της ανάλυσης Raman με την μεταβολή των εντάσεων και των θέσεων των κορυφών σε συνδυασμό με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα του γραφενίου.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷

Φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου



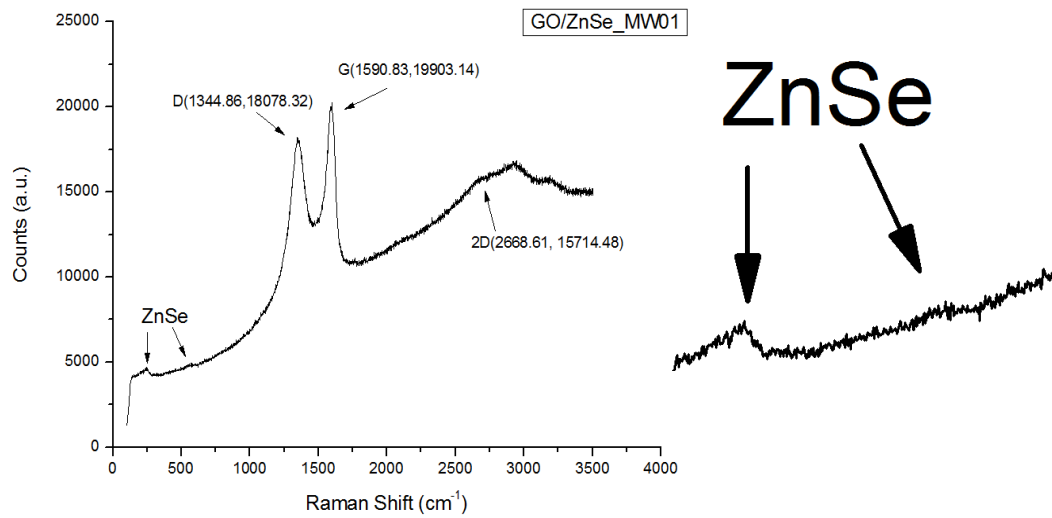
Διάγραμμα 7.31: Φάσμα Raman του GO.



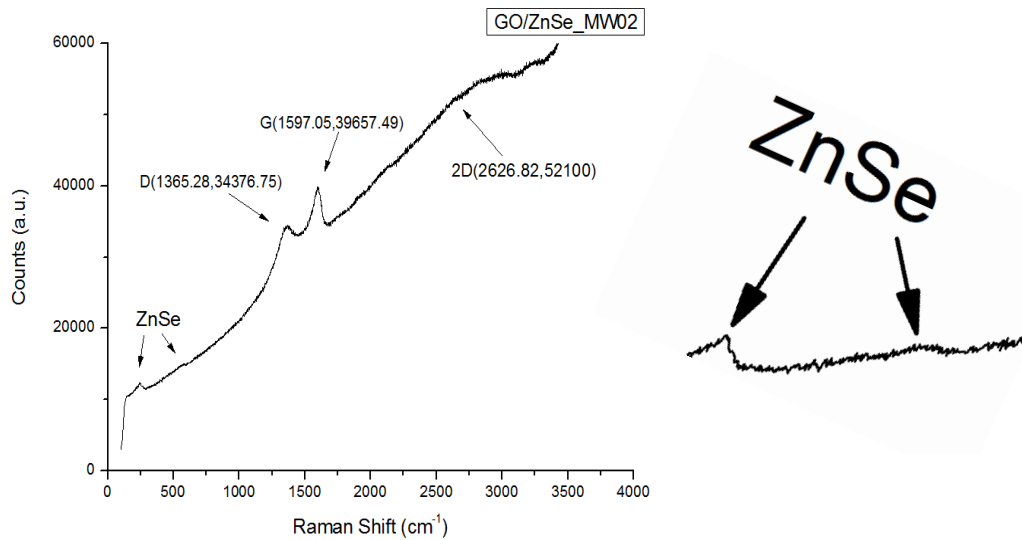
Σχήμα 7.1: Μεγέθυνση της περιοχής όπου εμφανίζεται η 2D κορυφή του φάσματος Raman του GO.

Στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 7.31) παρουσιάζεται το φάσμα σκέδασης Raman του GO, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe. Συγκριτικά με το φάσμα Raman του καθαρού γραφίτη, το οποίο έχει ήδη παρουσιαστεί (Διάγραμμα 6.3), στο παρόν διάγραμμα κάνει την εμφάνισή του η χαρακτηριστική κορυφή D στα 1357.3 cm^{-1} , η οποία αποδεικνύει της παρουσίας ελαττωμάτων sp^3 περιοχών, τα οποία προκλήθηκαν από την οξείδωση του γραφίτη στην επιφάνεια και τα άκρα του γραφενικού δικτύου. Η κορυφή G του GO εμφανίζεται σε υψηλότερη συχνότητα και με χαμηλότερη ένταση από αυτήν του γραφίτη, γεγονός που οδηγεί στο ότι το GO που παράχθηκε από την οξείδωση του γραφίτη είναι ολιγοστρωματικό. Η κορυφή 2D του GO, η οποία απεικονίζεται και σε μεγέθυνση στο Σχήμα 7.1 για λόγους ευκρίνειας, εμφανίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα από αυτή του γραφίτη και με ευρεία κατανομή. Η ευρεία κατανομή της κορυφής 2D είναι ακόμη ένα στοιχείο που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το GO αποτελείται από λίγα στρώματα. Τέλος, ο λόγος I_D/I_G , ο οποίος είναι ενδεικτικός τόσο των διαταραχών στο sp^2 γραφενικό δίκτυο όσο και των ελαττωματικών sp^3 περιοχών, του GO σύμφωνα με τα αποτελέσματα του φάσματος Raman είναι 0,89.

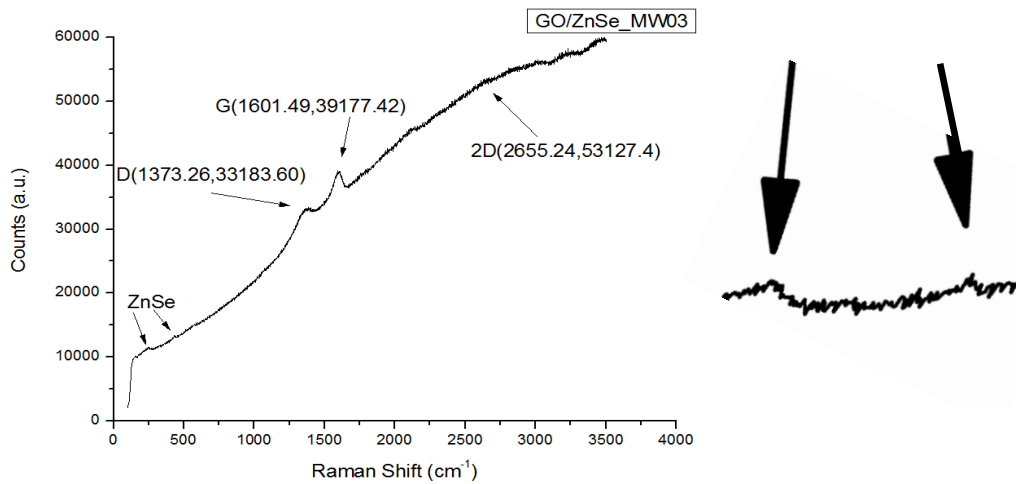
Φάσματα Raman νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω MAILs



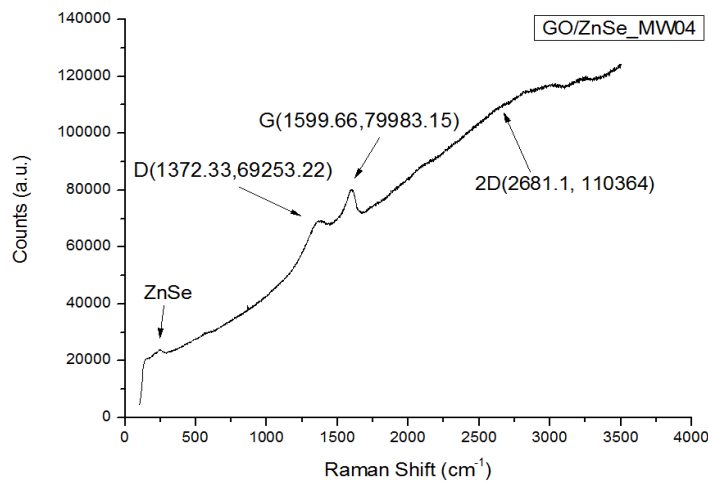
Διάγραμμα 7.32: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_MW01 (0,2 g άλας, 180°C)



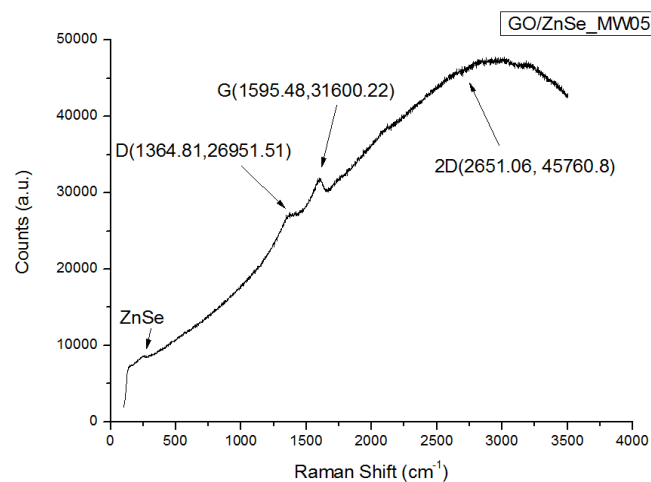
Διάγραμμα 7.33: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_MW02 (0,1 g άλας, 180°C)



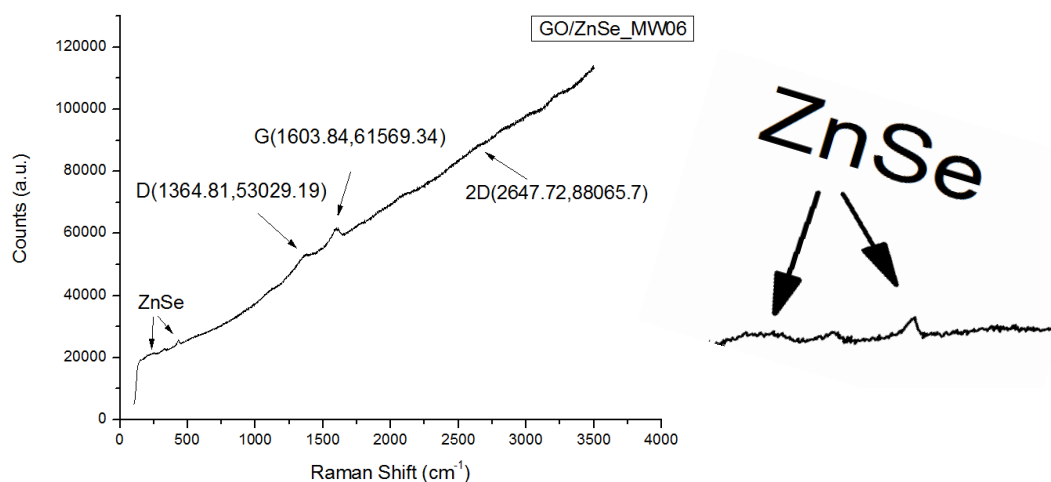
Διάγραμμα 7.34: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_MW03 (0,05 g άλας, 180°C)



Διάγραμμα 7.35: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_MW04 (0,2 g άλας, 180°C, χωρίς ιοντικό υγρό)



Διάγραμμα 7.36: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_MW05 (0,2 g άλας, 195°C)



Διάγραμμα 7.37: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_MW06 (0,2 g άλας, 150°C)

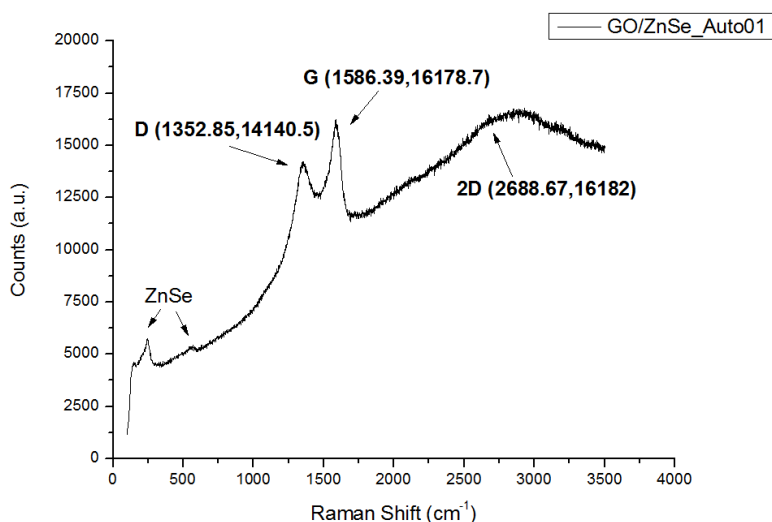
Στα παραπάνω διαγράμματα (Διαγράμματα 7.32-7.37) παρουσιάζονται τα φάσματα σκέδασης Raman όπως προέκυψαν για τα νανοϋβριδικά υλικά GO/ZnSe τα οποία παρασκευάστηκαν με την μέθοδο MAILs. Σε αυτά παρατηρείται η ύπαρξη δυο κορυφών, οι οποίες με σκοπό να γίνουν πιο ευδιάκριτες έχουν μεγεθυνθεί όπου κρίθηκε απαραίτητο, στις περιοχές $243\text{-}247\text{ cm}^{-1}$ και $430\text{-}570\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες ανταποκρίνονται στις LO και 2LO αντίστοιχα δονητικές λειτουργίες των φωνονίων της φάσης του ZnSe. Η εμφάνιση των συγκεκριμένων κορυφών συμφωνεί με αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουν ήδη αναφερθεί στην βιβλιογραφία^{158,159}. Σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές, η LO συχνότητα φωνονίων ZnSe πολυκρυσταλλικών νανοσωματιδίων εμφανίζεται στα 255 cm^{-1} . Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των παραπάνω φασμάτων σκέδασης Raman, παρατηρείται μια μετατόπιση της κορυφής LO προς χαμηλότερες συχνότητες, το οποίο μπορεί να σχετίζεται στις αλληλεπιδράσεις του μικρού μεγέθους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των νανοσωματιδίων.^{160,161}

Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές κορυφές του GO, παρατηρείται μετάβαση της D κορυφής στα δείγματα σε υψηλότερες συχνότητες σε ένα εύρος που κυμαίνεται από 7 έως 16 cm^{-1} ενώ η ένταση της κορυφής, συγκριτικά με την ένταση της G κορυφής, είναι πολύ μικρότερη και ευρείας κατανομής. Εξαίρεση αποτελεί το πρώτο δείγμα (Διάγραμμα 7.32), το οποίο περιέχει την μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομης ουσίας Zn (0,2 g), όπου η κορυφή D εμφανίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα της τάξεως των 13 cm^{-1} και η ένταση της κορυφής είναι αυξημένη. Η G κορυφή, παρατηρείται και αυτή μετατοπισμένη σε χαμηλότερες συχνότητες, συγκριτικά πάντα

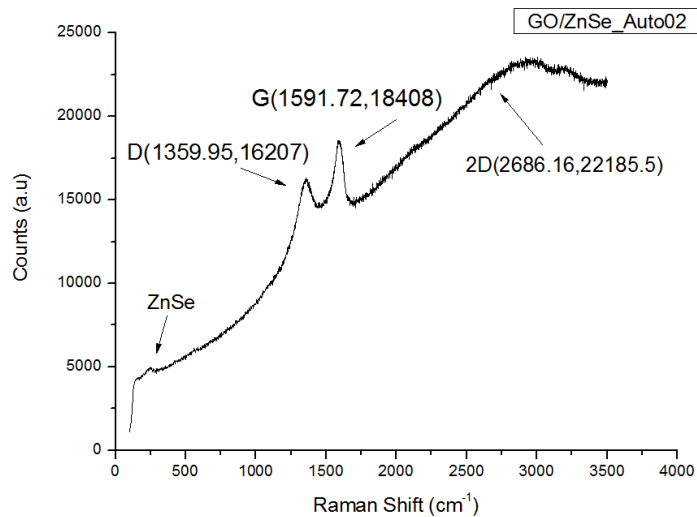
με το φάσμα Raman του GO, με τη μείωση αυτή να κυμαίνεται από 3 έως 14 cm^{-1} . Ωστόσο, για όλα τα δείγματα η G κορυφή παραμένει σε υψηλότερες συχνότητες από αυτή του γραφίτη, επομένως αποδεικνύεται πως όλα τα δείγματα είναι ολιγοστρωματικά. Όσον αφορά την κορυφή 2D, εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα μετατοπισμένη σε χαμηλότερες συχνότητες από αυτήν του γραφίτη. Γίνετε αντιληπτό από τα παραπάνω διαγράμματα πως η μείωση της περιεκτικότητας του άλατος, η αλλαγή της θερμοκρασίας και η απουσία του ιοντικού υγρού [Bmim][BF₄] επιφέρει μείωση της έντασης των χαρακτηριστικών κορυφών που αποτυπώνονται στα φάσματα σκέδασης Raman.

Τέλος, ο λόγος I_D/I_G για τα φάσματα έτσι όπως παρουσιάζονται λαμβάνει τις τιμές 0,91, 0,86, 0,85, 0,86, 0,85 και 0,86, όπου είναι αρκετά μικρότερες από τις τιμές που έχουν αναφερθεί στις υπάρχουσες βιβλιογραφικές αναφορές. Αυτό συνεπώς, καταδεικνύει πως η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων ZnSe δεν επηρεάζει σημαντικά το γραφενικό δίκτυο του GO.

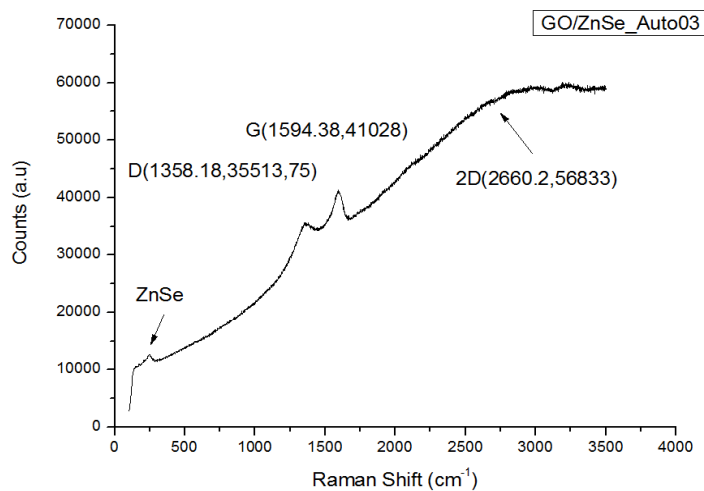
Φάσματα Raman νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου



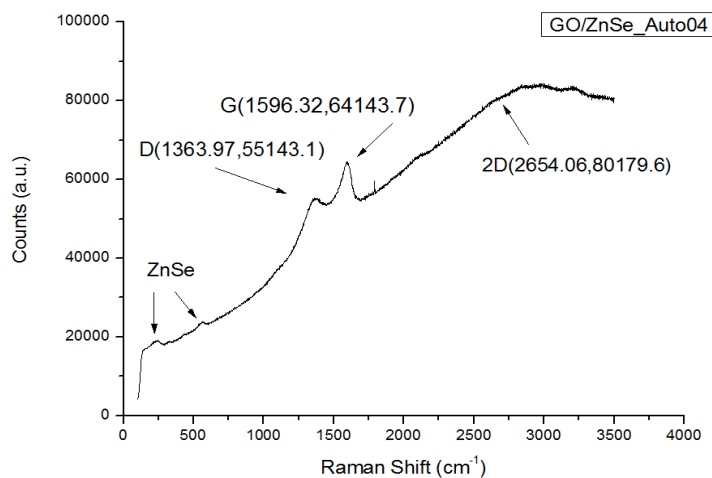
Διάγραμμα 7.38: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_Auto01 (0,2 g άλας, 180°C)



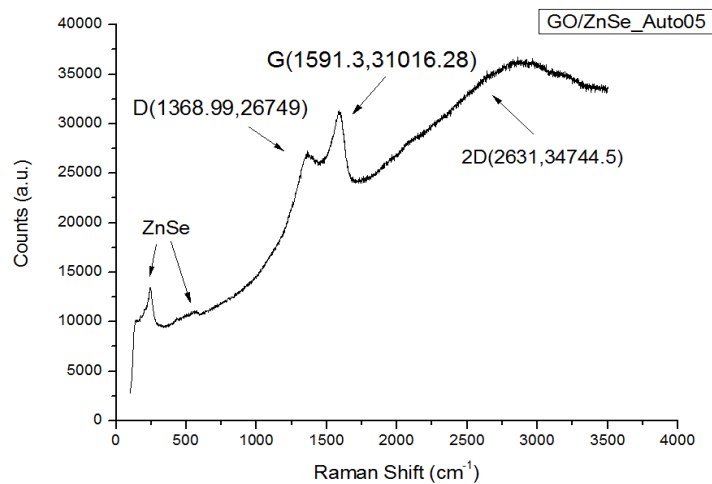
Διάγραμμα 7.39: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_Auto02 (0,1 g άλας, 180°C)



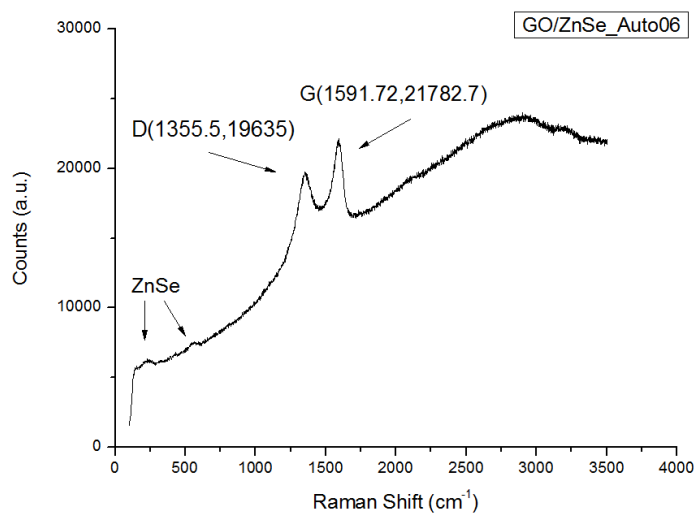
Διάγραμμα 7.40: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_Auto03 (0,05 g άλας, 180°C)



Διάγραμμα 7.41: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_Auto04 (0,2 g άλας, 180°C, χωρίς ιοντικό υγρό)



Διάγραμμα 7.42: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_Auto05 (0,2 g άλας, 195°C)



Διάγραμμα 7.43: Φάσμα Raman του δείγματος GO/ZnSe_Auto06 (0,2 g άλας, 150°C)

Τα παραπάνω φάσματα (Διαγράμματα 7.38-7.43) προέκυψαν από την Raman ανάλυση των νανοσωματιδίων GO/ZnSe τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, με τη βοήθεια αυτοκλείστου. Σε όλα τα φάσματα επιβεβαιώνεται η επιτυχής ανάπτυξη νανοσωματιδίων ZnSe πάνω στην επιφάνεια του GO και με αυτήν την μέθοδο, καθώς είναι ευδιάκριτες οι χαρακτηριστικές 3 κορυφές που αφορούν το GO, δηλαδή οι κορυφές D, G και 2D, αλλά και μια κορυφή η οποία εμφανίζεται στα 234-249 cm^{-1} και αφορά την LO δονητική λειτουργία των φωνονίων της φάσης του ZnSe. Παρατηρείται πως και στα δείγματα αυτής της μεθόδου, η LO κορυφή είναι μετατοπισμένη σε μικρότερη συχνότητα από τα 255 cm^{-1} που είναι η χαρακτηριστική συχνότητα LO των ZnSe πολυκρυσταλλικών νανοσωματιδίων, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές.^{160,161} Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις του μικρού μεγέθους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των

νανοσωματιδίων. Μάλιστα, στα δείγματα (Διαγράμματα 7.38, 7.42 και 7.43) όπου για την σύσταση του νανοϋβριδικού υλικού έχει χρησιμοποιηθεί η μεγαλύτερη ποσότητα άλατος (0,2 g) εμφανίζεται και μια δεύτερη κορυφή στα 550-559 cm^{-1} , όπου αποδίδεται στην 2LO δονητική λειτουργία των φωνονίων της φάσης του ZnSe.

Και με αυτήν τη μέθοδο τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν ολιγοστρωματικά, καθώς η 2D κορυφή, όπως αποδίδεται σε όλα τα φάσματα είναι σε χαμηλότερες συχνότητες από την αντίστοιχη κορυφή του γραφίτη και με ευρεία κατανομή. Ο λόγος I_D/I_G για τα δείγματα αυτά είναι 0,87, 0,88, 0,86, 0,85, 0,86, 0,90 σε αντιστοιχία με τον τρόπο που παρουσιάζονται τα φάσματα, ο οποίος είναι αρκετά μικρότερος συγκριτικά με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων ZnSe δεν επιφέρει σημαντική επίδραση στο sp^2 γραφενικό δίκτυο.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη με σκοπό τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοϋβριδικών υλικών αποτελούμενων από οξείδιο του γραφενίου (GO) και νανοσωματιδίων σεληνιδίου του ψευδαργύρου (ZnSe NPs). Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών GO/ZnSe πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικές μεθόδους, τη μέθοδο σύνθεσης υποβοηθούμενη από μικροκυματική ακτινοβολία παρουσία ιοντικών υγρών καθώς επίσης, και με τη διαλυτοθερμική μέθοδο με χρήση αυτοκλείστου. Κατά τη διάρκεια της εργασίας, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της ποσότητας της πρόδρομης ουσίας Zn και η παρουσία ή μη ιοντικού υγρού [Bmim][BF₄] στη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού. Στις παραπάνω ενότητες, παρουσιάστηκαν αναλυτικά οι πειραματικές μεθοδολογίες και διατάξεις καθώς και τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν ύστερα από τις αναλύσεις των δειγμάτων. Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Αναφορικά με το Οξείδιο του Γραφενίου:

- ❖ Μέσω της τροποποιημένης μεθόδου Hummer πραγματοποιήθηκε η επιτυχημένη οξείδωση του γραφίτη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ολιγοστρωματικού οξειδίου του γραφενίου και όχι μονού στρώματος, όπως αποδείχθηκε από τις απεικονίσεις FESEM και τη Raman ανάλυση.
- ❖ Η δομή του παραγόμενου GO έρχεται σε συμφωνία με τα προτεινόμενα μοντέλα, αφού όπως πιστοποιήθηκε από τα φάσματα IR και Raman, χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη του sp² δικτύου άνθρακα, πάνω στο οποίο είναι συνδεδεμένες οι χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως επόξυ-, υδρόξυλ- και καρβοξυλ- ομάδες, και sp³ ελαττωματικών περιοχών που προκαλούνται από την οξείδωση.
- ❖ Συγκριτικά με το γραφίτη, μέσω της XRD ανάλυσης, αποδείχθηκε πως η απόσταση των επιπέδων του GO είναι αρκετά μεγαλύτερη, κατά συνέπεια η

στοίβαξη τύπου AB του GO να είναι πιο αραιή και πιο χαλαρή, εξαιτίας των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και των ελαττωματικών περιοχών.

Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά GO/ZnSe:

- ❖ Η επιτυχής ενσωμάτωση των σωματιδίων ZnSe πάνω στα νανοφύλλα GO πιστοποιήθηκε για όλα τα δείγματα από όλες τις μεθόδους ανάλυσης και για τους δυο διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας, της πρόδρομης ένωσης του Zn και της παρουσίας ή απουσίας του ιοντικού υγρού [Bmim][BF₄].
- ❖ Η υποβοηθούμενη από μικροκυματική ακτινοβολία και ιοντικά υγρά μέθοδος σύνθεσης (MAILs), αποτελεί αναμφισβήτητα μια γρήγορη, εύκολη, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο, η οποία είναι ικανή να δώσει τελικά προϊόντα με υψηλή κρυσταλλικότητα.
- ❖ Η μικρή διάρκεια της μεθόδου σύνθεσης MAILs (40 min), δεν επιτρέπει την περαιτέρω αναγωγή του GO, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται αύξηση των θέσεων πυρηνοποίησης των νανοσωματιδίων. Έτσι, σύμφωνα και με τις απεικονίσεις FESEM, τα νανοϋβριδικά υλικά GO/ZnSe που παρασκευάζονται με την μέθοδο MAILs, χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων και μεγάλο ποσοστό κενών επιφανειών. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζονται συσσωματωμένα με σφαιρικό και ομοιόμορφο σχήμα.
- ❖ Όσον αφορά τα δείγματα GO/ZnSe, τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με τη χρήση αυτοκλείστου ανοξειδωτού χάλυβα, εμφανίζουν πυκνότερη παρουσία σφαιρικών και ομοιόμορφων σχηματιζόμενων σωματιδίων ZnSe και εμφανή μείωση των κενών περιοχών επί των νανοφύλλων του GO. Και με αυτήν τη μέθοδο παρατηρήθηκε η ανάπτυξη συσσωματωμάτων, το μέγεθος των οποίων είναι πολύ μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα μεγέθη των συσσωματωμάτων που προκύπτου από τη μέθοδο MAILs. Η μεγάλη χρονική διάρκεια της αντίδρασης δίνει τη δυνατότητα στα σωματιδίων να αναπτυχθούν σε μεγαλύτερο βαθμό.
- ❖ Η μεγάλη χρονική διάρκεια της διαλυτοθερμικής μεθόδου (16 h) έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αναγωγή του GO, η οποία επιφέρει περισσότερες ελαττωματικές θέσεις πάνω στην επιφάνειά του, όπου λειτουργούν ως θέσεις εκκίνησης της πυρηνοποίησης των νανοσωματιδίων. Σε αυτό οφείλεται η

πυκνότερη ανάπτυξη των σωματιδίων ZnSe στα δείγματα της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

- ❖ Η μείωση της ποσότητας της πρόδρομης ουσίας Zn επιφέρει την μείωση του αριθμού των σχηματιζόμενων σωματιδίων ZnSe πάνω στην επιφάνεια του GO, τόσο για τα δείγματα της μεθόδου MAILs όσο και για τα δείγματα που συντέθηκαν με την διαλυτοθερμική μέθοδο. Ωστόσο, στα δείγματα της μεθόδου MAILs από τις απεικονίσεις FESEM είναι εντονότερη η ύπαρξη κενών περιοχών, εξαιτίας της αρχικής αραιής ανάπτυξης των νανοσωματιδίων.
- ❖ Η ποσότητα της πρόδρομης ουσίας Zn μπορεί να αποτελέσει έναν ρυθμιστικό παράγοντα στη μορφολογία των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται, όσον αφορά τα δείγματα της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Με την προσθήκη της μέγιστης ποσότητας (0,2 g) παρατηρήθηκε από τις απεικονίσεις FESEM ο σχηματισμός flower-like νανοσωματιδίων, ενώ με τη μείωση της τα νανοσωματίδια απέκτησαν σφαιρικό σχήμα.
- ❖ Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σύνθεσης των νανοϋβριδικών GO/ZnSe και αποδείχτηκε πως μέσω αυτής μπορεί να υπάρξει καλύτερος έλεγχος τόσο του μεγέθους των σχηματιζόμενων σωματιδίων ZnSe στο νανοϋβριδικό υλικό, όσο και της καλύτερης κατανομής τους στην επιφάνεια του GO. Επίσης, μέσω της θερμοκρασίας μπορεί να ελεγχθεί ή και να αποτραπεί η δημιουργία συσσωματωμάτων.
- ❖ Η παρουσία του ιοντικού υγρού [Bmim][BF₄] κρίνεται απαραίτητη για την παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών υβριδικών GO/ZnSe με σκοπό τον έλεγχο του μεγέθους των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων ZnSe, την καλύτερη κατανομή τους και την μείωση των συσσωματωμάτων. Στα δυο δείγματα που παρασκευάστηκαν χωρίς την προσθήκη ιοντικού υγρού παρατηρήθηκε η τυχαία ανάπτυξη των νανοσωματιδίων και η παρουσία πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων, το μέγεθος των οποίων ξεπερνά την νανοκλίμακα.
- ❖ Όσον αφορά την θερμική σταθερότητα των δειγμάτων, με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία εκκίνησης απώλειας μαζών πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτήν του GO. Ωστόσο, τα νανοϋβριδικά υλικά GO/ZnSe παρουσιάζουν χαμηλότερη θερμική αντοχή από το GO αφού η πλήρης αποικοδόμηση της γραφενικής δομής πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Βιβλιογραφία

1. <https://el.wikipedia.org/wiki/carbon> (7/11/2016)
2. Κ. Κορδάτος, "Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα - Φουλερένια και Νανοσωλήνες Άνθρακα", Ε.Μ.Π., Οκτώβριος 2014.
3. W. Hershey, The Book of Diamonds, Hearthsides Press, New York, 1940.
4. M.H. Nazaré, A.J. Neves (eds.), Properties, Growth and Applications of Diamond, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, London, 2001.
5. <https://el.wikipedia.org/wiki/graphite> (7/11/2016)
6. P. Delhaés, Graphite and Precursors, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 2001.
7. F Circel, C.M. Branch, Graphite: Its Properties, Occurrence, Refining and Uses, Nabu Press, Charleston, SC 2010.
8. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318, 1985, 162.
9. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Solid C60: a new form of carbon, Nature 347, 1990, 354-358.
10. N. Tachmatarchis, M. Prato, Organofullerene materials. Fullerene-Based Materials: Structures and Properties, Vol. 109, 2004, 1-39.
11. S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, Fullerene derivatives: An Attractive tool for biological applications, European Journal of Medicinal Chemistry 38, 2003, 913-923.
12. S. Iijima, Helical microtubes of graphitic carbon, Nature 354, 1991, 56-58
13. T.W. Ebbesen, Carbon Nanotubes: Preparation and Properties, Chemical Rubber, Boca Raton, 1997.
14. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications, vol. 80, Springer, Heidelberg, 2001.
15. A. Thess, R. Lee, P. Mikolaev, H. Dai et al., Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, 273, 1996, 483-487.
16. M. Kumar, Y. Ando, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 10, 2010, 3739-3758.
17. S. Musso, G. Franchini, A. Tagliaferro, Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursors, Elsevier 14, 2005, 784-789.
18. K.S. Novoselov, A. Geim et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science 306, 2004, 66-669.
19. https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon
20. H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann, 316, 1968, 119-127.
21. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, Nat. Mater., 6, 2007, 183-191.
22. R.S. Rodney, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, Science 324, 2009.

23. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X., et al., Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, (52), 19912-19916.
24. Rollings, E.; Gweon, G. H.; Zhou, S. Y.; Mun, B. S., et al., Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2006, 67, 2172-2177.
25. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R., et al., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 2009, 458, 872-876.
26. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G., et al., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 2009, 458, 877-880.
27. V. Singh, D. Joung, L. Zhai et al., Graphene based material: Past, present and future, *Progress in Material Science*, 56, 2011, 1178-1271.
28. S. Bae et al. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature Nanotechnology* 5, 574-578, 2010.
29. Y. W. Gao and P. Hao, *Physica E*, 2009, 41, 1561–1566.
30. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, *Science*, 2008, 320, 1308–1308.
31. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, *Nano Lett.*, 2008, 8, 902–907.
32. Cai, W. W.; Zhu, Y. W.; Li, X. S.; Piner, R. D., et al., Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters* 95, 2009.
33. Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Geng, D., et al., Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery. *Chemical Communications* 2011, 47, (33), 9438-9440.
34. Wang, X.; Yang, H.; Song, L.; Hu, Y., et al., Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2011, 72, (1), 1-6.
35. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide *Chem. Soc. Rev.* 39, (2010), 228-240.
36. S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. Jin An, X. Li, A. Velamakanni and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 9, (2009), 1593-1597.
37. Brodie B. C., *Ann. Chim. Phys.* 59, 1860, 466.
38. Staudenmaier L., *Chem. Ges.* 31, 1898, 1481.
39. Hummers, W. S. & Offeman, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1958, 1339.
40. U. Hofmann and R. Holst, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, 1939, 72, 754–771.
41. G. Ruess, *Monatsh. Chem.*, 1946, 76, 381–417.
42. T. Nakajima, A. Mabuchi and R. Hagiwara, *Carbon*, 1988, 26, 357–361.
43. T. Nakajima and Y. Matsuo, *Carbon*, 1994, 32, 469–475.
44. H. He, T. Riedl, A. Lerf and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19954–19958

45. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dekany, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 2740–2749.
46. D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 10697–1070.
47. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45, 1558–1565.
48. Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Zhai, J., et al., Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal* 2009, 15, (25), 6116-6120.
49. Cote, L. J.; Cruz-Silva, R.; Huang, J., Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, (31), 11027-11032.
50. McAllister, M. J., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 2007, 19, 4396-4404.
51. Schniepp, H. C., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 8535-8539.
52. T Kuila et al., *Progress in material* 57,2012, 1061-1105.
53. Sun, Z. Z.; Kohama, S.; Zhang, Z. X.; Lomeda, J. R., et al., Soluble graphene through edge-selective functionalization. *Nano Research* 2010, 3, (2), 117-125.
54. Liu, Y.; Yu, D. S.; Zeng, C.; Miao, Z. C., et al., Biocompatible Graphene Oxide-Based Glucose Biosensors. *Langmuir* 2010, 26, (9), 6158-6160.
55. Wang, K.; Ruan, J.; Song, H.; Zhang, J. L., et al., Biocompatibility of Graphene Oxide. *Nanoscale Research Letters* 2011, 6.
56. Wang, Y.; Li, Z.; Wang, J.; Li, J., et al., Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology* 2011, 29,(5), 205-212.
57. Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H., PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, (33), 10876-10877.
58. M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*, Monographs in Electrochemistry, Springer
59. Q. Zhang, H. Li, Y. Ma, T. Zhai, *ZnSe Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications*, Progress in Material, 2016
60. <https://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>
61. <https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc>
62. https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_selenide
63. S.Y. Bu, L.W. Li, P. Xie, H. Liu, S.L. Xue, Synthesis and optical properties of ZnSe micro-grasses and microspheres grown on graphene oxide sheets by the hydrothermal method, *Ceramic International* 42, 2016, 5075-5081.
64. R. Walton *Chem. Soc. Rev.* 31, 2002, 230-238.
65. X. Ren, Hydrothermal synthesis of ZnSe nanoparticles, Atlantis Press, 4th International Conference on Machinery, Materials and Computing Technology (ICMMCT 2016), 2016.

66. H. Gong, H. Huang, L. Ding, M. Wang, L. Liu, Characterization and optical properties of ZnSe prepared by hydrothermal method, *Journal of Crystal Growth* 288, 2006, 96-99.
67. G. Yurkov Russian, *Chemical Reviews*, 2005, 74, 489 – 520.
68. A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller, Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals, *L. Phys. Chem. B* 108, 2004, 5905-5908.
69. J.A. Ahaned, K. Ramar, V.P. Kumar, Synthesis and Characterization of ZnSe Nanoparticles by Co-precipitation Method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2(3), 2016, 148-150.
70. P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon and A. Pron, *Mater. Chem. Phys.*, 84, 2004, 10–13.
71. L. S. Li, N. Pradhan, Y. Wang and X. Peng, *Nano Lett.*, 2004, 4, 2261–2264.
72. H.-S. Chen, B. Lo, J.-Y. Hwang, G.-Y. Chang, C.-M. Chen, S.-J. Tasi and S.-J. Jassy Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 17119–17123.
73. Yang L, Xie R, Liu L, Xiao D, Zhu J. *J. Phys. Chem. C* 2011;115:19507-19512
74. Yang L, Zhu J, Xiao D. 2012;2:8179-8188.
75. G. Karanikolos, P. Alexandridis, G. Itskos, A. Petrou, T.J. Mountziaris, Synthesis and Size Control of Luminescent ZnSe Nanocrystals by a Microemulsion-Gas Contacting Technique, *Langmuir*, 20, 2004, 550-553.
76. L. Huang, H. Han, One-step synthesis of water-soluble ZnSe quantum dots via microwave irradiation, *Material Letters* 64, 2010, 1099-1101.
77. M. Shakir, S.G. Bhagavannarayana, M.A. Wahab, Structural, optical and electrical properties of ZnSe semiconductor nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, Vol. 8, No. 7, 2011, 435-440.
78. D. Han, C. Song, X. Li, Microwave-assisted synthesis of ZnSe of various morphologies using alkylamines as ligating solvents, *Material Chemistry and Physics*, 116, 2009, 41-45.
79. A.M. Rafea, Preparation and characterization of ZnSe nanoparticles by mechanochemical process, *J Mater Sci: Mater Electron* 18, 2007, 415-420.
80. G.M. Lohan, S.K. Shinde, V.J. Fulari, Structural, morphological, optical and photoluminescent properties of spray-deposited ZnSe thin film, *Journal of Semiconductors*, Vol. 35, No. 11, 2014
81. G. Kedarnath, S. Dey, V.K. Jain, G.K. Dey, Synthesis and characterization of Metal Selenide (ZnSe, CdSe, HgSe) Nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 6, 2006, 1031-1037.
82. J. Zhu, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 12, 2000, 73–78.
83. Y.P. Wang, X. Yao, M.Q. Wang, F.T. Kong, J.F. He, *J. Crystal Growth* 268, 2004, 580.
84. P. Henrique, C. Camargo, K.G. Satyanarayana*, F. Wypych, Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Materials Research*, Vol. 12, No. 1, 1-39, 2009.

85. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature*, 2006, 442, 282–286.
86. Y. X. Xu, W. J. Hong, H. Bai, C. Li and G. Q. Shi, *Carbon*, 2009, 47, 3538–3543.
87. T. Ramanathan, S. Stankovich, D. A. Dikin, H. Liu, H. Shen, S. T. Nguyen and L. C. Brinson, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2007, 45, 2097–2112.
88. D. Y. Cai, K. Yusoh and M. Song, *Nanotechnology*, 2009, 20, 085712.
89. Q. Wu, Y. X. Xu, Z. Y. Yao, A. R. Liu and G. Q. Shi, *ACS Nano*, 2010, 4, 1963–1970.
90. X. Huang, X. Qi, F. Boeyab, H. Zhang, *Graphene-based composites*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 666–686
91. H. B. Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J. W. Wang, Z. H. Lu, G. Y. Ji and Z. Z. Yu, *Polymer*, 2010, 51, 1191–1196
92. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao and J. S. Wu, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1392–1401.
93. S. Bai, X. Shen, *Graphene-inorganic nanocomposites*, *The Royal Society of Chemistry, RSC Adv.* 2, 2012, 64-98.
94. X. H. Li, J. S. Chen, X. C. Wang, J. H. Sun and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8074–8077.
95. X. B. Meng, D. S. Geng, J. A. Liu, R. Y. Li and X. L. Sun, *Nanotechnology*, 2011, 22, 165602.
96. G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh and J. Gracio, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 4796–4802.
97. M. R. Das, R. K. Sarma, R. Saikia, V. S. Kale, M. V. Shelke and P. Sengupta, *Colloids Surf., B*, 2011, 83, 16–22.
98. Y. M. Li, L. H. Tang and J. H. Li, *Electrochem. Commun.*, 2009, 11, 846–849.
99. G. X. Wang, B. Wang, X. L. Wang, J. Park, S. X. Dou, H. Ahn and K. Kim, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8378–838
100. Y. G. Zhou, J. J. Chen, F. B. Wang, Z. H. Sheng and X. H. Xia, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 5951–5953.
101. H. Chang, H. Wu, *Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications*, *Energy & Environmental Science, RSC Adv.* 2013
102. H. M. A. Hassan, V. Abdelsayed, A. E. R. S. Khder, K. M. AbouZeid, J. Ternner, M. S. El-Shall, S. I. Al-Resayes and A. A. El-Azhary, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 3832–3837.
103. J. F. Shen, M. Shi, B. Yan, H. W. Ma, N. Li and M. X. Ye, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 7795–7801.
104. Y. Zhou, Q. L. Bao, L. A. L. Tang, Y. L. Zhong and K. P. Loh, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 2950–2956
105. P. Chen, T. Y. Xiao, H. H. Li, J. J. Yang, Z. Wang, H. B. Yao, S. H. Yu, *Nitrogen-doped graphene/ZnSe nanocomposites: hydrothermal synthesis and their enhanced electrochemical and photocatalytic activities*, *ACS Nano* 6, 2012, 712–719.

106. B. Liu, L. Tian, Y. Wang, One-pot solvothermal synthesis of ZnSe-xN₂H₄/GS and ZnSe/N-GS and enhanced visible-light photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2013, 8414–8422.
107. K. Ullah, L. Zhu, S. Ye, S.B. Jo, W.C. Oh, Photocatalytic and reusability studies of novel ZnSe/graphene nanocomposites synthesized via one pot hydrothermal techniques, *Asian J. Chem.* 26, 2014, 4097–4102.
108. Z. Zhang, Y. Fu, X. Yang, Y.H. Qu, Q. Li, Nanostructured ZnSe anchored on graphene nanosheets with superior electrochemical properties for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 168, 2015, 285–291.
109. P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University, New York, 1998.
110. <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html> ()
111. V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 16.
112. M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11312; *Angew. Chem.* 2011, 123, 11510.
113. M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 440.
114. Α.Ι. Μαρούλης, Κ.Π. Χατζηαντωνίου, Δ.Α. Χατζημιμίκου, "Μικροκυματική χημεία και μικροκυματική ακτινοβολία. Πόσο πράσινη είναι;" Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
115. D. Gangrade, S.D. Lad, A.L. Mehta, Overview on microwave synthesis- Important tool for green Chemistry, *Int. J. Res. Pharm. Sci.* 2015, 5(2); 37-42.
116. S. Ravichandran, E. Karthikeyan, Microwave synthesis- A potential tool for Green Chemistry, *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 3, No. 1, 466-470, 2011.
117. C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 213
118. C.O. Kappe, D. Dallinger, S.S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists—Strategies, Instruments, and Protocols*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
119. C. O. Kappe, *Angew. Chem.* 2004, 116, 6408; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6250.
120. J. Robinson, S. Kingman, D. Irvine, P. Licence, A. Smith, G. Dimitrakis, D. Obermayer, C. O. Kappe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 4750.
121. D. Obermayer, C. O. Kappe, *Org. Biomol. Chem.* 2010, 8, 114.
122. M. Gupta, E. W.W. Leong, *Microwaves and Metals*, Wiley, 2007.
123. L. Perreux, A. Loupy in *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed. (Ed.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, chap. 4, pp. 134 – 218;
124. M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P.D. Cozzoli, C.O. Kappe, Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11312 – 11359
125. C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1127.

126. B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 12182.
127. D. Dallinger, M. Irfan, A. Suljanovic, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* 2010, 75, 5278.
128. Taubert A., "Heavy Elements in Ionic Liquids", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Top. CurrChem* Vol. 290, pp. 127-159, 2009.
129. Wytze Meindersma G., Maase M., De Haan Andre B. "Ionic liquids", ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Willey-VCH Ed., Vol. 19, pp. 548-563, 2002.
130. Nockemann P., Thijs B., Pittois S., Thoen J., Glorieux C., Van Hecke K., Van Meervelt L., Kirchner B. και Binnemans K., "Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides", *J. Phys. Chem. B* 110:20987-20992, 2006.
131. Mudring Anja-Verena and Tang Sifou, "Ionic Liquids for Lanthanide and Actinide Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 2569-2581, 2010.
132. Freemantle M., "Designer Solvents. Ionic liquids may boost clean technology development", *Chem. Eng. News* 76 no. pp. 13 – 37, 1998.
133. R. Martinez-Palou, Microwave-assisted synthesis using ionic liquids, *Mol Divers* 2010, 14:3-25.
134. Corma A., García H., Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, 2003, 103:4307–4365.
135. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Ionic liquids: perspectives for organic and catalysis reactions. *J. Mol. Catal. A* 182–183:419– 437, 2002.
136. Μαρούλης Α.Ι., Χατζηαντωνίου Κ., Τσιτσιριδάκη Α. "Εναλλακτικοί διαλύτες, ιοντικοί διαλύτες" 2ο Πανελλήνιο Συμπόσιο «Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη», Συνεδριακό και Πολιτιστικό Κέντρο του Πανεπιστημίου Πατρών – Ρίο: 8-10 Μαρτίου, 2007.
137. Stark A., Seddon K. R. "Ionic Liquids", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley J and Sons Ed. Vol. 26, pp. 836-902, 2007.
138. Y.J. Zhu, F. Chen, Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase, *Chemical Reviews*, American Chemistry Society, 2013.
139. Ma, Z.; Yu, J. H.; Dai, S. *Adv. Mater.* 2010, 22, 261.
140. Li, Z. H.; Jia, Z.; Luan, Y. X.; Mu, T. C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008, 12, 1.
141. Zhu, Y. J.; Wang, W. W.; Qi, R. J.; Hu, X. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 1410.
142. Leadbeater, N. E.; Torenius, H. M. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3145.
143. M.G. Ma, J.F. Zhu, Y.J. Zhu, R.C. Sun, The Microwave-Assisted Ionic-Liquid Method: A Promising Methodology in Nanomaterials, *Chem. Asian J.* 2014, 9, 2378-2391.
144. C. Oliver Kappe, Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6250 –6284.

145. Li, Z. H.; Liu, Z. M.; Zhang, J. L.; Han, B. X.; Du, J. M.; Gao, Y. N.; Jiang, T. J. *Phys. Chem. B* 2005, 109, 14445.
146. Ren, L. Z.; Meng, L. J.; Lu, Q. H.; Fei, Z. F.; Dyson, P. J. J. *Colloid Interface Sci.* 2008, 323, 260.
147. Safavi, A.; Sedaghati, F.; Shahbaazi, H.; Farjami, E. *RSC Adv.* 2012, 2, 7367.
148. Wang, W. W.; Zhu, Y. J. *Inorg. Chem. Commun.* 2004, 7, 1003.
149. Jiang, Y.; Zhu, Y. J. *Chem. Lett.* 2004, 33, 1390.
150. Jiang, Y.; Zhu, Y. J. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 4361.
151. Jiang, Y.; Zhu, Y. J.; Cheng, G. F. *Cryst. Growth Des.* 2006, 6, 2174.
152. M.M. Stylianakis, G.D. Spyropoulos, E. Stratakis, E. Kymakis, Solution-processable graphene linked to 3,5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices, *Carbon* 50, 2012, 5554-5561.
153. G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, Q. Wu, Graphene Oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation, *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 4400-4409.
154. J.H. Kang, T. Kim, J. Choi, J. Park, Y.S. Kim, M.S. Chang, H. Junk, K. Park, S.J. Yang, C.R. Park, The hidden second oxidation step of Hummers method, *Chemistry of Materials*, DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03700, 2016
155. A. Jorio, Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology, International Scholarly Research Network, ISRN Nanotechnology, Volume 2012.
156. H.S. Wahab, S.H. Ali, A.M. Abdul Hussein, Synthesis and characterization of graphene by Raman Spectroscopy, *Journal of Material Sciences and Applications*, 2015, 1(3), 130-135.
157. I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, Raman spectroscopy of graphene and related materials, Chapter 19.
158. J. Han, S. Xue, W. Zhou, S. Wu, P. Xie, R. Zou, Cactus-like and honeycomb-like Zinc Selenide microspheres on graphene oxide sheets with excellent optical properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 430, 2014, 116–120.
159. Z. Zhang, Y. Fu, X. Yang, Y. Qu, Q. Li, Nanostructured ZnSe Anchored on Graphene Nanosheets with Superior Electrochemical Properties for Lithium ion Batteries, *Electrochimica Acta* 168, 2015, 285–291.
160. X. Wang, X. Chen, H. Zheng, J. Jim, Z. Zhang, Template-free solution approach to synthesize ZnSe hollow microspheres, *Appl. Phys. A* 80, 511–513, 2005.
161. Y. Jiang, X.M. Meng, W.C. Yiu, J.X. Ding, C.S. Lee, S.T. Lee, Zinc Selenide Nanoribbons and Nanowires, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 2784-2787.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Όνοματεπώνυμο	ΑΝΤΙΓΟΝΗ ΠΑΓΚΡΑΤΗ
Ημερομηνία γέννησης	15 ΙΟΥΛΙΟΥ 1987
Διεύθυνση	ΚΡΥΣΤΑΛΛΗ 76, 16231, ΒΥΡΩΝΑΣ
Τηλέφωνο	211 2102464, 6986871669
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο	antigonh_pagrath@hotmail.com
Οικογενειακή κατάσταση	Άγαμη

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- 2014 - 2016** **Μεταπτυχιακό Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**
Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: «Σύνθεση και χαρακτηρισμός σύνθετων νανοϋβριδικών υλικών Χαλκογενιδίων και Οξειδίου του Γραφενίου»
- 2006 - 2013** **Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.**
Κατεύθυνση Μεταλλουργικές Διεργασίες
Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: «Διάλυση La_2O_3 και LaPO_4 στα ιοντικά υγρά $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{bmim}][\text{HSO}_4]$ και $[\text{emim}][\text{HSO}_4]$ »

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2/5/2014 – 6/8/2016 **Υπάλληλος Γραφείου**
Αλεξίου Δ. Α.Ε.
Υπεύθυνη Αποθήκης
Πλαπούτα 18, Άλιμος
- 8/7/2010 – 8/8/2010 **Πρακτική Άσκηση**
Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.
με θέμα «Σχεδιασμός Εργοστασίου Εμπλουτισμού»
Στρατώνι, Χαλκιδική

25/7/2009 – 25/1/2010
Ινστιτούτο Εκπαίδευσης &
Επιμόρφωσης Μελών
Τεχνικού Επιμελητηρίου
Ελλάδος (ΙΕΚΕΜ ΤΕΕ)

Γραμματειακή Υποστήριξη

Κολωνού 12 -14,
Αθήνα

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά

(First Certificate in English, Cambridge University)

ΓΝΩΣΗ Η/Υ

MS Office

(Excel , Word , Internet, PowerPoint, Outlook)

AutoCAD 2D Professional, Κέντρο Δια Βίου Μάθησης Face to Face
(σε εξέλιξη)

SoftOne ERP

ΣΥΝΕΧΗΣ ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ Παρακολούθηση Ημερίδας με θέμα «Περιβάλλον και
Ανάπτυξη»

Παρακολούθηση Ημερίδας με θέμα «Εφαρμογές,
Διείσδυση και Προοπτικές Ανάπτυξης των
Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας»

Συμμετοχή σε Δημερίδα με θέμα «Διαχείριση
Ποιότητας – Πιστοποίηση»