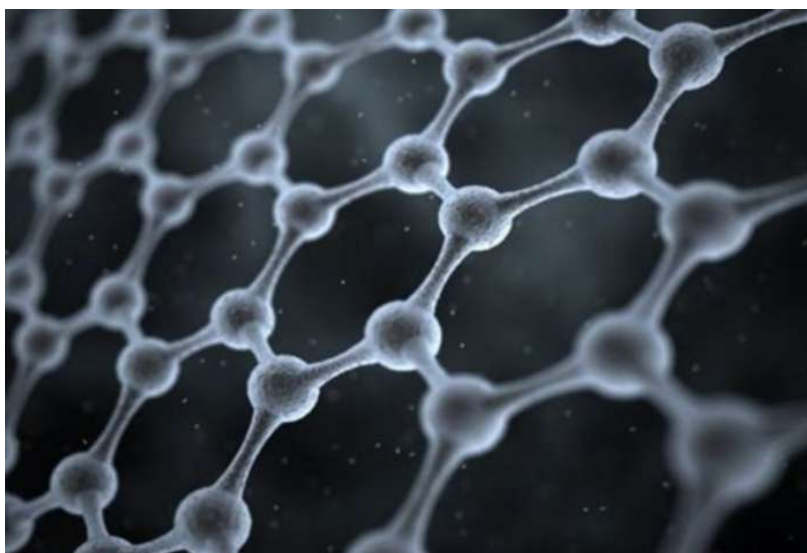




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***“Σύνθεση, χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu και εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες”***



**Τσιχλής Δημήτριος**

Επιβλέπων Καθηγητής: Κορδάτος Κωνσταντίνος

ΑΘΗΝΑ 2017

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Σύνθεση, χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu και εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα 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 βοήθειά του κατά τη χρονική διάρκεια υλοποίησης της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα Λ. Γκιβάλου για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε, σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όσα άτομα της πολυτεχνειακής κοινότητας συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, με την πραγματοποίηση των αναλύσεων.

Τελος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους που μου στάθηκαν καθόλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου σταδιοδρομίας, αλλά και όλης της πορείας μου μέχρι εδώ σε όλες τις δυσκολίες που συνάντησα, χάρις την υποστήριξη των οποίων έχω καταφέρει όλα αυτά μέχρι σήμερα, αφού με την συμπαράστασή τους βρίσκω τη δύναμη και συνεχίζω σε αυτό το δύσκολο μονοπάτι που λέγεται ζωή.

*Η εργασία αυτή αφιερώνεται στην μητέρα μου και τον πατέρα μου, τους δύο ανθρώπους που πάντα ήταν δίπλα μου να με καθοδηγήσουν και να στηρίζουν τις επιλογές μου...*

## Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ .....	9
1.1 Ο άνθρακας και οι ιδιότητές του .....	9
1.2 Μορφές του Άνθρακα .....	10
1.2.1 Το διαμάντι.....	10
1.2.2 Ο Γραφίτης .....	11
1.2.3 Τα φουλερένια (Foullerenes) .....	11
1.2.4 Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes) .....	12
1.2.5 Nanobuds άνθρακα .....	13
1.3 Γραφένιο.....	13
1.3.1 Δομή του γραφενίου .....	15
1.3.2 Ιδιότητες του γραφενίου .....	17
1.3.2.1 Χημικές .....	17
1.3.2.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες .....	18
1.3.2.3 Οπτικές Ιδιότητες .....	24
1.3.2.4 Θερμικές Ιδιότητες .....	25
1.3.2.5 Μηχανικές Ιδιότητες .....	25
1.3.3 Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου .....	26
1.3.4 Εφαρμογές του Γραφενίου.....	32
1.4 Οξειδίο του γραφενίου(GO).....	34
1.4.1 Από οξειδίο του γραφίτη σε GO.....	38
1.5 Ανηγμένο οξειδίο γραφενίου (RGO) .....	39
1.6 Κβαντικές τελείες γραφενίου .....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ.....	42
2.1 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	42
2.2 Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών.....	43
2.2.1 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών .....	46
2.2.2 Ενίσχυση απόδοσης φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου με μεταλλικά νανοσωματίδια .....	47
2.2.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	47
2.3 Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες .....	49
2.4 Εφαρμογή γραφενίου σε φωτοβολταϊκά.....	51
2.4.1 Ηλεκτρόδια γραφενίου .....	52
2.4.2 Το γραφένιο ως αντιανακλαστικό επίστρωμα.....	54
2.4.3 Φωτοβολταϊκά ετεροεπαφής Γραφένιο-Πυρίτιο (G-Si).....	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ .....	59
3.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD).....	59
3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy) .....	60
3.3 Φασματοσκοπία Raman.....	61
3.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) .....	62
3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	62
3.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM).....	64
3.7 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (LSV) και Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS).....	64
3.8 Ηλεκτρικές μετρήσεις – χαρακτηριστικά διαγράμματα J – V (Current density–voltage J–V) με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV).....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	68
4.1 Παραγωγή Οξειδίου του Γραφενίου .....	68
4.2 Παραγωγή Νανοϋβριδικών υλικών.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	71
5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman .....	71
5.2 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) .....	74
5.3 Αποτελέσματα Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA) .....	76
5.4 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	79
5.5 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) – Εκπομπής Πεδίου (FESEM).....	81
5.6 Αποτελέσματα Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης (LSV) και Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS) .....	93
5.7 Αποτελέσματα Ηλεκτρικών Μετρήσεων με χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV).....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	101
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	104

# Περίληψη

---

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου (GO) με μέταλλα, συγκεκριμένα με χαλκό (Cu) και κοβάλτιο (Co) που προστέθηκαν υπό την μορφή των αλάτων  $\text{CuCl}_2$  και  $\text{CoCl}_2$  αντίστοιχα, καθώς και η χρήση τους για την κατασκευή ηλεκτροδίων καθόδου σε φωτοβολταϊκά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες.

Το γραφένιο είναι ένα μονοστρωματικό υλικό όπου τα άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με  $sp^2$  υβριδισμούς και η διάταξή τους είναι ένα δισδιάστατο εξαγωνικό κυψελοειδές πλέγμα. Τεράστιο είναι το ενδιαφέρον που έχει προσελκύσει, εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει, χαρακτηριστικά που αποδίδονται στη δισδιάστατη δομή του και το καθιστούν ιδανικό υλικό για πλήθος εφαρμογών σε πεδία όπως η βιοϊατρική, η οπτοηλεκτρονική και η κατάλυση. Παρόμοια δομή με αυτή του γραφενίου έχει και το οξείδιο του γραφενίου, με τη διαφορά ότι στην επιφάνειά του υπάρχει πλήθος υδροφιλικών λειτουργικών ομάδων, όπως εποξυ-, υδροξυλ- και καρβοξυλ- ομάδες, οι οποίες του προδίδουν πολύ καλή διασπορά στο νερό. Παρόλα αυτά, στο GO προσδίδονται, μέσω της αναγωγής του, παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του γραφενίου. Για τον λόγο αυτό και το GO αποτελεί την πρώτη επιλογή ως υλικό για την παρασκευή νανοϋβριδικών που βασίζονται στο γραφένιο. Τέλος, εξίσου καλά χαρακτηριστικά διαθέτει και το rGO, γεγονός που το καθιστά πολλά υποσχόμενο υλικό για ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος ή ένα ημιμέταλλο. Παρουσιάζει πολύ υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, η οποία το καθιστά εξαιρετικά αγώγιμο. Ακόμα, διαθέτει άμεσο ενεργειακό διάκενο, γι' αυτό μπορεί να απορροφήσει περισσότερα φωτόνια σε μία πολύ λεπτότερη περιοχή σε σύγκριση με το έμμεσο διάκενο ζώνης ημιαγωγών. Χάρη στις εξαιρετικές οπτικές του ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαφανές ηλεκτρόδιο και σε διασυνδέσεις δύο επιμέρους κελιών σε παράλληλα φωτοβολταϊκά και τόσο αυτό όσο και τα παράγωγά του έχουν συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον στον τομέα των ηλιακών κυψελίδων.

Το γραφένιο, ως αντανakλαστικό επίστρωμα είναι πολύ σημαντικό σε σχεδιασμούς ηλιακών κελιών, καθώς αυτά τα επιστρώματα εμποδίζουν το εισερχόμενο φως από το να αντανakλάται πίσω στην ατμόσφαιρα. Η χρήση στρωμάτων γραφενίου ως αντανakλαστική επίστρωση παράγει συγκρίσιμη τιμή ανάκλασης με εκείνη των συμβατικών αντανakλαστικών επιστρώσεων που χρησιμοποιούνται σε

φωτοβολταϊκά. Ο μονοστρωματικός χαρακτήρας του γραφενίου το κάνει ένα ιδανικό επιφανειακό στρώμα για επίπεδη, ανάγλυφη ή κυματοειδή επιφάνεια.

Το πρώτο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελείται από το θεωρητικό μέρος και αφορά στη βιβλιογραφική προσέγγιση του θέματος. Στο δεύτερο μέρος περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική έρευνα που πραγματοποιήθηκε για την παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu, όπου αναφέρονται οι πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του GO, με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, κάνοντας χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων και, στη συνέχεια, ο σχηματισμός των σωματιδίων Co και Cu πάνω στα νανόφυλλα του GO. Η παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε με τη διαλυτοθερμική μέθοδο, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο ατσάλι και πραγματοποιήθηκε θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία για πολλές ώρες. Τα νανοϋβριδικά αυτά υλικά ενσωματώθηκαν επιτυχώς ως ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλιακά κελιά ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες όπου παρουσίασαν μέγιστη απόδοση 8.73%.

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ενόργανες χημικές μέθοδοι ανάλυσης, όπως Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Φασματοσκοπία Raman, Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Εκπομπής Πεδίου (SEM-FESEM), Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (LSV), Ηλεκτρικές Μετρήσεις με χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V και Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS). Με τις παραπάνω μετρήσεις πιστοποιήθηκε ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων Co και Cu στα νανόφυλλα GO και λήφθηκαν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή και το μέγεθος των σωματιδίων, τη δομή, τη σύσταση, τη μορφολογία και τη θερμική σταθερότητα των νανοϋβριδικών τελικών προϊόντων.

# Abstract

---

The objective of this thesis is the synthesis and characterization of nanohybrid materials consisting of graphene oxide (GO) and metal particles, specifically of copper (Cu) and cobalt (Co) which were added as the  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$  salts, respectively, in addition to their use for the fabrication of electrodes as cathodes in quantum dot solar sensitized cells.

Graphene is a single-layered material in which the atoms of carbon are connected with  $\text{sp}^2$  hybridisms and their arrangement is a two-dimensional 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 biomedicine, optoelectronics and catalysis. 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 grapheme-based on nanohybrid materials. Finally, rGO due to its high conductivity, great flexibility and good optical transparency is a potential material for electric and optoelectronic applications.

Graphene is semiconductor of zero gap or a semi-metal. It displays very high electrons' mobility, which makes it exceptionally conductive. Furthermore, it possesses direct energy interstice, so it is able to absorb more photons on a much finer area in comparison to the indirect zone interstice of the semiconductors. Thanks to its exceptional optical attributes, it can be used as transparent electrode in interconnections of two individual cells in parallel solar panels and both the graphene and its spinoffs have concentrated the scientific interest in the field of solar cells.

Graphene as anti-reflective sheet is very important in the design of solar panels, since these sheets prevent the incoming light from reflecting back to the atmosphere. The use of graphene layers as anti-reflective sheets produces a reflecting value which can be compared to that of the conventional anti-reflective sheets which are used in solar panels. The one-layered characteristic of graphene makes it one ideal superficial sheet for a flat, embossed or undulant surface.

The first part of the present thesis consists of 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 nanohybrid materials GO/Co,

GO/Cu and GO/Co-Cu and also includes the experimental results as well as the conclusions withdrawn from this search.

At first GO was produced, with the modified Hummers method, by oxidation of graphite using strong oxidizing reagents and, then, the Co and Cu particles were formed onto the GO nanosheets. The nanohybrid materials were synthesized using the solvothermal method, in which we used a stainless steel autoclave for the synthesis under high temperatures for many hours. These nanohybrid materials were successfully assimilated as cathodes in quantum dot solar sensitized cells that displayed a maximum efficiency of 8.73%.

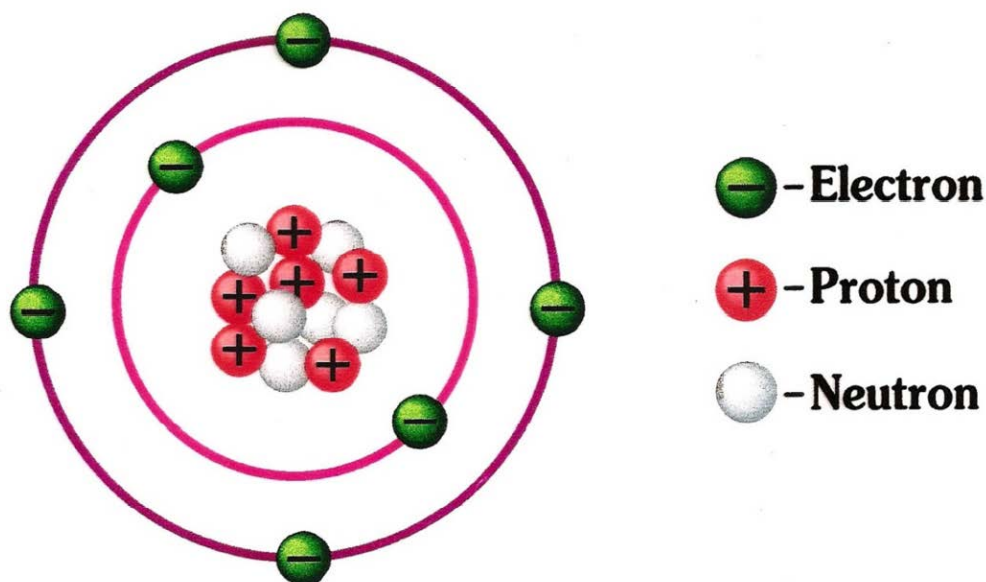
The samples' characterization occurred by various instrumental chemical methods of analysis, such as X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TGA), Field Emission Scanning Electron Microscopy –(SEM-FESEM), Linear Scanning Voltammetry (LSV), Electrical Measurements with characteristics diagrams J-V and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The successful formation of Co and Cu particles onto GO nanosheets was verified by the above methods of analysis and significant data about distribution and size of particles, chemical structure, morphology and thermal stability of the final material were collected.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

### 1.1 Ο άνθρακας και οι ιδιότητές του

Ο άνθρακας είναι το 15ο σε αφθονία χημικό στοιχείο (κατά μάζα) στο φλοιό της Γης και το 4ο (κατά μάζα) στο σύμπαν, μετά από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Είναι παρόν σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ενώ, στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το δεύτερο (κατά μάζα), μετά το οξυγόνο, πιο άφθονο χημικό στοιχείο με περιεκτικότητα περίπου 18,5%. Αυτή η (σχετικά υψηλή) αφθονία του άνθρακα, σε συνδυασμό με τη μοναδική του ικανότητα να σχηματίζει τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων, που επιπλέον συχνά μπορούν και να πολυμερίζονται, σε σχετικά συνηθισμένες, για την επιφάνεια της Γης μας, συνθήκες, έκαναν αυτό το χημικό στοιχείο τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής [1].



Εικόνα 1. Ηλεκτρονιακή Δομή ατόμου Άνθρακα

Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$  ατομικά τροχιακά. Το  $1s^2$  τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα

ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Τα 4 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα  $2s^2$ ,  $2p^2$  ατομικά τροχιακά είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  και  $2p_z$  τροχιακά και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του υψηλότερου  $2p$  ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου  $2s$  ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των  $2s$  και  $2p$  ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Η «μίξη» αυτή των ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που παρατηρούνται συχνά σε ένα άτομο άνθρακα [2].

## 1.2 Μορφές του Άνθρακα

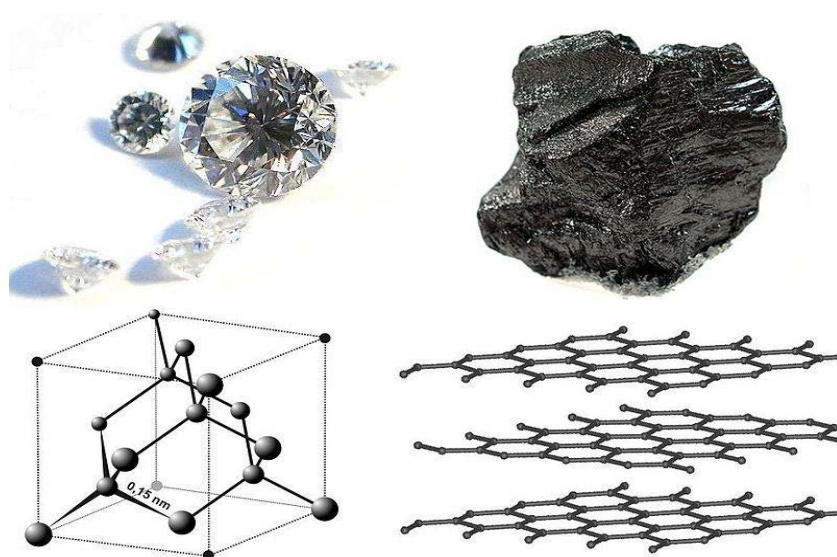
Ο άνθρακας μπορεί να υπάρξει σε διάφορες μορφές, φυσικές και μη, οι οποίες ονομάζονται αλλοτροπικές. Το πλήθος των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα οφείλεται στο σθένος του και συναντάται ως άμορφος άνθρακας, ως γραφίτης και ως διαμάντι, όσον αφορά τις φυσικές του μορφές. Οι κυριότερες συνθετικές μορφές που μπορεί να δημιουργήσει είναι τα φουλερένια (foullerenes), οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes), τα nanobuds άνθρακα και το γραφένιο.

### 1.2.1 Το διαμάντι

Το διαμάντι, σε αντίθεση με τον άμορφο άνθρακα, ανήκει στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που έχουν κρυσταλλική δομή, στην οποία το κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται μέσω ομοιοπολικών δεσμών με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι ένα τετράεδρο. Το διαμάντι αποτελεί το πιο σκληρό ορυκτό που βρίσκεται στη φύση, ιδιότητα η οποία το κάνει ιδανικό για βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η χρήση του για κοπή άλλων υλικών. Το διαμάντι δημιουργείται σε μεγάλα βάθη μέσα στη γη και κάτω από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, και εμφανίζει μια αξιοσημείωτη θερμοαγωγιμότητα. Επιπρόσθετα υπάρχουν και τα συνθετικά διαμάντια τα οποία και αυτά βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ημιαγωγοί σε μικροτσιπ [3].

### 1.2.2 Ο Γραφίτης

Ο γραφίτης πήρε το όνομα του το 1789 από το αρχαίο Ελληνικό ρήμα «γράφω», λόγω της χρήσης του στα μολύβια. Σε αντίθεση με το διαμάντι ο γραφίτης είναι ηλεκτρικός αγωγός. Κάθε άτομο άνθρακα στον κρύσταλλο του γραφίτη δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς με τρία γειτονικά άτομα άνθρακα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (τα ηλεκτρόνια αυτά είναι εντοπισμένα στο χώρο μεταξύ των ατόμων). Το τέταρτο ηλεκτρόνιο του κάθε ατόμου, που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ενός π-δεσμού, είναι απεντοπισμένο και μπορεί να κινείται ελεύθερα κατά μήκος του επιπέδου. Ακριβώς σε αυτά τα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια οφείλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο γραφίτης άγει ηλεκτρισμό σε αποκλειστικά παράλληλη προς τα επίπεδα των ατόμων κατεύθυνση [3].

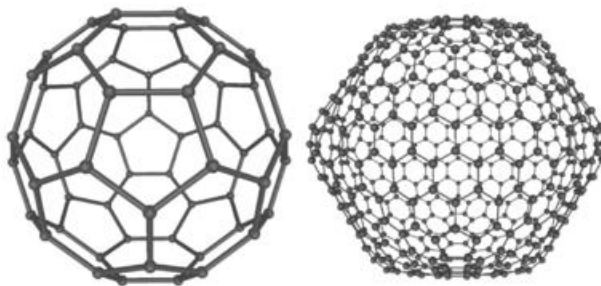


Εικόνα 2. Το διαμάντι (αριστερά) και ο γραφίτης (δεξιά). Στο κάτω μέρος της εικόνας βρίσκονται οι αντίστοιχες κρυσταλλικές δομές.

### 1.2.3 Τα φουλερένια (Foullerenes)

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 και η ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1995. Είναι μόρια διαφόρων μεγεθών, τα οποία αποτελούνται

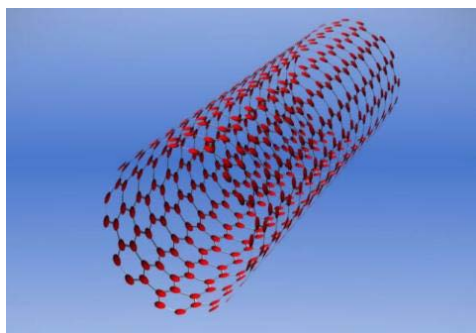
αποκλειστικά από άνθρακα και το σχήμα τους μπορεί να είναι κυκλικό ή ελλειψοειδές.



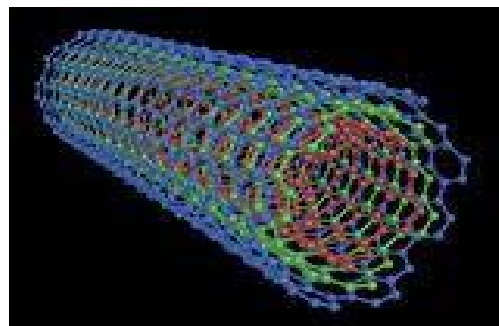
Εικόνα 3. Φουλερένια. Στα αριστερά είναι το μόριο C60 ενώ στα δεξιά είναι το μόριο C540.

#### 1.2.4 Νανωσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes)

Οι νανωσωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μόρια αποτελούμενα από άτομα άνθρακα τα οποία εμφανίζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας. Η διάμετρος ενός νανωσωλήνα άνθρακα ανέρχεται σε μερικά nm, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μερικά cm. Τα άκρα του νανωσωλήνα μπορεί να είναι είτε και τα δύο ανοιχτά ή το ένα ανοιχτό και το άλλο κλειστό ή και τα δύο κλειστά. Εκτός από τους νανωσωλήνες άνθρακα, έχουν συντεθεί και ανόργανοι νανωσωλήνες (π.χ. οι WS<sub>2</sub>). Οι νανωσωλήνες κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες: Στους νανωσωλήνες μονού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes SWNT) και στους νανωσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes MWNT), οι οποίοι αποτελούνται από ομόκεντρος κυλίνδρους όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.



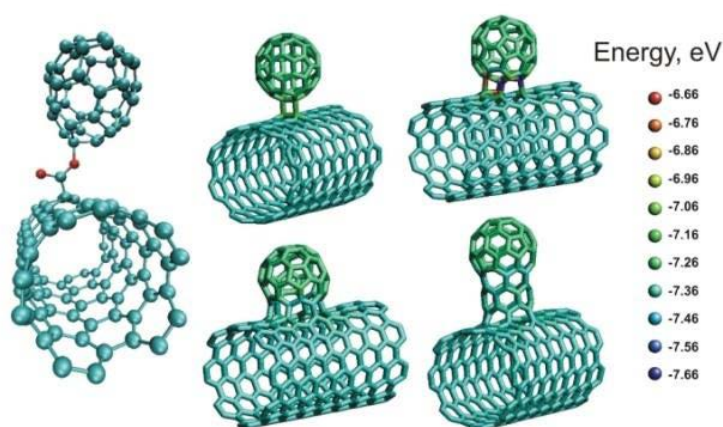
Εικόνα 4. SWNT



Εικόνα 5. MWNT

### 1.2.5 Nanobuds άνθρακα

Τα nanobuds άνθρακα ανακαλύφθηκαν πρόσφατα και αποτελούν υβριδικά υλικά άνθρακα, αφού αποτελούνται από ένα νανοσωλήνα άνθρακα και ένα φουλερένιο, τα οποία είναι συνδεδεμένα με έναν ή περισσότερους ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Τα nanobuds άνθρακα εμφανίζουν τις ιδιότητες των νανοσωλήνων και των φουλερενίων ταυτόχρονα.



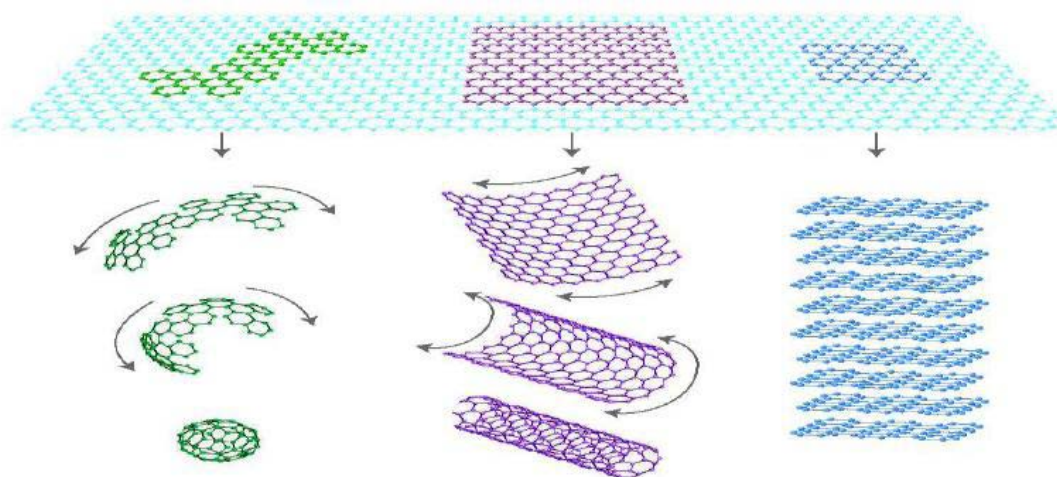
Εικόνα 6. Διάφορα σταθερά nanobuds άνθρακα.

### 1.3 Γραφένιο

Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987 [4], προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη ως ένα από τα συστατικά των ενώσεων παρεμβολής γραφίτη (GICs - Graphite intercalation compounds), τα οποία είναι σύνθετα υλικά με τύπο  $CX_m$  όπου το  $X^{n+}$  ή  $X^{n-}$  ιόν εισάγεται (παρεμβάλλεται) μεταξύ των αντίθετα φορισμένων στρωμάτων άνθρακα. Τυπικά το  $m$  είναι πολύ μικρότερο από 1. Αυτά τα υλικά είναι βαθιά χρωματισμένα στερεά που εμφανίζουν μια σειρά από ηλεκτρικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες για πιθανές εφαρμογές. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε επίσης στις πρώτες περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα [5], καθώς και για την αύξηση κρυσταλλικότητας του γραφενίου [6] και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες [7].

Το γραφένιο, το οποίο αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, είναι ένας δισδιάστατος κρύσταλλος αποτελούμενος αποκλειστικά από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους. Μέχρι το 2004, εθεωρείτο ότι οι αυστηρώς

δισδιάστατοι κρύσταλλοι δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι στη φύση γιατί είναι θερμοδυναμικά ασταθείς. Αυτό υποστηρίχθηκε από το γεγονός ότι σε μικρών διαστάσεων κρυσταλλικό πλέγμα, οι θερμικές διακυμάνσεις μπορούν να οδηγήσουν σε τέτοιες μετατοπίσεις των ατόμων του πλέγματος, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με τις ενδοατομικές αποστάσεις [8].



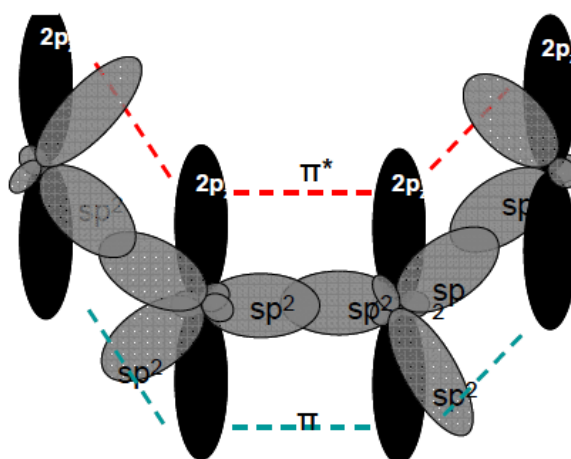
Εικόνα 7. Το γραφένιο αριστερά τυλίγεται δημιουργώντας φουλερένιο (0D), στο κέντρο διπλώνεται δημιουργώντας νανοσωλήνα άνθρακα (1D) και δεξιά στοιβάζεται δημιουργώντας γραφίτη (3D).

Το 2004, στο πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ, οι Andre Geim και Kostya Novoselov, κατάφεραν να απομονώσουν μονατομικού πάχους δισδιάστατο κρυσταλλίτη, ο οποίος φέρει το όνομα γραφένιο. Η ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010. Στον δισδιάστατο αυτό κρύσταλλο, οι ισχυροί ενδοατομικοί δεσμοί δεν επιτρέπουν στις θερμικές διακυμάνσεις να οδηγήσουν σε σχετικά μεγάλες μετατοπίσεις των ατόμων στο πλέγμα, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες [9]. Το γραφένιο αποτελεί το γεννήτορα δομών μηδενικών διαστάσεων (φουλερένια), μονοδιάστατων δομών (νανοσωλήνες άνθρακα) και τρισδιάστατων δομών (γραφίτης) [10].

Το γραφένιο διακρίνεται σε τρεις τύπους, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του ηλεκτρονικού φάσματος που εμφανίζει: Στο μονοστρωματικό γραφένιο πάχους ενός ατόμου άνθρακα, στο διστρωματικό γραφένιο πάχους δύο ατόμων άνθρακα και στο πολυστρωματικό γραφένιο πάχους από τρία έως δέκα άτομα άνθρακα. Για πάχη μεγαλύτερα από 10 άτομα άνθρακα θεωρείται ότι έχουμε τρισδιάστατη δομή γραφίτη [11].

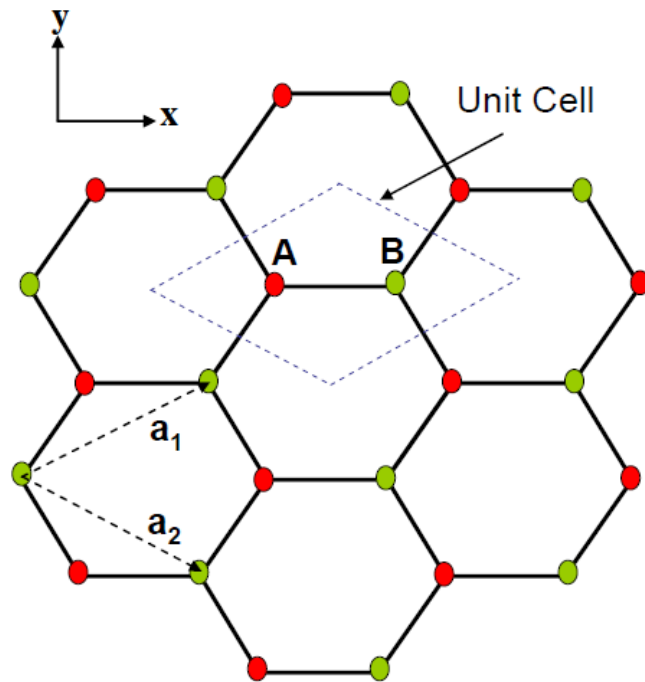
### 1.3.1 Δομή του γραφενίου

Ο δισδιάστατος κρύσταλλος του γραφενίου, όπως προαναφέρθηκε, αποτελείται από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους, τα οποία είναι τοποθετημένα πάνω στις κορυφές κανονικών εξαγώνων, δημιουργώντας κυψελοειδή δομή. Το κάθε άτομο άνθρακα δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς υβριδισμού  $sp^2$  με τα γειτονικά άτομα άνθρακα του ίδιου επιπέδου, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.



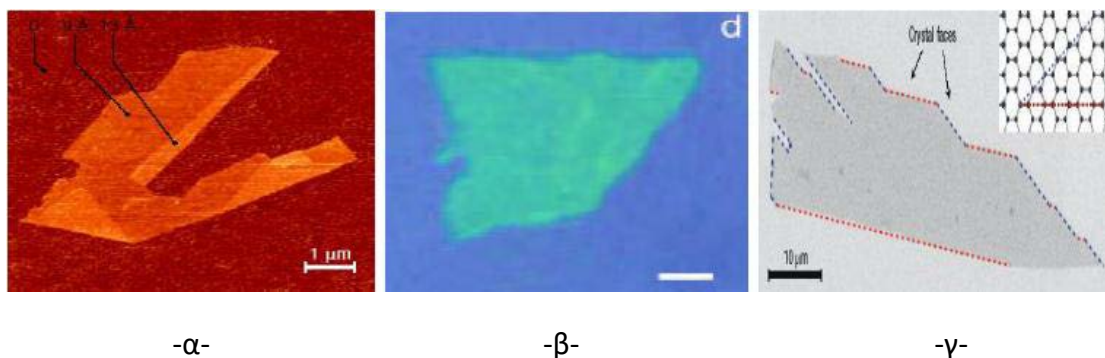
Εικόνα 8. Οι  $sp^2$  δεσμοί (γκρι απόχρωση) που δημιουργούν τα γειτονικά άτομα άνθρακα στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου και τα τροχιακά  $2p_z$  στα οποία κινείται το τέταρτο ηλεκτρόνιο κάθε ατόμου άνθρακα [12].

Το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου προκύπτει από τη σύνθεση δύο υποπλεγμάτων A και B, όπως φαίνονται στην εικόνα 9. Για το λόγο αυτό εισάγεται ένας κβαντικός τελεστής, ο οποίος περιγράφει τις δύο καταστάσεις A και B του υποπλέγματος, και είναι αντίστοιχος με το πυρηνικό ισοσπίν που περιγράφει τις δύο καταστάσεις των νουκλεονίων. Ο τελεστής αυτός ονομάζεται ψευδοσπίν και η κατάσταση up αντιστοιχεί στο υπόπλεγμα A, ενώ η κατάσταση down αντιστοιχεί στο υπόπλεγμα B. Δύο οποιαδήποτε γειτονικά άτομα άνθρακα (ένα από κάθε υπόπλεγμα), αποτελούν την μονάδα εξαγωνικού κελιού και απέχουν 0,142 nm μεταξύ τους. Το εμβαδόν κάθε κυψελίδας φθάνει τα 0,052 nm<sup>2</sup>. Στο διστρωματικό και πολυστρωματικό γραφένιο τα επίπεδα απέχουν μεταξύ τους 0,335 nm.



Εικόνα 9. Τα υποπλέγματα A και B του κρυσταλλικού πλέγματος του γραφενίου και η μονάδα εξαγωνικού κελιού [12].

Η ατομική δομή του απομονωμένου μονοστρωματικού γραφενίου παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα, με τη χρήση τριών διαφορετικών μεθόδων: Της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM), της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης (Transmission Electron Microscopy-TEM) και της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) [13].



-α-

-β-

-γ-

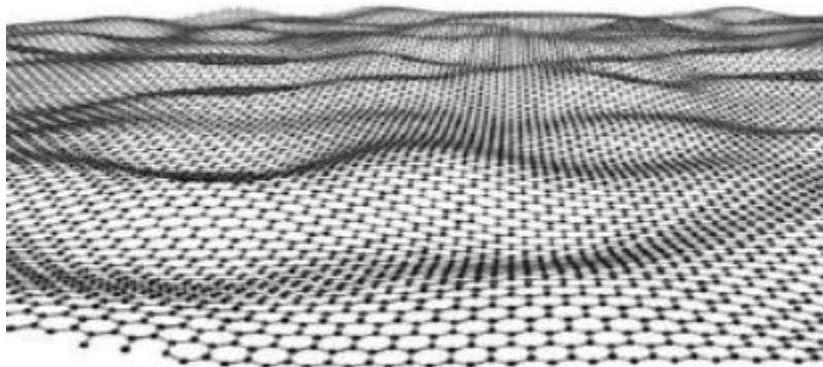
Εικόνα 10. α) AFM, β) TEM, γ) SEM [10].

Στην επιφάνεια του μονοστρωματικού γραφενίου, εμφανίζονται κυματισμοί πλάτους περίπου 1 nm. Αυτοί οι κυματισμοί μπορεί να είναι εγγενείς, λόγω της



αστάθειας των διαστάσεων κρυστάλλων ή μπορεί να είναι εξωγενείς, προερχόμενοι από το θόρυβο, ο οποίος εμφανίζεται σε όλες τις εικόνες TEM του γραφενίου.

Το γραφένιο μπορεί να επισκευάσει τυχόν ατέλειες (τρύπες) στον κρύσταλλό του, όταν εκτίθεται σε μόρια που περιέχουν άτομα άνθρακα, όπως οι υδρογονάνθρακες. Επίσης όταν βομβαρδίζεται με άτομα άνθρακα, τα σημεία του κρυστάλλου όπου υπάρχει έλλειψη άνθρακα, συμπληρώνονται από άτομα άνθρακα τα οποία ευθυγραμμίζονται σε κανονικά εξάγωνα.



Εικόνα 11. Κυματισμοί στην επιφάνεια του μονοστρωματικού γραφενίου.

## 1.3.2 Ιδιότητες του γραφενίου

### 1.3.2.1 Χημικές

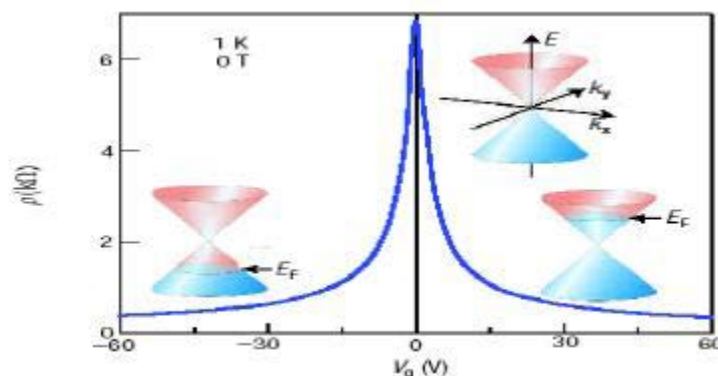
Όπως η επιφάνεια του γραφίτη, έτσι και του γραφενίου μπορεί να προσροφήσει και να εκροφήσει διάφορα άτομα, μόρια και ιόντα (παραδείγματος χάριν,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{K}$  και  $\text{OH}$ ). Οι αδύναμα συνημμένες προσροφημένες ουσίες ενεργούν συχνά ως δότες ή αποδέκτες και οδηγούν σε αλλαγές στη συγκέντρωση μεταφορέων, διατηρώντας έτσι το γραφένιο ιδιαίτερα αγώγιμο. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές αισθητήρων για χημικές ουσίες. Επίσης, η άκρη του γραφενίου αποδεδειγμένα αντιδρά πιο εύκολα από την επιφάνεια. Εκτός και αν εκτεθεί σε σκληρές συνθήκες αντίδρασης, το γραφένιο είναι ένα αρκετά αδρανές υλικό, και δεν αντιδρά εύκολα παρά το ότι κάθε άτομο του εκτίθεται και είναι τρωτό στις συνθήκες που το περιβάλλουν.

Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μορφές άνθρακα, το γραφένιο συμμετέχει πιο εύκολα σε χημικές αντιδράσεις ως αποτέλεσμα της πλευρικής διαθεσιμότητας των ατόμων

άνθρακα. Τροποποιείται συνήθως με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου και αζώτου και αναλύεται από την υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy- IR) και τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS). Το 2013, οι φυσικοί του Πανεπιστήμιο του Stanford ανέφεραν ότι τα φύλλα γραφενίου που έχουν πάχος ενός ατόμου είναι εκατό φορές πιο δραστικά χημικώς από τα παχύτερα φύλλα.

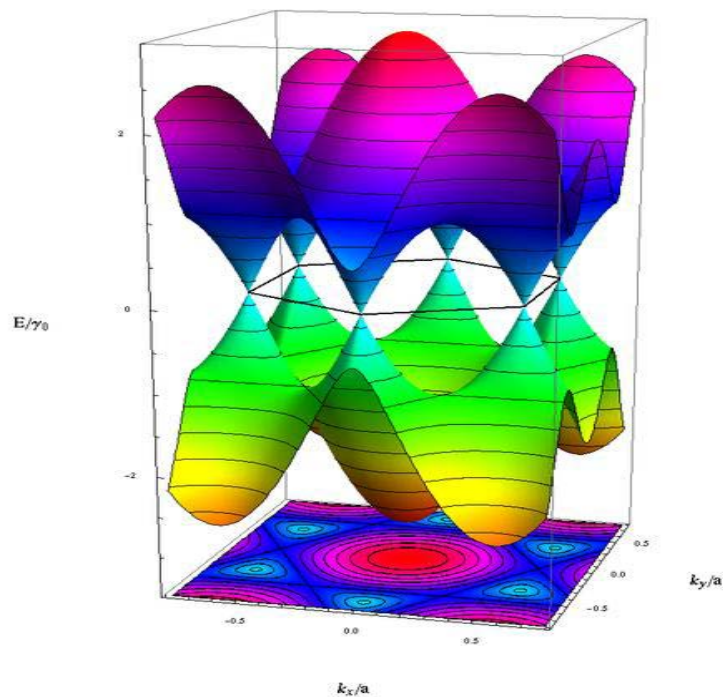
### 1.3.2.2 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Το γραφένιο, λόγω της φύσης του, παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Είναι ένα ημι-μέταλλο ή ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Η ποιότητα του γραφενίου έγκειται στο γεγονός ότι παρουσιάζει ένα αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, σύμφωνα με το οποίο οι φορείς αγωγιμότητας μπορεί να είναι είτε τα ηλεκτρόνια είτε οι οπές, ακόμη και σε συγκεντρώσεις φορέων της τάξης των  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Στο γραφένιο οι κινητικότητες των ηλεκτρονίων και των οπών είναι περίπου ίσες και εμφανίζουν υψηλές τιμές ξεπερνώντας τις  $15.000 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{sec})$ , ακόμη και σε συνθήκες περιβάλλοντος [14]. Οι κινητικότητες εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία  $T$ , ενώ περιορίζονται από την ύπαρξη προσμίξεων και ατελειών στον κρύσταλλο του γραφενίου, λόγω της σκέδασης των ηλεκτρονίων πάνω σε αυτές. Η ελαχιστοποίηση των δύο παραπάνω παραγόντων, μπορεί να οδηγήσει σε κινητικότητες φορέων μεγαλύτερες από  $100.000 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{sec})$ . Επίσης όταν το γραφένιο τοποθετηθεί πάνω σε υπόστρωμα  $\text{SiO}_2$ , η σκέδαση των ηλεκτρονίων από τα οπτικά φωνόνια του υποστρώματος, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της κινητικότητας στις  $40.000 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{sec})$  [15]. Στο γραφένιο οι κινητικότητες είναι υψηλές, ακόμη και για συγκεντρώσεις φορέων αγωγιμότητας που ξεπερνούν τα  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , γεγονός το οποίο συνεπάγεται βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων.



Εικόνα 12. Αμφιπολικό ηλεκτρικό πεδίο και βαλλιστική μεταφορά φορέων αγωγιμότητας στο γραφένιο[10].

Από πολύ νωρίς, οι επιστήμονες είχαν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι για χαμηλές ενέργειες, η σχέση ορμής - ενέργειας είναι γραμμική, γεγονός το οποίο συνεπάγεται ότι τα ηλεκτρόνια και οι οπές συμπεριφέρονται ως άμαζα σωματίδια, κοντά στις έξι γωνίες της δισδιάστατης εξαγωνικής ζώνης Brillouin, όπου οι ενέργειες των φορέων αγωγιμότητας είναι χαμηλές. Η αλληλεπίδραση των φορέων αγωγιμότητας με το περιοδικό δυναμικό του κυψελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος, οδηγεί στην δημιουργία μη αλληλεπιδρώντων ψευδοσωματιδίων τα οποία συμπεριφέρονται ως σχετικιστικά και περιγράφονται από την εξίσωση Dirac για σωματίδια με spin  $\frac{1}{2}$ . Αυτοί οι φορείς αγωγιμότητας ονομάζονται άμαζα φερμιόνια Dirac. Η συμπεριφορά αυτή εμφανίζεται μόνο στο μονοστρωματικό γραφένιο, ενώ απουσιάζει στο διστρωματικό και πολυστρωματικό γραφένιο. Τα φερμιόνια Dirac, μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια που απώλεσαν τη μάζα τους  $m$ , ή ως νετρίνα τα οποία απέκτησαν το φορτίο του ηλεκτρονίου [10].



Εικόνα 13. Οι ζώνες σθένους (πράσινο χρώμα) και αγωγιμότητας (μωβ χρώμα) και τα σημεία Dirac που αντιστοιχούν στις έξι γωνίες της ζώνης Brillouin στο γραφένιο. Όπως παρατηρείται οι ενεργειακές ζώνες είναι συνημιτονοειδής και εφάπτονται στα σημεία Dirac δημιουργώντας κωνικές τομές του ενεργειακού φάσματος για  $|E| < 1\text{eV}$  [10].

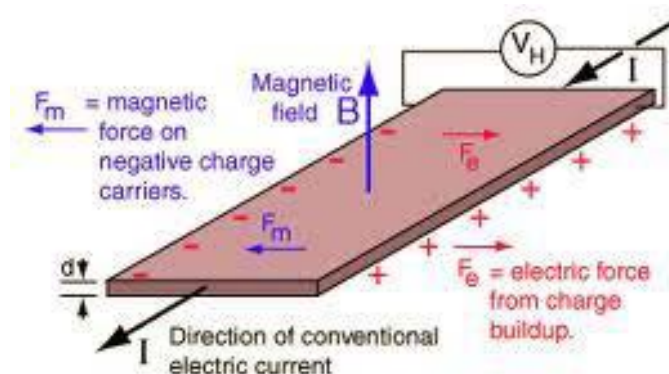
Αντίστοιχα, οι έξι γωνίες της ζώνης Brillouin ονομάζονται σημεία Dirac, στα οποία επιλέγεται να αντιστοιχεί η μηδενική ενέργεια. Η εξίσωση που περιγράφει την γραμμική εξάρτηση της ενέργειας των φορέων αγωγιμότητας από την ορμή, δίνεται από τη σχέση (1):

$$E_k = \hbar v_f \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (1)$$

Όπου  $v_f = 10^6$  m/sec είναι η ταχύτητα Fermi και  $k_x, k_y$  είναι οι συνιστώσες του κυματανύσματος  $k$ , το οποίο έχει ως αφετηρία τα σημεία Dirac [16].

### Κβαντικό φαινόμενο Hall (Quantum Hall Effect - QHE)

Στο κλασσικό φαινόμενο Hall, όπου ένας ηλεκτρικός αγωγός διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα και βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $B$ , ασκούνται δυνάμεις Lorentz στους φορείς φορτίου με αποτέλεσμα αυτοί να κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις, ανάλογα με το φορτίο τους, και να δημιουργούν μια τάση και κατά συνέπεια ένα ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στο ρεύμα και στο μαγνητικό πεδίο, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 14. Το κλασσικό φαινόμενο Hall [13].

Στο γραφένιο δεν παρατηρείται το κλασσικό φαινόμενο Hall, αλλά το κβαντικό ανάλογό του, το οποίο παρατηρείται και σε θερμοκρασίες δωματίου, με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $B=29$  Tesla [17] και προβλέπει κβαντισμένη αγωγιμότητα  $\sigma$ , η οποία παίρνει τιμές πολλαπλάσιες της τιμής  $4 e^2 / h$ , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = 4\nu \frac{e^2}{h} \quad (2)$$

όπου  $\nu$  ο παράγοντας πλήρωσης (filling factor), ο οποίος παίρνει ημιακέραιες τιμές ( $1/2, 3/2, 5/2 \dots$ ) ή κλασματικές τιμές ( $1/3, 2/5, 3/7, 2/3 \dots$ ). Ανάλογα με την τιμή που θα πάρει ο παράγων πλήρωσης, ημιακέραια ή κλασματική, το κβαντικό φαινόμενο Hall χαρακτηρίζεται ως ακέραιο ή κλασματικό αντίστοιχα. Το κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall, σε αντίθεση με το ακέραιο, είναι πολύ πολύπλοκο και η ύπαρξή του οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου.

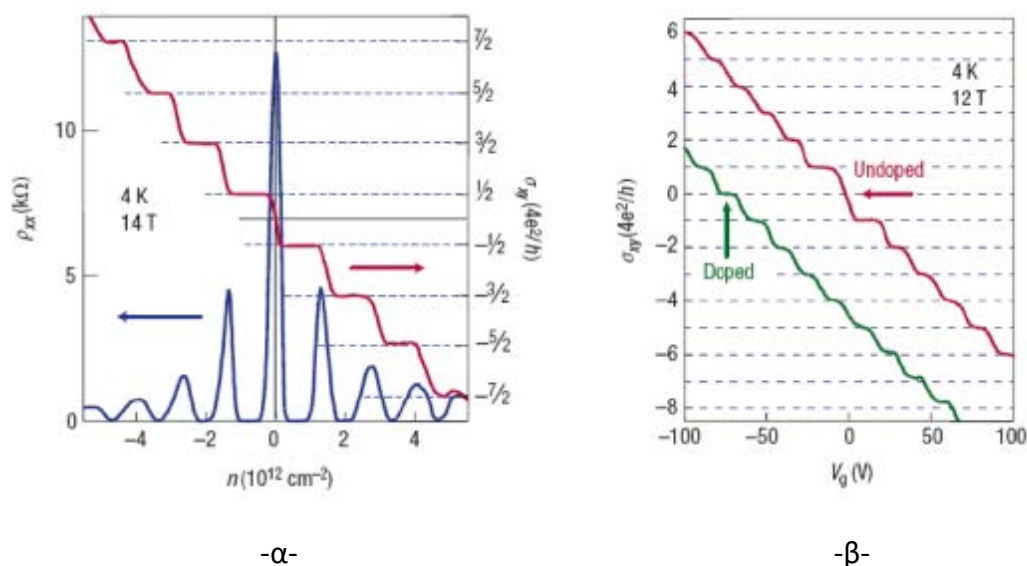
Στο μονοστρωματικό γραφένιο, παρατηρείται το κβαντικό φαινόμενο Hall, αλλά η σχέση που δίνει την αγωγιμότητα  $\sigma$  είναι μετατοπισμένη κατά  $1/2$ , σύμφωνα με την σχέση 3. Για το λόγο αυτό, ονομάζεται ημιακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είναι ένα νέο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall.

$$\sigma_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left( N + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

Όπου το + αναφέρεται σε ηλεκτρόνια και το - σε οπές και όπου  $N$  είναι ο δείκτης του επιπέδου Landau. Τα επίπεδα Landau είναι οι κβαντισμένες τροχιές των κυκλικά κινούμενων ηλεκτρονίων, όταν αυτά υπόκεινται σε μαγνητικό πεδίο  $B$ . Όταν το μαγνητικό πεδίο είναι πολύ ισχυρό, τα επίπεδα Landau εμφανίζουν υψηλό βαθμό εκφυλισμού, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ενός συστήματος, μπορούν να καταλαμβάνουν μόνο μερικά επίπεδα Landau. Η ενέργεια του κάθε επιπέδου Landau δίνεται από τη σχέση:

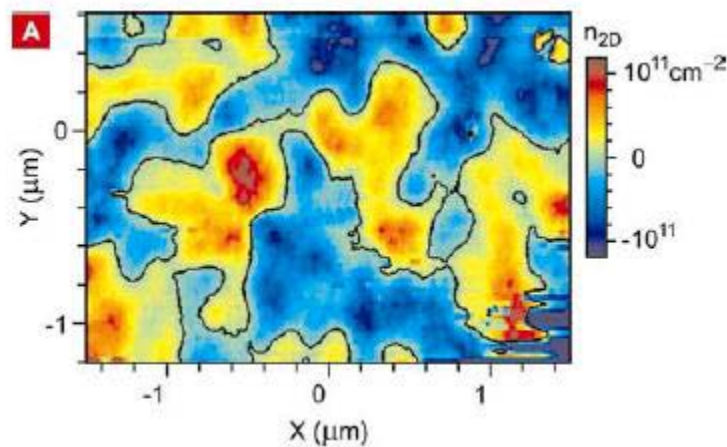
$$E_N = \pm v_F \sqrt{2ehBN} \quad (4)$$

Ο όρος  $+1/2$  στην αγωγιμότητα Hall, οφείλεται στην εμφάνιση μιας γεωμετρικής φάσης  $\pi$  κατά μήκος των κυκλικών τροχιών των ηλεκτρονίων, η οποία ονομάζεται φάση του Berry. Η φάση του Berry, η οποία αποκτάται κατά τη διάρκεια ενός κύκλου όταν το σύστημα υπόκειται σε κυκλικές αδιαβατικές διαδικασίες, οφείλεται στο γεγονός ότι οι φορείς αγωγιμότητας στο μονοστρωματικό γραφένιο συμπεριφέρονται ως άμαζα φερμιόνια Dirac.



Εικόνα 15. (α) Η αγωγιμότητα  $\sigma_{xy}$  (κόκκινη) και η ειδική αντίσταση  $\rho_{xx}$  (μπλε) συναρτήσεσι της συγκέντρωσης φορέων αγωγιμότητας στο μονοστρωματικό γραφένιο. (β) Το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall στο διστρωματικό γραφένιο [10].

Στα σημεία Dirac (σημεία ουδετερότητας), όπου η συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας τείνει στο μηδέν, το γραφένιο εμφανίζει μια ελάχιστη αγωγιμότητα της τάξης του  $4e^2/h$ . Για τα υπόλοιπα γνωστά υλικά μια τόσο μικρή αγωγιμότητα, σε συνδυασμό με συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, μπορεί να οδηγήσει στη μετατροπή ενός μετάλλου σε μονωτή. Στο γραφένιο όμως δεν παρατηρήθηκε καμία τέτοια συμπεριφορά ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του υγρού ηλίου. Κοντά στα σημεία Dirac, το γραφένιο συμπεριφέρεται σαν ένα δίκτυο με «λακκούβες» ηλεκτρονίων και οπών. Αυτή η μικροσκοπική ανομοιογένεια οφείλεται στον κυματισμό που εμφανίζεται στα φύλλα γραφενίου, καθώς επίσης και στην στρέβλωσή τους [10].



Εικόνα 16. Η χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων των φορέων αγωγιμότητας. Με το μπλε χρώμα απεικονίζονται οι «λακκούβες» οπών, ενώ με το κίτρινο χρώμα απεικονίζονται οι «λακκούβες» ηλεκτρονίων. Οι μικρές περιοχές με το μαύρο χρώμα είναι οι περιοχές με μηδενική συγκέντρωση φορέων.

Στο διστρωματικό γραφένιο παρατηρείται το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall και η αγωγιμότητα Hall δίνεται από τη σχέση 5 (Εικόνα 15 β):

$$\sigma_{xy} = N4 \frac{e^2}{h} \quad (5)$$

Όπως παρατηρείται για το επίπεδο Landau με  $N=0$ , η αγωγιμότητα Hall ισοδυναμεί με το μηδέν και άρα το γραφένιο συμπεριφέρεται σαν μέταλλο στο σημείο ουδετερότητας. Η ανωμαλία αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι οι φορείς αγωγιμότητας δεν συμπεριφέρονται ως άμαζα φερμιόνια Dirac στο διστρωματικό γραφένιο, αλλά ως φερμιόνια Dirac τα οποία φέρουν μάζα ίση με  $m=0.05 m_0$ . Οι ενέργειες των επιπέδων Landau δίνονται από την παρακάτω σχέση:

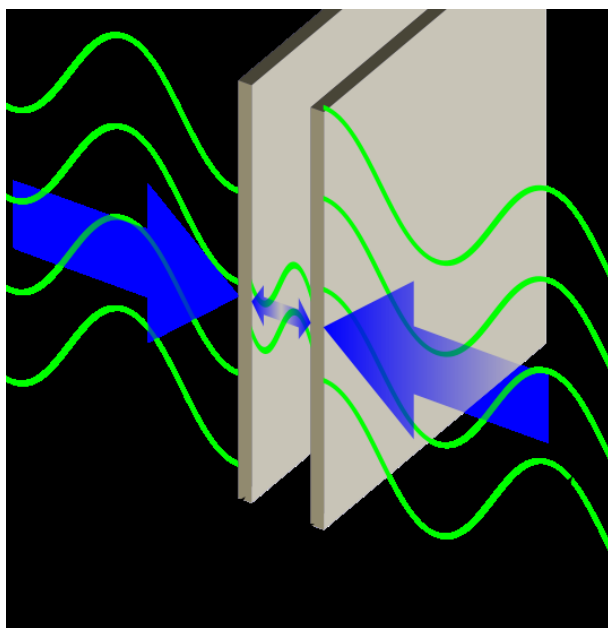
$$E_N = \pm \hbar \omega_c \sqrt{N(N-1)} \quad (6)$$

όπου  $\omega_c$  η κυκλική συχνότητα. Παρατηρείται ότι για  $N=0$  και  $N=1$  η μηδενική ενέργεια είναι διπλά εκφυλισμένη, γεγονός στο οποίο οφείλεται και το διπλό βήμα της αγωγιμότητας Hall στην εικόνα 15β (κόκκινη καμπύλη) [18]. Το διστρωματικό γραφένιο είναι το μόνο γνωστό υλικό του οποίου η δομή των ενεργειακών ζωνών μπορεί να αλλάξει σημαντικά λόγω του φαινομένου αμφιπολικού ηλεκτρικού πεδίου, οπότε με προσθήκη φορέων μέσω χημικού ντοπαρίσματος, μπορεί το ημιαγώγιμο χάσμα να ρυθμίζεται από 0 έως 0,1 eV.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι το γραφένιο δεν εμφανίζει κάποια σημαντική ή καθολική μαγνητοαντίσταση, ακόμη και υπό συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών (θερμοκρασία υγρού ηλίου) [19].

### Φαινόμενο Casimir

Το φαινόμενο Casimir παρατηρείται όταν αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ δύο μεταλλικών πλακών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε ένα κβαντισμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, και απέχουν μερικά μικρόμετρα μεταξύ τους. Όταν οι πλάκες δεν βρίσκονται μέσα σε εξωτερικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, τότε δεν υπάρχει πεδίο μεταξύ των πλακών, με αποτέλεσμα καμία δύναμη να μην αναπτύσσεται μεταξύ των πλακών. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο Casimir σχετίζεται με την ανάπτυξη δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως Van der Waals, μεταξύ των πολωμένων μορίων των δύο μεταλλικών πλακών.



Εικόνα 17. Το φαινόμενο Casimir.

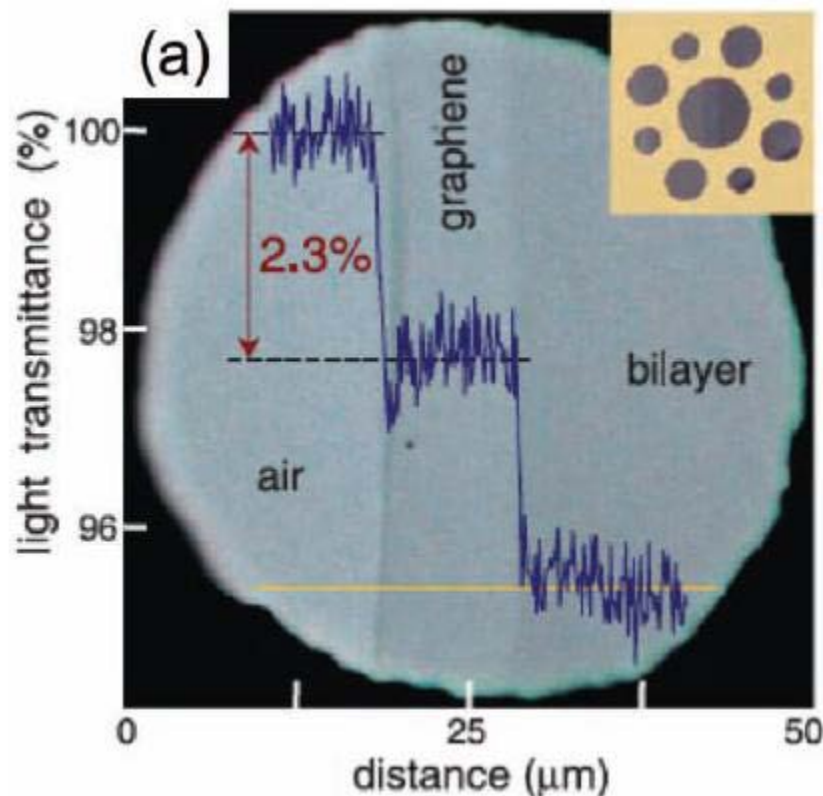
Η αλληλεπίδραση του γραφενίου με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο είναι ισχυρή με αποτέλεσμα το φαινόμενο Casimir στο γραφένιο να παρουσιάζει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον [20].

### 1.3.2.3 Οπτικές Ιδιότητες

Το γραφένιο εμφανίζει μοναδικές οπτικές ιδιότητες. Ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου εμφανίζει υψηλή αδιαφάνεια σε συνθήκες κενού, η οποία εκφράζεται μέσω της σχέσης (7):

$$\pi\alpha = 2,3\% \quad (7)$$

όπου  $\alpha$  η σταθερά λεπτής υφής, η οποία χαρακτηρίζει την ισχύ της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης, με  $\alpha=1/137$ . Δηλαδή σύμφωνα με την παραπάνω σχέση το μονοστρωματικό γραφένιο απορροφά το 2,3% του λευκού φωτός. Αυτό είναι μια συνέπεια της χαμηλοενεργειακής ηλεκτρονικής δομής των κωνικών ζωνών, οι οποίες εφάπτονται στα σημεία Dirac. Το γραφένιο επίσης παρουσιάζει ανακλαστικότητα μικρότερη του 0,1% [21].



Εικόνα 18. Το ποσοστό διέλευσης του λευκού φωτός συναρτήσει της απόστασης.



Μια άλλη οπτική ιδιότητα του γραφενίου είναι ο κορεσμός απορρόφησης. Το γραφένιο μπορεί να κορεστεί οπτικά πολύ εύκολα κάτω από ισχυρή ακτινοβολία, με ακτινοβολία μήκους κύματος λίγο πάνω από το ορατό και κοντά στο υπέρυθρο, λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος και της υψηλής αδιαφάνειας που εμφανίζει.

Τέλος, το γραφένιο κάτω από εντατική ακτινοβολία με δέσμη laser, μπορεί να προκαλέσει μια μη γραμμική μετατόπιση φάσης της ακτινοβολίας, εξαιτίας του μη γραμμικού φαινομένου Kerr που εμφανίζει. Η μη γραμμική σταθερά Kerr του γραφενίου είναι της τάξης των  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$ , η οποία είναι περίπου 9 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των διηλεκτρικών [22].

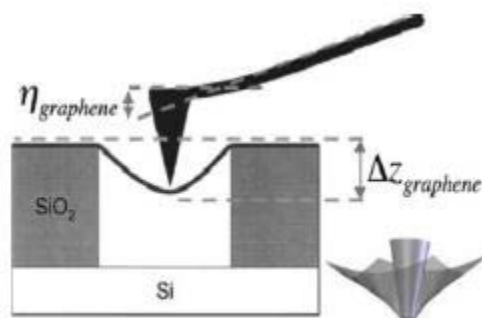
#### 1.3.2.4 Θερμικές Ιδιότητες

Η θερμική αγωγιμότητα που εμφανίζει το γραφένιο, κοντά σε θερμοκρασία δωματίου, κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $K=4840\pm 480 \text{ W}/(\text{mK})$  και  $K=5300\pm 480 \text{ W}/(\text{mK})$ . Αυτές οι τιμές είναι μεγαλύτερες από την θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα και του διαμαντιού. Η ισοτοπική σύνθεση του γραφενίου, δηλαδή η αναλογία  $C^{12}$  προς  $C^{13}$ , παίζει πολύ σημαντικό ρόλο αφού το γραφένιο που αποτελείται αποκλειστικά από το ισότοπο  $C^{12}$  εμφανίζει μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα ακόμη και από το γραφένιο με αναλογίες ισοτόπων  $C^{12}$  και  $C^{13}$  99 προς 1. Η διάδοση της θερμότητας πραγματοποιείται αποκλειστικά από φωνόνια και η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισοτροπική. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι στον γραφίτη και συγκεκριμένα στον άξονα z, η θερμική αγωγιμότητα είναι 100 φορές μικρότερη σε σχέση με τους άλλους δύο άξονες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα διαφορετικών επιπέδων γραφενίου είναι πιο ασθενείς, αφού τα άτομα άνθρακα απέχουν μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ τους, σε σχέση με τις ενδοατομικές αποστάσεις άνθρακα στο κυψελοειδές κρυσταλλικό πλέγμα [23][24].

#### 1.3.2.5 Μηχανικές Ιδιότητες

Από το 2009 το γραφένιο θεωρείται το πιο σκληρό υλικό στη φύση, πιο σκληρό ακόμη και από το διαμάντι. Το όριο θραύσης λόγω εφελκυσμού είναι 200 φορές μεγαλύτερο από ένα υποθετικό φιλμ ατσαλιού, ιδίου πάχους με αυτό του γραφενίου, με μια τάση εφελκυσμού η οποία φθάνει το 1 TPa. Επίσης το γραφένιο είναι πολύ ελαφρύ, ζυγίζοντας μόνο 0,77 mg το τετραγωνικό μέτρο.

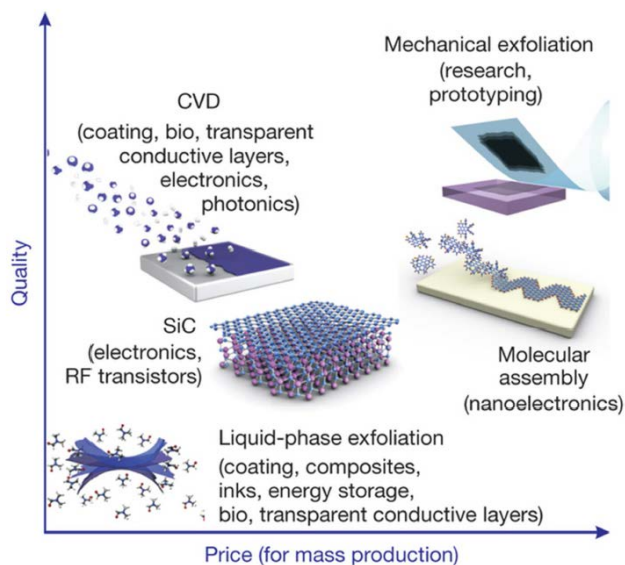
Η ελαστική σταθερά του φύλλου του γραφενίου μετρήθηκε με ένα μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM). Τα φύλλα του γραφενίου τοποθετήθηκαν πάνω σε κοιλότητες  $\text{SiO}_2$ , όπως φαίνεται και στην εικόνα 19, και η ακίδα του AFM εξέτασε τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Η ελαστική σταθερά του γραφενίου μετρήθηκε και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1-5 N/m, ενώ το μέτρο ελαστικότητας Young ήταν ίσο με 0,5 TPa, τιμή η οποία διαφέρει από την αντίστοιχη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ σκληρό και εύκαμπτο υλικό [25].



Εικόνα 19. Μέτρηση της ελαστικής σταθεράς και του μέτρου ελαστικότητας Young του γραφενίου μέσω του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM).

### 1.3.3 Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου

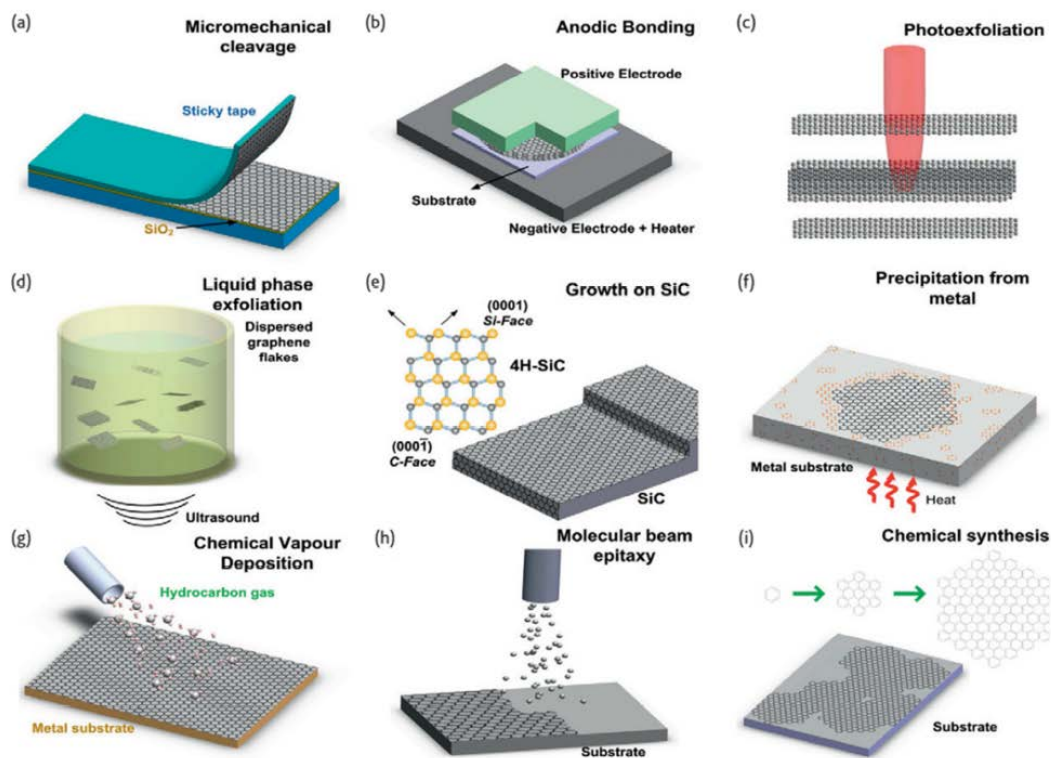
Αυτές οι ιδιότητες έχουν ασκήσει ήδη τεράστια επίδραση στις βασικές αρχές της φυσικής, και καθιστούν το γραφένιο αλλά και τα υλικά που βασίζονται σε αυτό υποσχόμενες πλατφόρμες ανάπτυξης για την ηλεκτρονική, τους σύνθετους αισθητήρες, τα spintronics, τη φωτονική και την οπτο-ηλεκτρονική. Ερευνώνται ήδη ποικίλες πιθανές εφαρμογές κυμαινόμενες από φωτοβολταϊκά πάνελ και συσκευές εκπομπής φωτός ως και οθόνες αφής, φωτο-ανιχνευτές, lasers, περιστροφικές βαλβίδες, ηλεκτρονικά υψηλών συχνοτήτων, κ.α. Η παρούσα «δεύτερη φάση» της έρευνας του γραφενίου, μετά από το βραβείο Νόμπελ σε Geim και Novoselov, εκτός από την εμβάθυνση της κατανόησης των θεμελιωδών πτυχών αυτού του υλικού, πρέπει να στοχεύσει στις εφαρμογές και τις διαδικασίες παραγωγής, και να διευρύνει την έρευνα σε άλλα δισδιάστατα υλικά και υβριδικά συστήματα.



Εικόνα 20. Επιλογή μεθόδου παραγωγής γραφενίου, ανάλογα την εφαρμογή του [27].

Η ολοκλήρωση αυτών των νέων υλικών θα μπορούσε να φέρει νέα διάσταση στις μελλοντικές τεχνολογίες, όπου γρηγορότερα, λεπτότερα, ισχυρότερα και πιο εύκαμπτα υλικά είναι απαραίτητα. Εντούτοις, μεγάλης κλίμακας οικονομικώς αποδοτικές μέθοδοι παραγωγής απαιτούνται με ισορροπία μεταξύ της ευκολίας της επεξεργασίας και της ποιότητας υλικών [26].

Οι κύριες και τεχνολογικά νεότερες προσεγγίσεις παραγωγής γραφενίου αναφέρονται παρακάτω και συνοψίζονται στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 21. Συνοπτικά οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής γραφενίου [26].

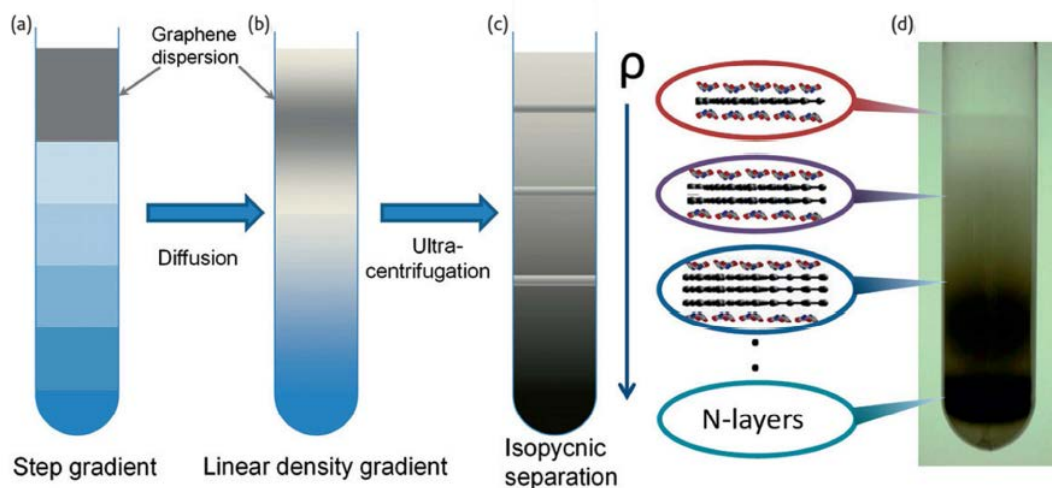
## 1) Ξηρά αποφλοίωση (Dry exfoliation)

Η ξηρά αποφλοίωση ή αλλιώς μηχανική αποφλοίωση είναι ο διαχωρισμός των διατεταγμένων σε στρώσεις υλικών (LM) σε ατομικά λεπτά φύλλα μέσω των μηχανικών, ηλεκτροστατικών ή ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων στον αέρα, το κενό ή σε αδρανή περιβάλλοντα. Είναι ουσιαστικά η ίδια μέθοδος που εφάρμοσαν οι Geim και Novoselov και βασίζεται στη σταδιακή διχοτόμηση δείγματος HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) και την εναπόθεση των κομματιών του γραφενίου πάνω σε πυρίτιο[26].

## 2) Υγρή αποφλοίωση (LPE) (Liquid-phase-exfoliation)

Ο γραφίτης μπορεί επίσης να αποφλοιωθεί σε υγρό περιβάλλον με χρήση υπερήχων έτσι ώστε να εξαχθούν τα μεμονωμένα στρώματα, εικόνα. 22. Η υγρή αποφλοίωση (LPE) σαν διαδικασία περιλαμβάνει τρία βήματα: 1) διασπορά του γραφίτη μέσα σε ένα διαλύτη 2) την αποφλοίωση 3) και τον «καθαρισμό». Το τρίτο βήμα είναι απαραίτητο για το διαχωρισμό των αποφλοιωμένων από τις μη

αποφλοιωμένες νιφάδες, και πραγματοποιείται συνήθως μέσω υπερφυγοκέντρωσης[26].



Εικόνα 22. Υγρή αποφλοίωση γραφενίου [26].

### 3) Ανάπτυξη σε καρβίδιο πυριτίου SiC (Growth on SiC)

Η παραγωγή του γραφίτη από το SiC, αναφέρθηκε από τον Acheson από το 1896 για εφαρμογές λιπαντικών. Σε αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιείται ένα υπόστρωμα από Καρβίδιο του Πυριτίου (SiC) πάνω στο οποίο εναποτίθεται το GO και θερμαίνοντάς το άνω των  $1000^{\circ}\text{C}$  το υλικό μέσω της διαδικασίας γνωστής ως «γραφιτοποίηση» (graphitization), ανάγεται σε γραφένιο. Αποτελεί ιδιαίτερα προσφιλή διαδικασία, καθώς αφενός το πολύ-επίπεδο γραφένιο που σχηματίζεται έχει ιδιότητες του μονό-επίπεδου, αφετέρου, είναι μια διαδικασία η οποία επιτυγχάνεται με συνήθεις μεθόδους μικροηλεκτρονικής[26].

### 4) Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα (Growth on metals by precipitation)

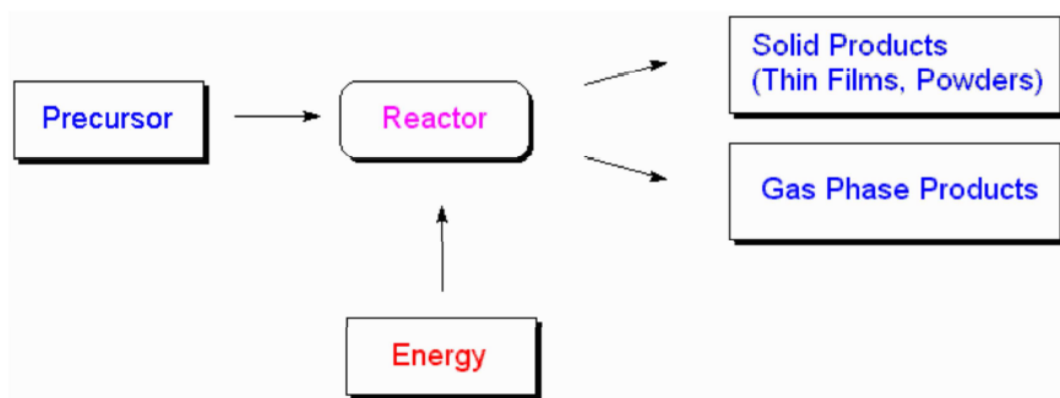
Σε αυτή τη μέθοδο γίνεται εκμετάλλευση της κρυσταλλικής δομής μετάλλων όπως Ρουθίνιο (Ru), το Ιρίδιο (Ir) και τον Λευκόχρυσο (Pt). Το εκάστοτε υπόστρωμα υπόκειται σε λείανση της τάξης των nm, καθαρίζεται με χρήση υπέρηχων και στη συνέχεια τοποθετείται σε θάλαμο υψηλού κενού, ο οποίος θα ακτινοβοληθεί με Αργό. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη θερμική αποσύνθεση αιθυλενίου [26].

## 5) Απόθεση χημικού ατμού (Chemical vapor deposition CVD)

Η CVD είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται ευρέως για εναπόθεση ή ανάπτυξη λεπτών φύλλων, κρυσταλλικών ή άμορφων, από τους στερεούς, υγρούς ή αεριώδεις προδρόμους πολλών υλικών. Η CVD είναι η κύρια μέθοδος για την εναπόθεση πολλών υλικών χρησιμοποιούμενων για υλικά ημιαγωγών αν και είναι ακόμα σχετικά νέα μέθοδος, αφού για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε από τον Somani το 2006 ο οποίος χρησιμοποίησε καμφορά σαν πρόδρομο επάνω σε επιφάνεια νικελίου .

Μία τυπική διαδικασία CVD περιλαμβάνει τη διάλυση του άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος νικελίου ακολουθούμενη από κατακρήμνιση του άνθρακα πάνω στο υπόστρωμα με ψύξη του νικελίου. Το υπόστρωμα τοποθετείται έπειτα σε έναν θάλαμο CVD που βρίσκεται υπό κενό (10-3Torr) και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C, ενώ πραγματοποιείται ροή αερίου υδρογονανθράκων. Το πάχος και η κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος καθορίζεται από το ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που αρχικώς διαλύεται στην επιφάνεια του καταλυτικού υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφενίου διαδραματίζει φυσικά και το είδος του υδρογονάνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο.

Συνοπτικά, τοποθετείται σε θάλαμο κενού το σώμα στο οποίο θα εναποτεθούν οι ατμοί που θα μας δώσουν την επιθυμητή νανοδομή, στη συνέχεια θερμαίνεται και προστίθενται τα κατάλληλα αέρια τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και το προϊόν της αντίδρασης εναποτίθεται στο σώμα που βρίσκεται στο θάλαμο [28].



Εικόνα 23. Η μέθοδος CVD [28].

## **6) Επιταξία μοριακών δεσμών (Molecular beam epitaxy - MBE)**

Με βάση τους μηχανισμούς ανάπτυξης που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια σε μέταλλα, και συγκεκριμένα στο χαλκό Cu, είναι απίθανο ότι η παραδοσιακή MBE μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δημιουργία αρκετά υψηλής ποιότητας SLG για να ανταγωνιστεί με τις άλλες διαδικασίες που συζητούνται ανωτέρω. Δεδομένου ότι η MBE στηρίζεται στις ατομικές ακτίνες των στοιχείων οι οποίες προσκρούουν στα υποστρώματα, είναι δύσκολο να αποτραπεί, ως πούμε ο άνθρακας, από την κατάθεση σε περιοχές όπου έχει δημιουργηθεί ήδη το γραφένιο. Επομένως, εφόσον η MBE είναι μια θερμική διαδικασία, ο άνθρακας αναμένεται να κατατεθεί σε άμορφη ή νανο- κρυσταλλική φάση. Κάποιος εντούτοις μπορεί να προβλέψει τη χρήση της χημικής επίταξης ακτίνων (CBE) για να παραχθεί γραφένιο με καταλυτικό τρόπο, εκμεταλλευμένος τη δυνατότητα της CBE να αναπτύξει ή να καταθέσει πολλαπλά υλικά, όπως διηλεκτρικά ή μονο- στρωματικά, πάνω στο γραφένιο, για να δημιουργηθούν ετεροδομές.

Σαν διαδικασία είναι πολυδάπανη και απαιτεί αντιδραστήρα υπερύψηλου κενού ( $10^{-10}$  torr) ενώ οι ρυθμοί εναπόθεσης είναι πολύ αργοί [29].

## **7) Θερμικά-οδηγούμενη μετατροπή του άμορφου άνθρακα και άλλων πηγών άνθρακα**

Η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να εκμεταλλευτεί την εκτενή τεχνογνωσία στην άμορφη απόθεση άνθρακα σε οποιοδήποτε είδος υποστρωμάτων (συμπεριλαμβανομένων των διηλεκτρικών) που έχει αναπτυχθεί τα προηγούμενα 40 χρόνια. Η διαδικασία μπορεί να ακολουθήσει δύο κύριες προσεγγίσεις: 1) ανόπτηση μετά από την απόθεση ή 2) ανόπτηση κατά τη διάρκεια της απόθεσης. Η ανόπτηση μετά από την απόθεση απαιτεί συνθήκες κενού και πραγματοποιείται σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανάλογα το τύπο του άνθρακα και τη παρουσία άλλων στοιχείων όπως το υδρογόνο ή το άζωτο. Η ανόπτηση κατά τη διάρκεια της απόθεσης πραγματοποιείται σε μικρότερες θερμοκρασίες επίσης με τη παρουσία των άνω αερίων και μεταβάλλει τους δεσμούς από  $sp^3$  σε  $sp^2$  δίνοντας γραφιτική δομή στο τελικό προϊόν [26].

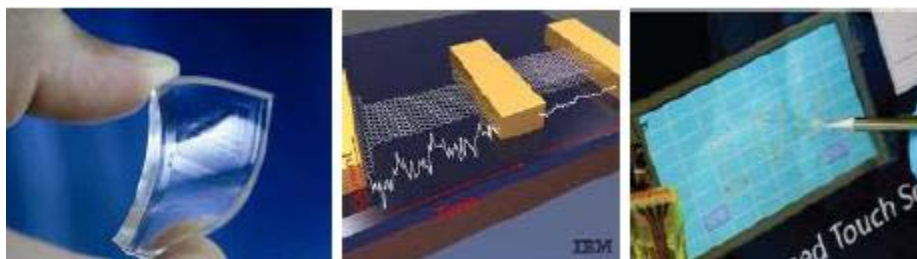
## 8) Χημική Σύνθεση

Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη με τη χρήση της μεθόδου των Hummers και Offeman, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ ), νιτρικού νατρίου ( $NaNO_3$ ) και υπερμαγγανικού καλίου ( $KMnO_4$ ). Το προϊόν υπόκειται σε λουτρό υπερήχων που του δίνει ομογενή και σταθερή δομή. Στη συνέχεια, με χρήση αναγωγικών μέσων (κυρίως υδραζίνης) απομακρύνονται τα μόρια οξυγόνου βελτιώνοντας σημαντικά την αγωγιμότητα [27].

### 1.3.4 Εφαρμογές του Γραφενίου

Το γραφένιο, όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζει μια σειρά από εξαιρετικές ιδιότητες όπως υψηλή κινητικότητα φορέων αγωγιμότητας, αποτελεί το πιο σκληρό υλικό στη φύση και είναι αρκετά εύκαμπτο. Όλες αυτές οι ιδιότητες μπορούν να οδηγήσουν σε μια ευρεία γκάμα δυναμικών εφαρμογών του γραφενίου στην ιατρική, στη χημεία, στην τεχνολογία ηλεκτρονικών και στη βιομηχανία. Αρκετές από τις εφαρμογές του γραφενίου βρίσκονται ήδη υπό έρευνα, ενώ ακόμη περισσότερες έχουν προταθεί.

Μια από τις πλείστες εφαρμογές του γραφενίου, αποτελεί η δημιουργία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων καθώς επίσης και ταχύτερων, μικρότερων και οικονομικότερων, από μεριάς κατανάλωσης ενέργειας, τρανζίστορ, τα οποία λειτουργούν σε περιοχή συχνοτήτων της τάξης των GHz. Ήδη η εταιρία IBM, το 2008, ανακοίνωσε την κατασκευή τρανζίστορ γραφενίου το οποίο λειτουργεί σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων. Το πρόβλημα που συναντάται έγκειται στο γεγονός ότι μονοστρωματικό γραφένιο είναι δύσκολο να παραχθεί, και ακόμη πιο δύσκολο να τοποθετηθεί πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα. Επίσης, το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη κατασκευή πολλαπλασιαστών συχνότητας, οι οποίοι δέχονται στην είσοδο τους ένα σήμα και στην έξοδό τους εξάγουν ένα σήμα πολλαπλάσιας συχνότητας.



Εικόνα 24. Τεχνολογικές εφαρμογές του γραφενίου.



Οι οπτικές ιδιότητες του γραφενίου το καθιστούν έναν εξαιρετικό υποψήφιο για την κατασκευή διαφανών αγωγίμων ηλεκτροδίων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε εύκαμπτες οθόνες αφής, σε οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD), σε οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά και σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός.

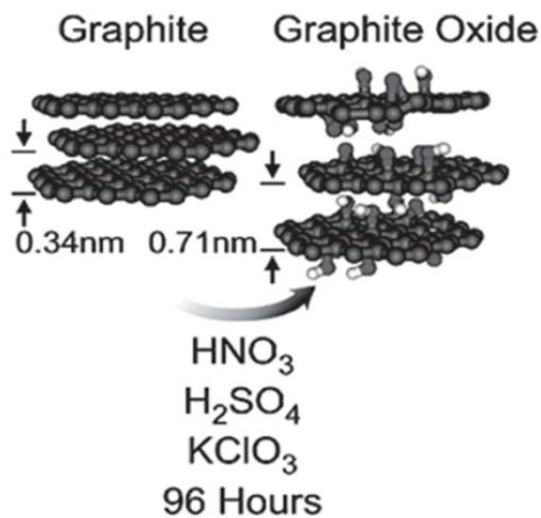
Μια άλλη εφαρμογή που βρίσκει το γραφένιο, είναι στην ποτοποιεία και συγκεκριμένα στην απόσταξη αιθανόλης. Σε αυτή την περίπτωση κατασκευάζονται μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου, οι οποίες επιτρέπουν τους ατμούς του νερού να τις διαπεράσουν, ενώ δείχνουν να είναι αδιαπέραστες από άλλα υγρά και αέρια συμπεριλαμβανομένου και του ηλίου. Χρήση τέτοιων μεμβρανών έχει γίνει για την περαιτέρω απόσταξη της βότκας, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη συγκέντρωση αλκοόλ, σε κανονικές συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας .

Το κύριο συστατικό για την κατασκευή ηλιακών κελιών είναι το πυρίτιο. Νέες έρευνες όμως από το Ινστιτούτο Φωτονικών Ερευνών στην Ισπανία, έδειξαν ότι η χρήση γραφενίου αντί του πυριτίου, οδηγεί σε καλύτερη απόδοση όσον αφορά την μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η έρευνα έδειξε ότι αντίθετα με το πυρίτιο, το οποίο παράγει ένα μόνο ηλεκτρόνιο για κάθε φωτόνιο που απορροφά, το γραφένιο παράγει περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια για κάθε προσπίπτον φωτόνιο.

Η μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς μάζα και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου, το καθιστούν σοβαρό υποψήφιο για την δημιουργία ηλεκτρικών μπαταριών. Επίσης το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας, στην κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής και βιοδιατάξεων ανίχνευσης βακτηρίων, και ως αισθητήρες DNA για αντιβακτηριδιακή δράση.

Τέλος το γραφένιο θα μπορούσε να αντικαταστήσει το ακριβό και άκαμπτο οξείδιο του τιτανίου και να οδηγήσει στην κατασκευή εύκαμπτων οθονών. Όταν τελειοποιηθούν οι τεχνικές για την παραγωγή ποιοτικών φύλλων γραφενίου, οι επιστήμονες θεωρούν ότι θα αντικαταστήσει το πυρίτιο σε όλες τις εφαρμογές τις ηλεκτρονικής [13].

## 1.4 Οξείδιο του γραφενίου(GO)



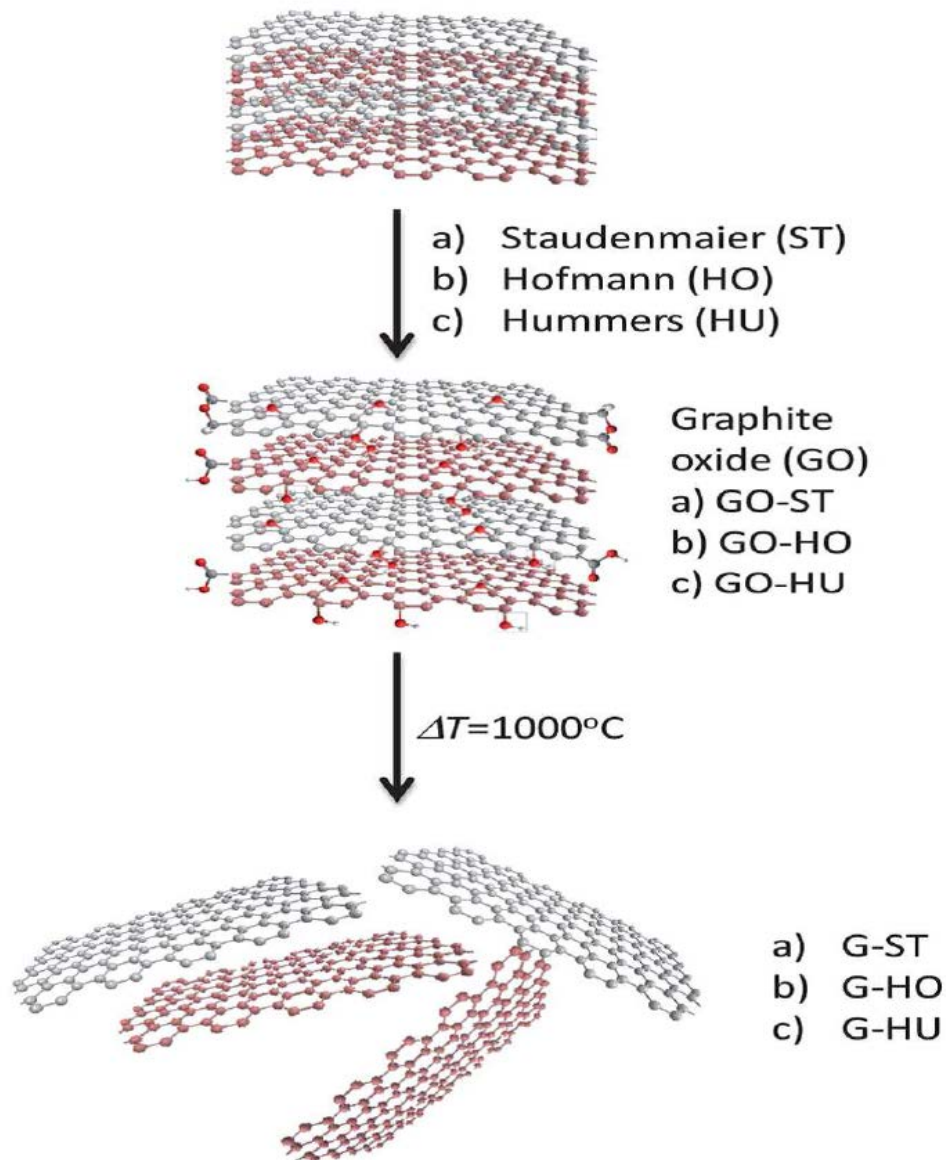
Εικόνα 25. Παρασκευή GO με τη μέθοδο του Staudenmaier [30].

Υπάρχουν τρεις κύριες μέθοδοι παρασκευής οξειδίου του γραφίτη, ανάλογα τους οξειδωτικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται. Η μέθοδος του Staudenmaier (ST) που πραγματοποιείται με ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>), πυκνό δ/μα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και χλωρικό κάλιο (KClO<sub>3</sub>), του Hofmann (HO) που χρησιμοποιεί πυκνό HNO<sub>3</sub>, πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και KClO<sub>3</sub> και η μέθοδος του Hummers (HU) που χρησιμοποιεί πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> αντί του HNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> και KMnO<sub>4</sub>. Σε αντίθεση με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp<sup>3</sup> υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεδεμένες στις άκρες των sp<sup>2</sup> ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου (GO). Παρά το γεγονός ότι οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεδεμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά [31].

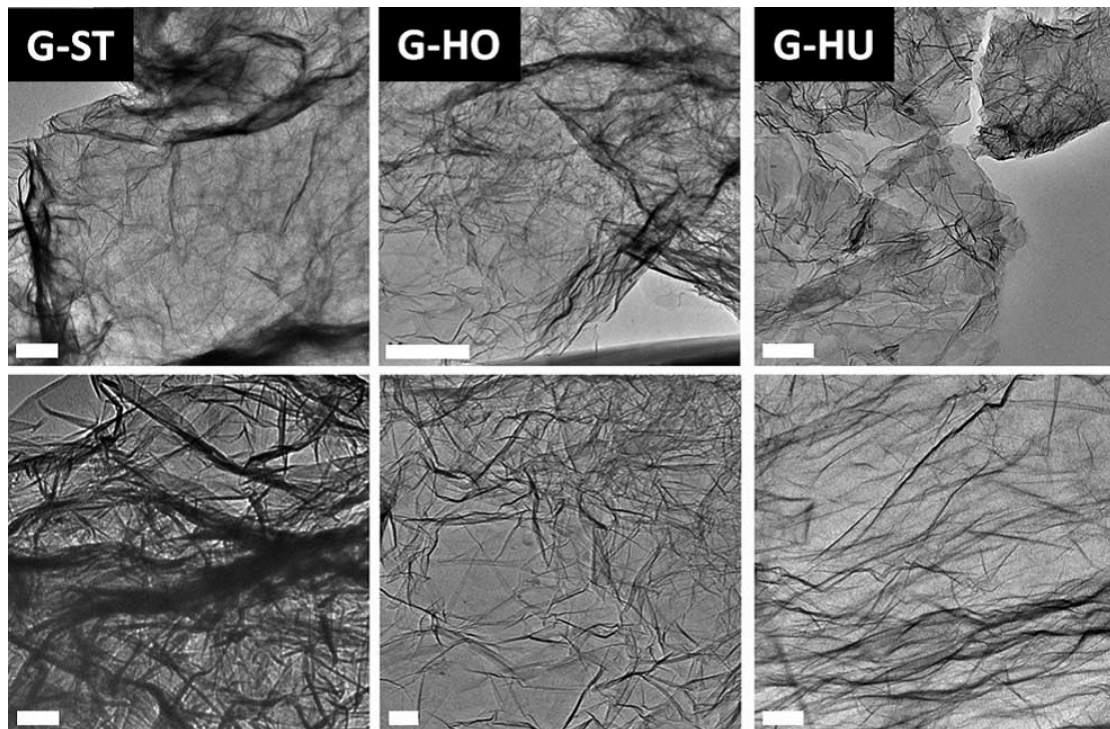
Το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα, με τη χρήση αναγωγικών μέσων. Η χρήση της υδραζίνης (hydrazine) ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική, καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένια γραφίτη. Η απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου κατά την

αναγωγή καθιστά το ανοιγμένο GO (reduced graphene oxide – rGO) λιγότερο υδρόφιλο.

Μία άλλη μέθοδος σχηματισμού του GO είναι η προσφορά θερμότητας (Thermalreduction), μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Ένα σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας για την παραγωγή θερμικά ανοιγμένου γραφενίου παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 26. Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής οξειδίου του γραφίτη και ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου [31].



Εικόνα 27. Transmission Electron Microscopy - TEM του G-ST, G-HO και G-HU όπου παρατηρείται αναδίπλωση των φύλλων rGO, αλλά είναι ευδιάκριτα μονά έως λίγα στρώματα φύλλων γραφενίου [31].

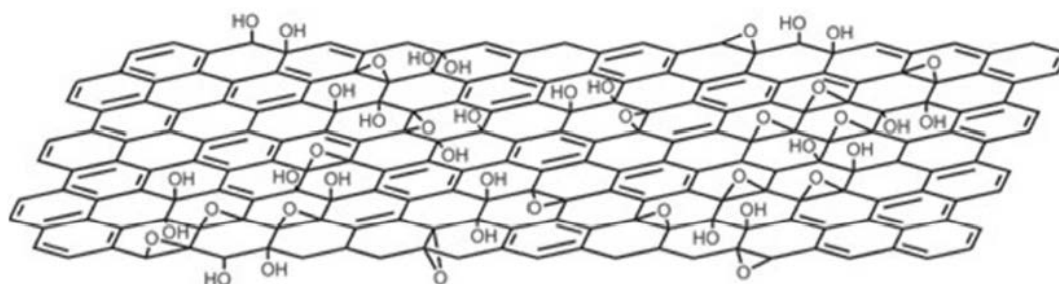
Στην πραγματικότητα, το GTO ήταν παρασκευασμένο από το 1859 από τον Brodie για τον υπολογισμό του ατομικού βάρους του άνθρακα του γραφίτη. Κατόπιν, οι Staudenmaier και Hummers πρότειναν τις δικές τους μεθόδους που βελτίωσαν την ασφάλεια του πειράματος της οξείδωσης και μείωσαν τον σχηματισμό δηλητηριωδών αερίων κατά τη διαδικασία αυτή. Από τότε, η οξείδωση του γραφίτη δεν είχε συγκεντρώσει ιδιαίτερη προσοχή μέχρι προσφάτως που λήφθηκε ως η πιο υποσχόμενη διαδρομή για τη μαζική παραγωγή γραφενίου, ακολουθούμενη από τη διαδικασία της αποφλοίωσης και της αναγωγής. Μερικές τροποποιήσεις έχουν γίνει στη διαδικασία οξείδωσης βασισμένες στη μέθοδο Hummers.

Εντούτοις, ο χρόνος της αντίδρασης είναι ακόμα μεγάλος. Επιπλέον, κάποιες εργασίες έχουν ορίσει το βαθμό οξείδωσης του γραφίτη ώστε αυτός να είναι αποδοτικά αποφλοιωμένος σε ενιαία στρώματα [32].

Ένα ιδανικό φύλλο γραφενίου αποτελείται από μόνο τριγωνικούς  $sp^2$  δεσμούς ατόμων άνθρακα και είναι τέλεια επίπεδα εκτός από μικροσκοπικούς κυματισμούς. Τα υποκατεστημένα με οξυγόνα φύλλα GO αποτελούνται εν μέρει από  $sp^3$  δεσμών ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι μετατοπισμένα ελαφρώς επάνω ή κάτω από το επίπεδο του γραφενίου.

Η αποφλοίωση του GTO εξαρτάται από το πόσο προσελκύουν τα στρώματα γραφενίου το ένα το άλλο και πόσο ισχυρή είναι η αντίδραση μεταξύ των

στρωμάτων και του διαλύτη, δηλ., στο διάστημα μεταξύ στρωμάτων και λειτουργικών ομάδων που διαμορφώνεται στις πλευρές των φύλλων, όπου το διάστημα των στρωμάτων συσχετίζεται με το βαθμό οξείδωσης, αλλά όχι με αναλογικό τρόπο. Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση, ο βαθμός οξείδωσης πρέπει να είναι ελεγχόμενος για να υπάρχει η πιθανότητα απόκτησης ενιαίου στρώματος GO από το GTO. Εντούτοις, ο μηχανισμός οξείδωσης και η δομή του GTO είναι ακόμα άοριστα λόγω της νάνο-ιστομετρικής δομής και της έντονα υγροσκοπικής φύσης του. Οι Lefr και Kłipowski πρότειναν ένα δομικό πρότυπο του GTO βασισμένο στον Hummers, σύμφωνα με το οποίο, το GTO περιέχει δύο είδη τυχαία διανεμημένων περιοχών: αρωματικές περιοχές με ανοξειδομένα δαχτυλίδια βενζολίου και περιοχές με αλειφατικά εξαμελή δαχτυλίδια. Το σχετικό μέγεθος των δύο περιοχών εξαρτάται από το βαθμό οξείδωσης, από το υδροξύλιο και τις εποξιδικές ομάδες που βρίσκονται στο εσωτερικό του GTO και τις καρβοξυλικές ομάδες (COOH) στις άκρες των στρωμάτων. Ο Wilson και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι αυτό το πρότυπο ήταν σύμφωνο με τις παρατηρήσεις που είχαν κάνει βασιζόμενοι στο μικροσκόπιο μετάδοσης και απορρόφησης ηλεκτρονίων με απεικόνιση και διάθλαση (SEM). Τα στρώματα παρέμειναν επίπεδα με κάποια αυλακώδη διαστρέβλωση από τις ομάδες οξυγόνου.



Εικόνα 28. Πρότυπη δομή του GO[33].

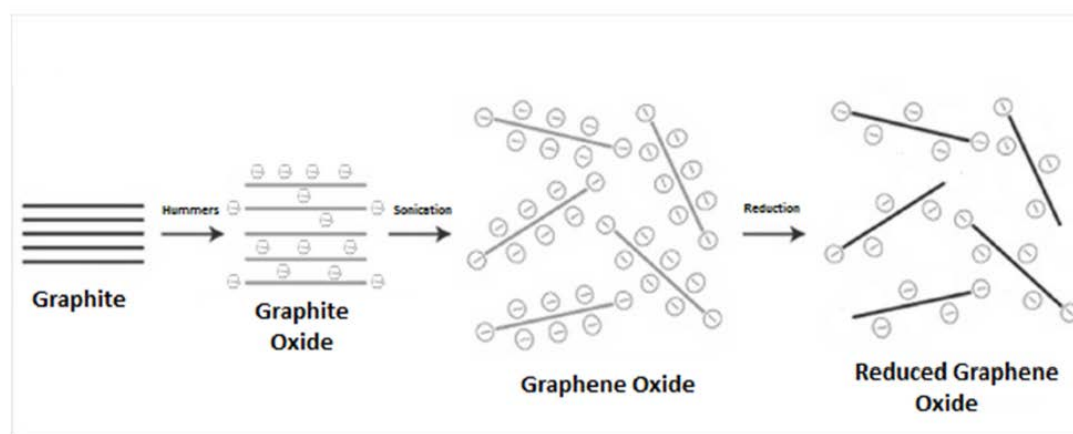
Διάφορες πρόωρες έρευνες έχουν προτείνει δομικά πρότυπα για το GO με ένα κανονικό δικτυωτό πλέγμα που αποτελείται από ιδιαίτερες επαναλαμβανόμενες μονάδες, και το ευρέως αποδεκτό πρότυπο του GO που προτάθηκε από τους Lefr και Kłipowski είναι ένα νανο-στοιχειομετρικό πρότυπο, όπου το πλάνο άνθρακα είναι διακοσμημένο με υδροξυλικές και εποξιδικές λειτουργικές ομάδες.

Οι ομάδες καρβονυλίων είναι επίσης παρούσες πιθανότατα ως καρβοξυλικά οξέα κατά μήκος της άκρης φύλλων αλλά και ως οργανικές ατέλειες καρβονυλίων μέσα στο φύλλο. Πρόσφατα, μελέτη με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR) και μελέτες φασματοσκοπίας του GO έχουν κάνει μικρές τροποποιήσεις στην προτεινόμενη δομή και συμπεριλαμβάνουν τη παρουσία 5μελών ή 6μελών δαχτυλίων λακτόζης στην περιφέρεια των φύλλων γραφίτη όπως και την παρουσία εστέρων και τριτογενών αλκοόλων στην επιφάνεια. Δεδομένου ότι ένα φωτόνιο

περιέχει περισσότερη ενέργεια από όση μπορεί να φέρει ένα ηλεκτρόνιο, ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας που περιλαμβάνεται στο εισερχόμενο φως χάνεται ως θερμότητα. Τώρα, νέες έρευνες αποκαλύπτουν ότι όταν το γραφένιο απορροφά ένα φωτόνιο παράγει πολλαπλάσια ηλεκτρόνια ικανά για δημιουργία μεγαλύτερου ρεύματος. Αυτό σημαίνει ότι εάν κατασκευαστούν φωτοβολταϊκές συσκευές με βάση με το γραφένιο, θα μπορούσαν να είναι αποδοτικότερες από τις συσκευές που χρησιμοποιούμε σήμερα [34].

#### 1.4.1 Από οξείδιο του γραφίτη σε GO

Προκειμένου να μετατραπεί το οξείδιο του γραφίτη σε οξείδιο γραφενίου χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι. Οι πιο κοινές τεχνικές είναι με τη χρήση υπερήχων, της ανάδευσης, ή ενός συνδυασμού των δύο. Η υπερήχηση είναι ένας χρόνο-αποδοτικός τρόπος και είναι εξαιρετικά επιτυχής στη δημιουργία γραφενίου (σχεδόν στα επίπεδα πλήρους αποφλοιώσης), αλλά μπορεί επίσης να βλάψει τις νιφάδες γραφενίου, μειώνοντας το μέγεθος επιφάνειας τους από τα μικρο σε νάνο και παράγει επίσης μια ευρεία ποικιλία μεγεθών φύλλων γραφενίου. Η μηχανική ανάδευση είναι μια λιγότερο «αδέξια» προσέγγιση, αλλά μπορεί να πάρει πολύ περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί [35].



Εικόνα 29. Από τον γραφίτη στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [35].

## 1.5 Ανηγγμένο οξείδιο γραφενίου (RGO)

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου για τη παραγωγή του rGO είναι μια εξαιρετικά ζωτικής σημασίας διαδικασία δεδομένου ότι ασκεί μεγάλη επίδραση στην ποιότητα του τελικού rGO, και επομένως θα καθορίσει πόσο το παραγόμενο rGO θα προσεγγίζει από την άποψη της δομής, το καθαρό γραφένιο. Σε διαδικασίες μεγάλης κλίμακας όπου οι μηχανικοί πρέπει να χρησιμοποιήσουν μεγάλες ποσότητες γραφενίου για βιομηχανικές εφαρμογές όπως για αποθήκευση ενέργειας, το rGO είναι η προφανέστερη λύση, λόγω της σχετικής ευκολίας στη δημιουργία επαρκών ποσοτήτων γραφενίου και στα επιθυμητά ποιοτικά επίπεδα.

Όπως αναμένεται, υπάρχουν πολλοί τρόποι επίτευξης της μείωσης, αν και είναι όλες βασισμένες σε χημικά, θερμικά ή ηλεκτροχημικά μέσα. Μερικές από αυτές τις τεχνικές είναι σε θέση να παραγάγουν πολύ υψηλής ποιότητας rGO, παρόμοια με το καθαρό γραφένιο, αλλά μπορεί να είναι σύνθετες ή χρονοβόρες στη πραγματοποίησή τους. Στο παρελθόν, οι επιστήμονες έχουν δημιουργήσει rGO από GO με:

- Επεξεργασία του GO με την ένυδρη ουσία υδραζίνη και διατήρηση του διαλύματος σε 100 °C για 24 ώρες.
- Έκθεση του GO σε πλάσμα υδρογόνου για μερικά δευτερόλεπτα
- Έκθεση του GO σε μια μορφή ισχυρού παλμικού φωτός, όπως εκείνο που παράγεται με φωτο-σωλήνες XENON.
- Θέρμανση υδατικού διαλύματος GO σε διάφορες θερμοκρασίες και για διαφορετικούς χρόνους.
- Αντίδραση του GO με μία αναγωγική ουσία, όπως η ουρία και μετέπειτα θέρμανση του διαλύματος ώστε η ουρία να απελευθερώσει τα αέρια αναγωγής.
- Απευθείας θέρμανση του GO σε υψηλές θερμοκρασίες
- Με τη χρήση Κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση (Linear sweep voltammetry)

Και αυτές είναι απλά μερικές από τις μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα.

Το τελικό παράδειγμα που δόθηκε ανωτέρω θα μπορούσε τελικά να είναι το μέλλον της παραγωγής rGO σε μεγάλη κλίμακα. Η ηλεκτροχημική μείωση του οξειδίου του γραφενίου είναι μια μέθοδος που έχει αποδειχθεί ικανή να παράξει υψηλής ποιότητας rGO.

Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την επικάλυψη διάφορων υποστρωμάτων όπως το γυαλί ή το οξειδίο κασσίτερου ίνδιου με ένα πολύ λεπτό στρώμα του οξειδίου γραφενίου. Κατόπιν, ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε κάθε πλευρά του υποστρώματος, που δημιουργούν ένα κύκλωμα μέσω του GO. Τέλος, πραγματοποιείται γραμμική βολταμετρία του GO σε έναν απομονωτή φωσφορικού άλατος νατρίου σε διάφορες τάσεις. Στα 0.6 Volt ξεκίνησε η μείωση, και η μέγιστη μείωση παρατηρήθηκε στα 0.87 Volt. Το προκύπτον ηλεκτροχημικά rGO παρουσίασε πολύ υψηλή αναλογία άνθρακα-οξυγόνου και ηλεκτρονικές μετρήσεις αγωγιμότητας υψηλότερες από αυτές του ασημιού (8500 S/m, έναντι κατά προσέγγιση 6300 S/m για το ασήμι). Άλλα οφέλη αυτής της τεχνικής είναι ότι δεν υπάρχει καμία επικίνδυνη χημική ουσία, που σημαίνει κανένα τοξικό απόβλητο. Δυστυχώς, η εξελιξιμότητα αυτής της τεχνικής είναι αμφισβητούμενη λόγω της δυσκολίας στην μαζική κατάθεση GO επάνω στα ηλεκτρόδια [36].

## 1.6 Κβαντικές τελείες γραφενίου

Κβαντική Τελεία είναι μία κβαντική δομή, μεγέθους νανομέτρου, στην οποία τα ηλεκτρόνια περιορίζονται στις τρεις διαστάσεις. Οι κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs) είναι μικρά κομμάτια γραφενίου, με διάμετρο μικρότερη από 20 nm.

Ανόργανες κβαντικές τελείες ημιαγωγών (QDs) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τις τελευταίες δύο δεκαετίες, λόγω των ασυνήθιστων και ενδιαφέρουσων οπτικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των κολλοειδών QDs ημιαγωγών είναι ότι μερικές φορές έχουν εγγενή τοξικότητα και το γεγονός ότι είναι κολλοειδή καθιστά δύσκολη την σύζευξη χημικών και προκαλεί προβλήματα σταθερότητας σε πολλές εφαρμογές. Δεδομένου ότι οι GQDs έχουν περισσότερο «μοριακό» χαρακτήρα, είναι πολύ πιο εύκολο να χειριστούν σε σχέση με τις κολλοειδείς QDs, είναι μη τοξικές και εμφανίζουν όλες τις επιθυμητές οπτικο-ηλεκτρονικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών.

Οι ιδιότητες του χάσματος των GQDs προκύπτουν από τα φαινόμενα κβαντικού περιορισμού και διαφέρουν από εκείνες των φύλλων γραφενίου που είναι ημιμεταλλικές. Είναι εξαιρετικά χρήσιμο να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός ρύθμισης του μεγέθους της ζώνης αγωγιμότητας για τις εφαρμογές των GQDs σε οπτικο-ηλεκτρονικά συστήματα. Το ενεργειακό χάσμα μπορεί να είναι συντονίσιμο με την αλλαγή του μεγέθους και/ή τη χημική κινητική τροποποίηση της επιφάνειάς τους αυξάνοντας τον φθορισμό (ενεργοποίηση επιφάνειας). Έτσι πολλές μελέτες έχουν γίνει για να παρατηρηθεί ο φθορισμός των GQDs που οφείλεται στους φορείς μεταφοράς μεταξύ των λειτουργικών ομάδων και των GQDs, χρησιμοποιώντας υπολογισμούς DFT (Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας-Density Functional theory).



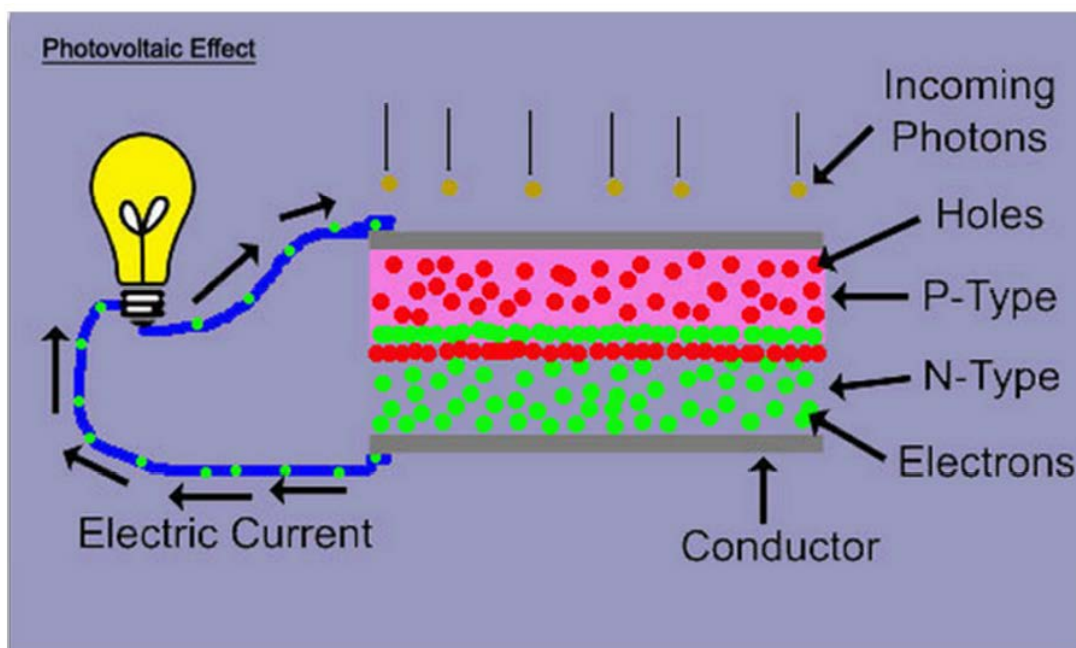
Έχει παρατηρηθεί ότι η μεταφορά φορτίου μεταξύ λειτουργικών ομάδων και GQDs μπορεί να συντονίσει το ενεργειακό χάσμα και κατά συνέπεια η εκπομπή φθορισμού εξαρτάται από την αλλαγή της πυκνότητας ηλεκτρονίων [37].

Τα φάσματα απορρόφησης των GQDs παρουσιάζουν εμφανή κορυφή στα 230 nm περίπου, η οποία αποδίδεται στην διέγερση π-π\* των π-δεσμών. Οι λειτουργικές ομάδες επί των GQDs μπορούν να εισαγάγουν περαιτέρω δυνατότητες απορρόφησης και να επηρεάσουν τον φθορισμό. Οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού που έχουν αναφερθεί διαφέρουν σημαντικά. Η υψηλότερη τιμή που έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής είναι 28%. Η κύρια διαφορά μεταξύ των GQDs και των ημιαγωγών QDs είναι ότι η ζώνη φθορισμού των πρώτων είναι ευρύτερη και οι μέγιστες μετατοπίσεις είναι προς το κόκκινο και μειώνονται με την αύξηση του μήκους κύματος διέγερσης. Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι οι φασματοσκοπικές ιδιότητες των GQDs μπορούν να ποικίλουν ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής τους και τις λειτουργικές ομάδες στα άκρα των σωματιδίων [38].

Μία από τις πιο ελκυστικές ιδιότητες των GQDs είναι το γεγονός ότι αποτελούν υλικό άνθρακα, το οποίο υπάρχει σε αφθονία στην φύση και δείχνει χαμηλή τοξικότητα. Επίσης, είναι πολύ διαλυτές σε διάφορους διαλύτες και μπορούν να εξοπλιστούν με λειτουργικές ομάδες στα άκρα τους. Αυτές οι ιδιότητες, τις καθιστούν πολύ πιο επιθυμητές για πολλές εφαρμογές, σε σύγκριση με τις ανόργανες ημιαγώγιμες QDs.

### 2.1 Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Edmund Becquerel, ένα Γάλλο πειραματικό φυσικό που πειραματίστηκε με ένα ηλεκτρολυτικό κελί φτιαγμένο από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ο Becquerel διαπίστωσε ότι ορισμένα υλικά παρήγαγαν μικρό ηλεκτρικό ρεύμα όταν εκτίθενται στο φως. Το 1905, ο Einstein εξήγησε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, και έβαλε τις βάσεις για τη θεωρητική κατανόηση του φαινομένου. Όταν τα φωτόνια στο UV εύρος φωτίζονται σε μεταλλική επιφάνεια, ελεύθερα ηλεκτρόνια δραπέτεύουν από την επιφάνεια του μετάλλου λόγω της ενέργειας διέγερσης από το συναφές φως και εκτινάσσονται έπειτα στην ατμόσφαιρα αφήνοντας πίσω τους οπές. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όταν τα φωτόνια διεγείρουν ηλεκτρόνια από την κατάσταση ηρεμίας αυτά επανέρχονται σταδιακά. Εντούτοις, στις φωτοβολταϊκές συσκευές, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι παραχθείσες οπές πρέπει να συλλεχθούν χωριστά ώστε να υπάρξει μετακίνηση φορτίου, δηλαδή ρεύμα [39].

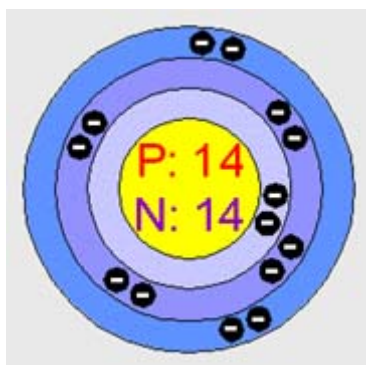


Εικόνα 30. Φωτοβολταϊκό φαινόμενο[40]

## 2.2 Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών

Τα φωτοβολταϊκά κελιά κατασκευάζονται από αγώγιμα υλικά, όπως το πυρίτιο που είναι το συνηθέστερο. Όταν το ηλιακό φως προσπίπτει στο φωτοβολταϊκό κελί, μέρος της ακτινοβολίας διεγείρει ηλεκτρόνια τα οποία μπορούν να κινούνται σχετικά ελεύθερα μέσα στον ημιαγωγό. Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου υποχρεώνει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να κινηθούν προς συγκεκριμένη κατεύθυνση παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα του οποίου η ισχύς καθορίζεται από την ροή των ηλεκτρονίων και την εφαρμοζόμενη τάση στο φωτοβολταϊκό κελί.

Κάθε άτομο πυριτίου έχει 14 ηλεκτρόνια κατανεμημένα σε τρεις διαφορετικές στιβάδες. Οι δύο πρώτες είναι συμπληρωμένες με 2 και 8 άτομα αντίστοιχα. Η εξωτερική στιβάδα περιλαμβάνει τα υπολειπόμενα 4 ηλεκτρόνια που συμμετέχουν σε δεσμούς με τα γειτονικά άτομα πυριτίου σχηματίζοντας την κρυσταλλική πυραμιδική δομή του καθαρού πυριτίου.

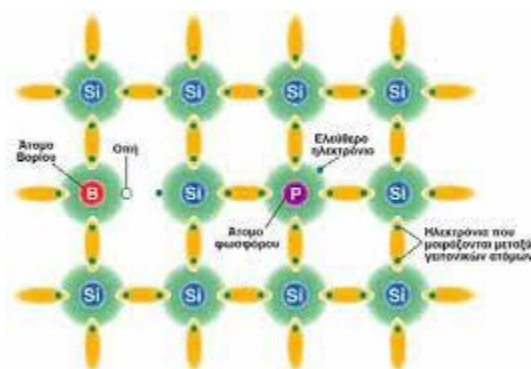


Εικόνα 31. Άτομο πυριτίου [41].

Το καθαρό κρυσταλλικό πυρίτιο είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού καθώς δεν υπάρχουν ελεύθερα κινούμενα ηλεκτρόνια όπως στην περίπτωση του μεταλλικού πλέγματος. Όταν διοχετεύεται ενέργεια στο κρυσταλλικό πυρίτιο, κάποια ηλεκτρόνια διεγείρονται, σπάνε τους δεσμούς τους και απομακρύνονται προς γειτονικά τους άτομα δημιουργώντας διαθέσιμες θετικά φορτισμένες οπές στη δομή του υλικού. Οι θέσεις αυτές καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων και με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ροή ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό. Ο αριθμός όμως των ηλεκτρονίων που μπορούν να κινηθούν είναι σημαντικά περιορισμένος για να χρησιμεύσει στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Για τον λόγο αυτό εισάγονται διαφορετικά άτομα στην κρυσταλλική δομή, όπως π.χ. φωσφόρου. Η εξωτερική στιβάδα του φωσφόρου έχει 5 ηλεκτρόνια εκ των οποίων τα 4 συμμετέχουν σε δεσμούς με τα γειτονικά άτομα πυριτίου, ενώ το πέμπτο συγκρατείται ηλεκτροστατικά από τα πρωτόνια του πυρήνα. Το συγκεκριμένο

ηλεκτρόνιο απαιτεί σημαντικά χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης για να κινηθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σαν αποτέλεσμα, τα περισσότερα από τα ηλεκτρόνια ελευθερώνονται και γίνονται φορείς ηλεκτρικού ρεύματος που είναι πολύ περισσότεροι από αυτούς του κρυσταλλικού πυριτίου. Η πρόσμιξη του κρυσταλλικού πυριτίου με άτομα φωσφόρου δημιουργεί ημιαγωγό τύπου n [41].

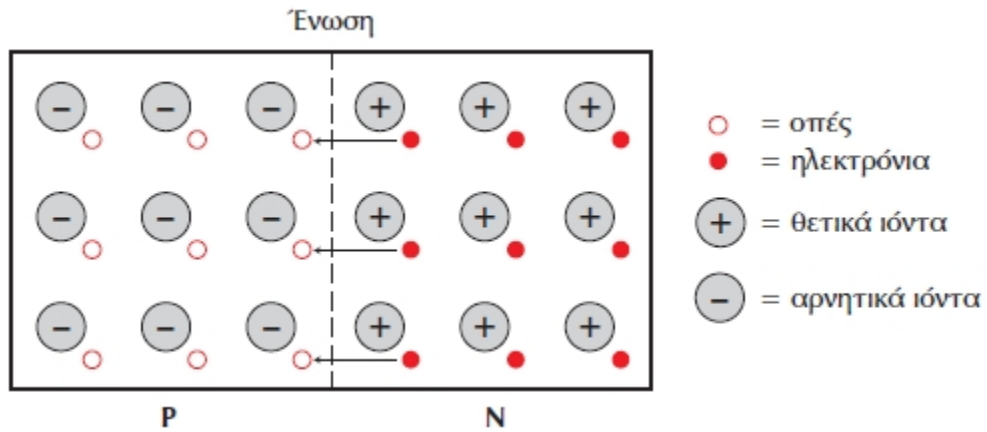
Όταν προστίθεται στο κρυσταλλικό πυρίτιο βόριο προκύπτουν ημιαγωγοί τύπου p. Το βόριο έχει στην εξωτερική του στιβάδα 3 ηλεκτρόνια που συμμετέχουν σε δεσμούς με άτομα πυριτίου. Επειδή σε κάθε άτομο απαιτούνται 8 ηλεκτρόνια για την συμπλήρωση της εξωτερικής τους στιβάδας, στην εξωτερική στιβάδα του βορίου υπάρχουν διαθέσιμες 2 ελεύθερες θέσεις ηλεκτρονίων, δημιουργώντας αντίστοιχες θετικά φορτισμένες οπές στη δομή του υλικού. Η κατάληψη των οπών από ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων δίνει την εικόνα διάδοσής τους στο υλικό ή μεταφοράς θετικών φορτίων στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού.



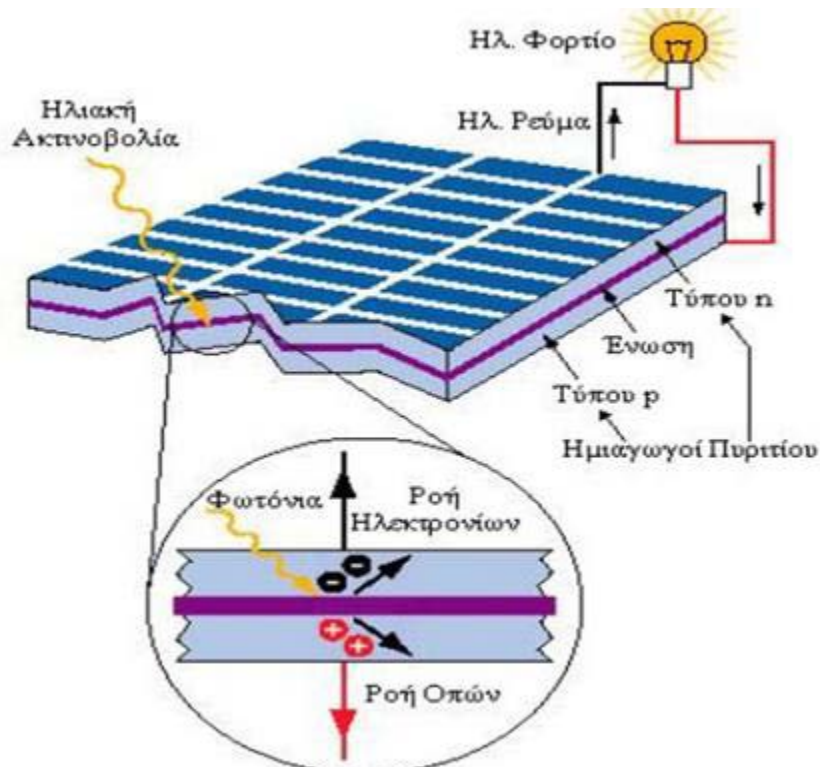
Εικόνα 32. Κρυσταλλικό πλέγμα πυριτίου με πρόσμιξη ατόμων βορίου και φωσφόρου [41].

Φέρνοντας σε επαφή τους ημιαγωγούς τύπου n και p σχηματίζεται ηλεκτρικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια του πυριτίου τύπου n κινούνται προς τις κενές θέσεις του πυριτίου τύπου p για να τις καλύψουν. Στην ένωση των δύο υλικών επιτυγχάνεται ισορροπία και δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο ανάμεσα στις δύο πλευρές. Το ηλεκτρικό πεδίο λειτουργεί σαν ηλεκτρόδιο, επιτρέποντας τα ηλεκτρόνια να περάσουν από το πυρίτιο p στο n αλλά όχι αντίστροφα. Όταν φωτόνια της ηλιακής ακτινοβολίας, κατάλληλου μήκους κύματος, προσπίπτουν σε ένα φωτοβολταϊκό κελί διεγείρουν ηλεκτρόνια και τα ελευθερώνουν δημιουργώντας παράλληλα αντίστοιχες οπές. Κάθε φωτόνιο με αρκετή ενέργεια θα ελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο και θα δημιουργήσει μια οπή. Αν αυτό συμβεί κοντά στο ηλεκτρικό πεδίο ή αν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μια οπή βρεθούν κοντά στην ένωση p-n ημιαγωγών, το πεδίο θα εξαναγκάσει το ηλεκτρόνιο να πάει στον ημιαγωγό n και θα οδηγήσει την οπή στο πυρίτιο p. Αυτό προκαλεί μεγαλύτερη ανισορροπία στην ηλεκτρική ουδετερότητα και αν χρησιμοποιηθεί μία εξωτερική αγώγιμη οδός τα ηλεκτρόνια θα περάσουν μέσα από αυτή για να πάνε στην αρχική τους θέση από όπου το

ηλεκτρικό πεδίο τα απομάκρυνε. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων δημιουργεί ρεύμα και το ηλεκτρικό πεδίο δημιουργεί την τάση του ρεύματος [41].



Εικόνα 33. Επαφή p-n [41].



Εικόνα 34. Λειτουργία φωτοβολταϊκών κελιών στηριζόμενη στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο [41].

Το μέγιστο θεωρητικό ποσό ενέργειας που μπορεί να απορροφήσει ένα φωτοβολταϊκό κελί είναι περίπου 25% της ενέργειας που δέχεται, αλλά το πιο συνηθισμένο ποσοστό είναι λιγότερο από 15%. Καθώς η ηλιακή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική, αποτελείται από φάσμα διαφορετικών κυμάτων, άρα και από φωτόνια διαφορετικών επιπέδων ενέργειας. Τα φωτόνια χαμηλού ενεργειακού περιεχομένου δεν μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια του ημιαγωγού και απλώς διέρχονται μέσα από το φωτοβολταϊκό κελί. Μόνο τα φωτόνια που μεταφέρουν μεγαλύτερη ή ίση ενέργεια από ένα συγκεκριμένο ποσό που εξαρτάται από το υλικό που είναι κατασκευασμένο το κελί μπορούν να ελευθερώσουν ηλεκτρόνια. Η τεχνολογία των ημιαγωγικών υλικών επέτρεψε την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας στην παραγωγή ηλεκτρισμού, καθώς ενδεχόμενη χρήση αγώγιμων υλικών, όπως τα μέταλλα, θα οδηγούσε μεν σε μεγαλύτερη ροή ηλεκτρονίων αλλά θα παρουσίαζε πολύ χαμηλή τάση πεδίου.

### 2.2.1 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών

Το πυρίτιο είναι το υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως για φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Η επιλογή του υλικού αυτού οφείλεται στο χαμηλό κόστος του, στην αφθονία του στην φύση, την μη τοξικότητά του, την μακροπρόθεσμη σταθερότητα και την καθιερωμένη τεχνολογία.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φωτοβολταϊκών. Ωστόσο, περισσότερο από το 90% των φωτοβολταϊκών στοιχείων που παρασκευάζονται αυτή την στιγμή σε όλο τον κόσμο αποτελούνται από πλακίδια πυριτίου. Αυτά μπορεί να αποτελούνται από μία ενιαία κρυσταλλική ράβδο ή από μία ομάδα από πολλούς κρυστάλλους και αναλόγως τα φωτοβολταϊκά ονομάζονται μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Μια άλλη σημαντική οικογένεια των φωτοβολταϊκών είναι τα φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων, τα οποία έχουν πάχος 1-2  $\mu\text{m}$  και έτσι απαιτούν σημαντικά λιγότερο ενεργό, ημιαγωγικό υλικό. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών υμενίων μπορούν να κατασκευαστούν με χαμηλότερο κόστος σε μεγαλύτερες ποσότητες παραγωγής, επομένως το μερίδιο αγοράς τους κατά πάσα πιθανότητα θα αυξηθεί στο μέλλον. Ένα πλεονέκτημα της κατηγορίας αυτής είναι ότι δεν επηρεάζονται από υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, επιδεικνύουν χαμηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία, λόγω της χαμηλής τους ενεργειακής πυκνότητας, πράγμα που σημαίνει ότι απαιτείται μεγαλύτερη επιφάνεια έκθεσης και υλικό για μία παρόμοια απόδοση [41].



Εικόνα 35. Διαφορετικοί τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ.

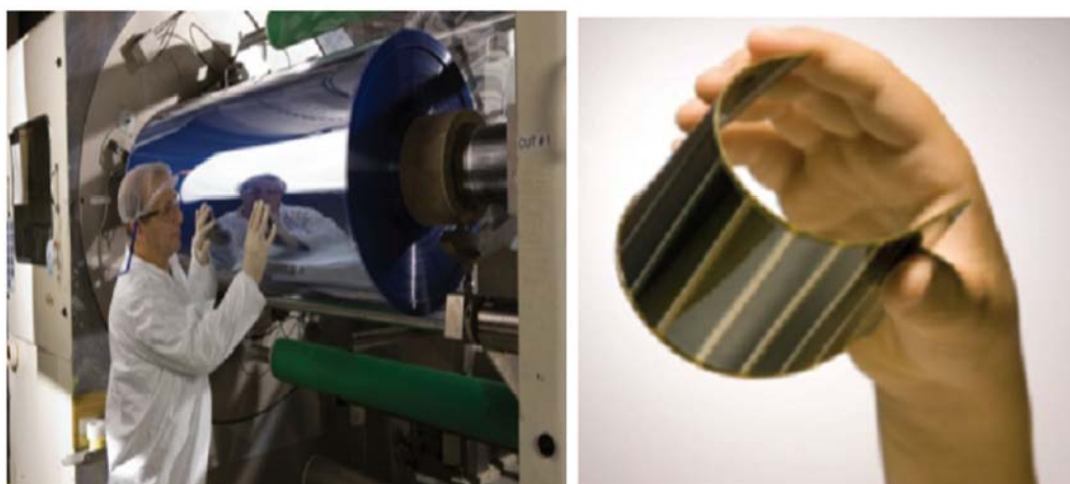
### 2.2.2 Ενίσχυση απόδοσης φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου με μεταλλικά νανοσωματίδια

Τα φωτοβολταϊκά λεπτού υμενίου έχουν πάχος μόλις μερικά μικρόμετρα, έτσι οι πρότυπες μέθοδοι για την αύξηση της απορρόφησης του φωτός, που χρησιμοποιούνται για επιφάνειες που είναι τυπικά περίπου 10 μικρόμετρα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Επίσης, οι τεχνικές χάραξης του πλάσματος, που χρησιμοποιούνται για να χαράξουν χαρακτηριστικά τέτοιου μεγέθους μπορεί να βλάψουν το πυρίτιο, μειώνοντας έτσι την απόδοση του κελιού. Μια άλλη εναλλακτική λύση, για την άμεση σύσταση του πυριτίου, είναι η ύφανση του υποστρώματος, ωστόσο αυτό οδηγεί σε αυξημένες απώλειες ανασυνδυασμού μέσω της αύξησης της επιφάνειας. Προκειμένου να ενσωματωθούν οι απώλειες ανασυνδυασμού, έχουν ενσωματωθεί μηχανισμοί παγίδευσης φωτός, ώστε να εξάγεται το πλήρες δυναμικό των κελιών. Αυτοί οι μηχανισμοί αφορούν την ενίσχυση της απορρόφησης και της εκπομπής των ηλιακών κελιών πυριτίου, κοντά στο διάκενο ζώνης του πυριτίου, κάνοντας χρήση των νανο-ιδιοτήτων των μετάλλων [41].

### 2.2.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Τα κλασικά φωτοβολταϊκά με βάση το πυρίτιο, το γερμάνιο κ.α. τέτοιου τύπου ημιαγώγιμα υλικά, έχουν υψηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με τις εναλλακτικές τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι κρύσταλλοι πυριτίου απαιτούν πολλαπλά βήματα ενεργοβόρας εντατικής επεξεργασίας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας τις σχετικές διατάξεις σε ιδιαίτερα μεγάλο κόστος κατασκευής άρα και ιδιαίτερα μεγάλο χρόνο οικονομικής απόσβεσης [35]. Παρ' όλα

αυτά, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον αφού τα φωτοβολταϊκά είναι η μόνη πραγματική φορητή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Το μεγάλο κόστος στην παραγωγή φωτοβολταϊκών κελιών έγκειται στη δαπανηρή επένδυση σε τεχνολογίες επεξεργασίας ημιαγωγών. Λόγω αυτού, η σκέψη για φωτοβολταϊκά στοιχεία που στηρίζονται σε λεπτούς πλαστικούς φορείς που κατασκευάζονται από τεχνικές επίστρωσης και εκτύπωσης και συσκευάζονται με τεχνικές πλαστικοποίησης (συνήθως με περιστρεφόμενα ρολά roll-to-roll) δεν είναι μόνο ενδιαφέρουσα αλλά και ιδιαίτερα ελκυστική από την άποψη κόστους. Αυτή λοιπόν η ανάγκη για τεχνολογίες παραγωγής σε μεγάλο όγκο επιφάνειας επίστρωσης με μικρό κόστος παραγωγής είναι και η κύρια αιτία έρευνας αφού οι ημιαγωγοί οργανικών υλικών, έχουν μεγάλες δυνατότητες να εκπληρώσουν αυτές τις απαιτήσεις, αν και, ακόμα και σήμερα το κύριο μειονέκτημά τους είναι η απόδοση τους στη μετατροπή ενέργειας η οποία παραμένει χαμηλή, της τάξης περίπου του 10% σε σχέση με το 25% των συμβατικών φωτοβολταϊκών [41].



Εικόνα 36. Roll-to-roll παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών [41].

Σήμερα υπάρχουν τρεις τύποι οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων: οι ηλεκτροχημικές, οι οργανικές που βασίζονται σε μικρά οργανικά μόρια(κυρίως χρωστικές) και οι πολυμερικές. Οι μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις (12%) έχουν επιτευχθεί στις ηλεκτροχημικές διατάξεις (που είναι γνωστές ως Gratzel cells), οι οποίες βασίζονται σε νανοκρυσταλλικό  $\text{TiO}_2$  και οργανικές χρωστικές [41].

Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs) έχουν σαν δομική τους μονάδα την οργανική φωτοβολταϊκή κυψελίδα (OSC – Organic Solar Cell ή αλλιώς PSC – Plastic Solar Cell). Η OSC χρησιμοποιεί οργανικά ηλεκτρονικά υλικά, όπως αγώγιμα οργανικά πολυμερή ή μικρότερα οργανικά μόρια κατάλληλα για την δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου από την απορρόφηση του φωτός και για την μεταφορά του φορτίου αυτού στους ειδικούς ακροδέκτες της διάταξης.



Εκτός από το χαμηλό κόστος, σημαντικό πλεονέκτημά αποτελεί η δυνατότητα παραγωγής τους σε συνθήκες περιβάλλοντος δωματίου, χωρίς να απαιτούνται συνθήκες υψηλού κενού ή υψηλές θερμοκρασίες, όπως απαιτεί για παράδειγμα η παρασκευή των silicon wafers. Επίσης, η ευκαμψία των οργανικών αγώγιμων πολυμερών τα καθιστά ικανά να χρησιμοποιηθούν υπό συνθήκες κάμψης ή στρέψης της OSC χωρίς να επηρεάζεται αισθητά η απόδοση της OPV. Από την άλλη, η κρυσταλλική δομή των ανόργανων ημιαγωγών τους προσδίδει σκληρότητα μεν, αλλά αδυναμία προσαρμογής σε παρόμοιες συνθήκες.

Επιπλέον, ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης των οργανικών πολυμερών είναι υψηλός. Αυτό σημαίνει πως μεγάλη ποσότητα ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να απορροφηθεί από σχετικά μικρή ποσότητα τέτοιου υλικού, μειώνοντας έτσι ακόμα περισσότερο το κόστος κατασκευής.

### 2.3 Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες

Η χρήση κβαντικών δομών ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακά κελιά πρωτοεμφανίστηκε το 1990 από τους Barnham και Duggan με τη διατύπωσή τους ότι τα ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικά πηγάδια (quantum well solar cells, QWSCs) είχαν ενισχυμένη απόδοση έναντι των συμβατικών κελιών. Ένα QWSC αποτελείται από έναν κόμβο  $p-i-n$  κατασκευασμένο από έναν ημιαγωγό με υψηλή ζώνη αγωγιμότητας ανάμεσα σε λεπτά στρώματα ημιαγωγού με χαμηλότερη ζώνη αγωγιμότητας καλλιεργημένο επιταξιακά στην ενδογενή περιοχή. Η πρόθεση είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος να ελέγχεται από το κρυσταλλικό μέταλλο, καλούμενο και ως φράγμα (barrier), ενώ τα τμήματα υλικού χαμηλότερου ενεργειακού κενού, καλούμενα και ως «πηγάδια», να απορροφούν τα φωτόνια, αυξάνοντας το ρεύμα βραχυκυκλώματος άρα και την απόδοση. Τα στρώματα του πηγαδιού είναι τόσο λεπτά που για να περιγραφούν χρειάζεται η κβαντική μηχανική, εξ' ου και ηλιακά κελιά «κβαντικού πηγαδιού». Την περίοδο αυτή, τα κβαντικά ηλιακά κελιά υπήρχαν μόνο σαν μια προοπτική προς εξερεύνηση. Το πρώτο κβαντικό ηλιακό κελί  $TiO_2$  ευαισθητοποιημένο με χρωστική κατασκευάστηκε από τους O'Regan και Gratzel το 1991 και ξεπερνούσε το 7% σε απόδοση, ενώ την ίδια στιγμή τα ηλιακά κελιά άμορφης σιλικόνης ήταν ήδη σε βιομηχανική παραγωγή [42,43].

Η ευρύτερη ιδέα χρήσης ημιαγωγών κόμβου  $p-n$  για την μετατροπή φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα ήρθε από τον Russel Ohl το 1941. Οι κόμβοι αυτοί σχηματίζονταν φυσικά στο πυρίτιο όταν υγροποιούνταν με αργή τήξη. Η εξερεύνηση των ιδιοτήτων τους οδήγησε στην κατανόηση του ρόλου των πρόσθετων τύπου  $p$ - και  $n$ - στον έλεγχο των ιδιοτήτων των ημιαγωγών και ως εκ τούτου σε μια «μικροηλεκτρονική επανάσταση». Το άμορφο πυρίτιο σταδιακά αντικαταστάθηκε από διάφορες δομές

πυριτίου καταλήγοντας στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, το οποίο χρησιμοποιείται στα περισσότερα φωτοβολταϊκά [44].

Μέχρι και το 1961, οι ερευνητές έδιναν μεγάλη προοπτική στα ηλιακά κελιά βασισμένα σε πυρίτιο κόμβου p-n, όταν οι Shockley και Queisser εξέδωσαν μία ανάλυση η οποία οριοθέτησε την απόδοση των κόμβων p-n, ασχέτως με την όποια βελτίωση μπορούσε να γίνει στην ποιότητα των υλικών ή την σχεδίαση των συσκευών. Η ανάλυση επισημαίνει πως κάθε συσκευή που απορροφά φως θα πρέπει και να εκπέμπει φως.

Στην ουσία, η εκπομπή φωτός πάνω από το χάσμα ζώνης στους υψηλής ποιότητας κόμβους p-n μπορεί να θεωρηθεί ως ακτινοβολία black-body Planckian, ενισχυμένη από έναν εκθετικό παράγοντα που εξαρτάται από την τάση της διόδου, όπως συμπεράναν από το παρακάτω επιχείρημα. Μια δίοδος με μηδενική τάση σε θερμική ισορροπία είναι σε ισορροπία με ακτινοβολία black-body στην θερμοκρασία της. Για κάθε μήκος κύματος πάνω από το χάσμα ζώνης, η δίοδος απορροφά ένα κλάσμα από την incident ακτινοβολία black-body που προέρχεται από την απορρόφηση του φάσματος και εκπέμπει το ίδιο κλάσμα, σύμφωνα με τον νόμο του Kirchhof. Η φυσική πηγή αυτής της ακτινοβολίας υπερχάσματος ζώνης εκπομπής είναι κυρίως του μεταξύ ζωνών ανασυνδιασμού ακτινοβολίας με την δίοδο. Το περισσότερο φως που εκπέμπεται λόγω αυτού του ανασυνδιασμού αναρροφάται, απορρίπτεται εσωτερικά της διόδου και ούτω καθεξής, με μόνο ένα κλάσμα του να φτάνει τελικά το εξωτερικό μέρος, ισορροπώντας το εισερχόμενο. Αν λοιπόν τώρα εφαρμοστεί τάση στην υψηλής ποιότητας δίοδο, η παραγόμενη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών θα αυξηθεί εκθετικά σε όλη την έκταση της διόδου. Αυτό αυξάνει εκθετικά τον ρυθμό ακτινοβολίας ανασυνδιασμού και εφ' όσον το ίδιο κλάσμα της ακτινοβολίας αναρροφάται εσωτερικά, απορρίπτεται κτλ, όπως προηγουμένως, το εκπέμπον φως αυξάνεται εκθετικά λόγω του ίδιου παράγοντα. Σε μία τέλεια συσκευή, κάθε εκπέμπον φωτόνιο θα αντιστοιχεί στην ροή ενός ηλεκτρονίου στο εσωτερικό της διόδου, με αποτέλεσμα να μπορεί να υπολογιστεί η τάση και το ρεύμα του καλύτερου δυνατού παραγώγου της συσκευής. Με αυτό τον τρόπο, η οριακή απόδοση μετατροπής για έναν κόμβο p-n υπολογίζεται στο 31%. Άλλωστε οι καλύτερες πειραματικές συσκευές πλησιάζουν σε αυτή την οριακή απόδοση. Για παράδειγμα, ακόμα και για την σιλικόνη που συχνά θεωρείται πως έχει χαμηλή απόδοση ακτινοβολίας, ο σχεδιασμός του κελιού έχει εξελιχθεί σε σημείο που η απόδοση πειραματικών κελιών φτάνει το 25%, πλησιάζοντας αρκετά το όριο Shockley–Queisser. Η προσέγγιση των Shockley–Queisser, τέθηκε σε πιο ολοκληρωμένη βάση το 1980 και προχώρησε στην θεωρία των πολυκομβικών (tandem) κελιών και των κελιών θερμού φορέα περίπου ταυτόχρονα. Στην συνέχεια επεκτάθηκε σε προσεγγίσεις κατά τις οποίες ένα φωτόνιο με υψηλή ενέργεια είναι ικανό να δημιουργήσει πάνω από ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής [43]. Τελευταία, ο Martin A. Green και οι συνεργάτες του, υπολόγισαν ότι η μέγιστη θεωρητική απόδοση ενός πολυκομβικού κελιού είναι

86.6% [45]. Η παραπάνω θεωρητική απόδοση, 86.6%, είναι λοιπόν το ισχυρό κίνητρο που έπεισε τις σύγχρονες ερευνητικές ομάδες να ενσωματώσουν μια ανερχόμενη επιστήμη, την κβαντική μηχανική, στις κλασικές θεωρίες των ημιαγωγών κόμβων p-n.

## 2.4 Εφαρμογή γραφενίου σε φωτοβολταϊκά

Τα συμβατικά υλικά που μετατρέπουν το φως σε ηλεκτρική ενέργεια, όπως το αρσενίδιο γαλλίου και το πυρίτιο, παράγουν ένα ενιαίο ηλεκτρόνιο για κάθε φωτόνιο που απορροφούν. Δεδομένου ότι ένα φωτόνιο περιέχει περισσότερη ενέργεια από όση μπορεί να φέρει ένα ηλεκτρόνιο, ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας που περιλαμβάνεται στο εισερχόμενο φως χάνεται ως θερμότητα. Νέες έρευνες αποκαλύπτουν ότι όταν το γραφένιο απορροφά ένα φωτόνιο παράγει πολλαπλάσια ηλεκτρόνια ικανά για δημιουργία μεγαλύτερου ρεύματος. Αυτό σημαίνει ότι εάν κατασκευαστούν φωτοβολταϊκές συσκευές με βάση με το γραφένιο, θα μπορούσαν να είναι αποδοτικότερες από τις συσκευές που χρησιμοποιούμε σήμερα.

Αν και η έρευνα υπάγεται μόνο σε πιθανές ηλιακές εφαρμογές, δείχνει ότι το γραφένιο θα μπορούσε να θεωρηθεί υποψήφιο για χρήση στα αποκαλούμενα «ηλιακά πάνελ τρίτης γενιάς». Ο όρος αναφέρεται στις ακόμα αναπτυσσόμενες τεχνολογίες που θα υπερνικούσαν τα φυσικά όρια των συμβατικών ηλιακών πάνελ και θα έφθαναν σε πολύ υψηλότερες αποδόσεις. Τα σημερινά πάνελ πυριτίου έχουν ένα θεωρητικό όριο αποδοτικότητας περίπου τριάντα τοις εκατό (30%). Τα ηλιακά κελιά φτιαγμένα από γραφένιο έχουν ένα θεωρητικό όριο πάνω από εξήντα τοις εκατό (60%). Εντούτοις, αρκετές από αυτές τις εφαρμογές είναι ακόμα μη εφικτές επειδή η μεγάλης κλίμακας παραγωγή συνεχών και καθαρών φύλλων γραφενίου παραμένει μια πρόκληση. Πρόσφατα το οξείδιο γραφενίου (GO), όπως περιγράφηκε παραπάνω, έχει προσελκύσει τη προσοχή μας ως πιθανός μεσάζοντας για την κατασκευή γραφενίου σε μεγάλο όγκο, ανοίγοντας έτσι νέους ορίζοντες στην εφαρμογή του γραφενίου στα φωτοβολταϊκά.

Συγκεκριμένα, το γραφένιο και τα παράγωγά του λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους - την εξαιρετική οπτική διαφάνεια, την ιδιαίτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, και μηχανική ευκαμψία- έχουν συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον στον τομέα των ηλιακών κυψελίδων. Πολλά εντυπωσιακά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί, με τη χρήση του γραφενίου ως διαφανές ηλεκτρόδιο (Transparent Conductive Electrode – TCE), με τη χρήση παραγώγων γραφενίου στο φωτοενεργό στρώμα, αλλά και ως ενδιάμεσα στρώματα για την διευκόλυνση της μεταφοράς των

ηλεκτρονίων (Electron Transport Layers – ETL) και των οπών (Hole Transport Layers – HTL) [46].

### 2.4.1 Ηλεκτρόδια γραφενίου

Το γραφένιο διαφέρει από τα περισσότερα 3D υλικά. Είναι γνωστό ότι το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος ή ένα ημιμέταλλο. Παρουσιάζει πολύ υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, σχεδόν 2 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του Si και το καθιστά εξαιρετικά αγώγιμο. Επίσης, δεδομένου ότι έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο μπορεί να απορροφήσει περισσότερα φωτόνια σε μία πολύ λεπτότερη περιοχή σε σύγκριση με το έμμεσο διάκενο ζώνης ημιαγωγών όπως το Si. Το γραφένιο έχει ακόμα εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαφανές ηλεκτρόδιο και σε διασυνδέσεις δύο επιμέρους κελιών σε παράλληλα φωτοβολταϊκά. Πολλά εντυπωσιακά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί, με τη χρήση του γραφενίου ως διαφανές ηλεκτρόδιο (Transparent Conductive Electrode – TCE), με τη χρήση παραγώγων γραφενίου στο φωτοενεργό στρώμα, αλλά και ως ενδιάμεσα στρώματα για την διευκόλυνση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων (Electron Transport Layers – ETL) και των οπών (Hole Transport Layers – HTL).

Το γραφένιο λόγω της υψηλής κινητικότητας ηλεκτρονίων που διαθέτει και της εύκολης τροποποίησης του ενεργειακού του επιπέδου ανάλογα το μέγεθος, των αριθμό των στρωμάτων και της χημικής του τροποποίησης, μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε διαλυτή μορφή. Όταν αναμιγνύεται με συζυγή πολυμερή σώματα, αναμένεται η δημιουργία ετεροεπαφής εξ αιτίας της διαφοράς ηλεκτροσυγγένειας. Επιπρόσθετα, διαμορφώνονται μεγαλύτερες επιφάνειες από δοτών-δεκτών για το διαχωρισμό φορτίων αλλά και συνεχής διάβαση για τη μεταφορά τους εξ αιτίας της μεγάλης δισδιάστατης δομής και του μονο-ατομικού πάχους του γραφενίου.

Το οξείδιο ινδίου-κασσίτερου (ITO), χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του, της οπτικής διαφάνειάς του και της ευκολίας με την οποία μπορεί να τοποθετηθεί πάνω σε μία λεπτή ταινία. Παρόλα αυτά, είναι πολύ ακριβό για μια εφαρμογή, όπως τα φωτοβολταϊκά. Επιπλέον, τα οξείδια μετάλλων, όπως το ITO, είναι εύθραυστα και επομένως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύκαμπτα υποστρώματα. Επίσης, το ITO παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, όπως η ευαισθησία σε οξέα και βάσεις κατά την διάρκεια της επεξεργασίας και ο σχηματισμός αντιδραστικής διεπιφάνειας με σουλφίδιο του ινδίου χαλκού, κατά τη διάρκεια πυροσυσσωμάτωσης υψηλής θερμοκρασίας. Επομένως, η εύρεση ενός

υποκατάστατου του ITO με παρόμοια απόδοση, αλλά και χαμηλότερο κόστος είναι σαφώς απαραίτητη [47].

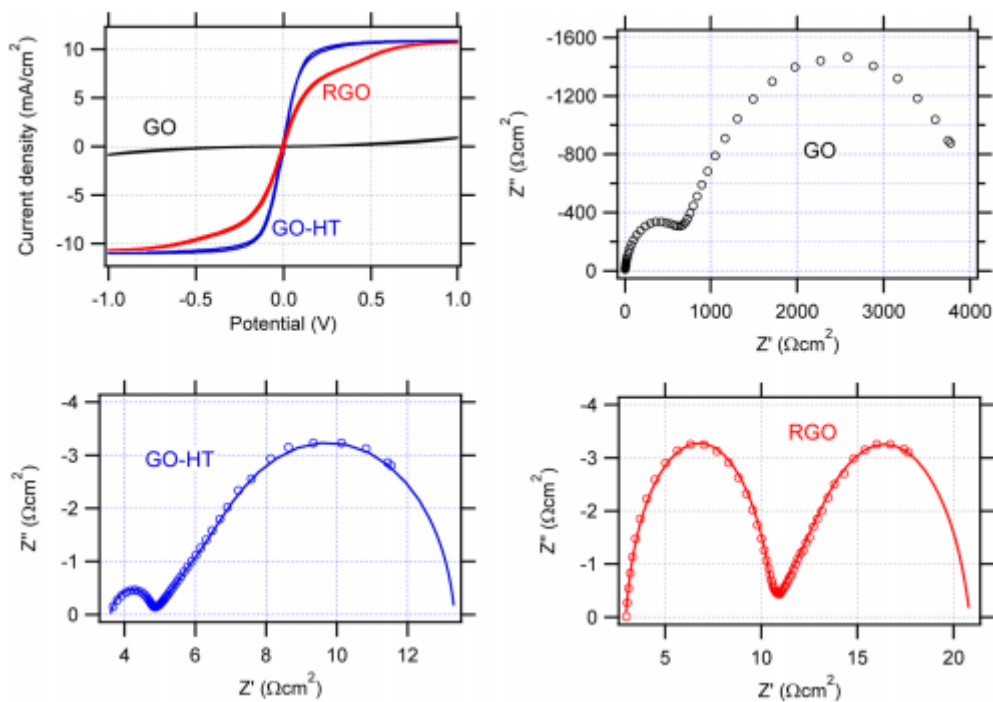
Το δισδιάστατο γραφένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο διαφανές αγώγιμο υλικό. Έχει αποδειχθεί ότι πολύ λεπτές μεμβράνες γραφενίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως άνοδοι σε φωτοβολταϊκά κελιά με απόδοση που πλησιάζει αυτήν του ITO, ενώ δεν εμφανίζουν τα προβλήματα τραχύτητας των νανοσωλήνων άνθρακα ή των νανοσυρμάτων. Το πάχος των φιλμ γραφενίου που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών είναι μεταξύ 4 και 7 nm και οι αντίστοιχες τιμές της διαπερατότητας και της αντίστασης του φύλλου είναι 85%-95% και 100 έως 500 k/sq [47].

Επομένως, η διαδικασία παρασκευής αυτών των ηλιακών κυψελίδων είναι απλή και βιώσιμη. Επίσης, αξιοποιεί τις ξεχωριστές πλεονεκτικές ιδιότητες τόσο του ημιαγώγιμου υποστρώματος όσο και των νανοσωλήνων για την κατασκευή αποδοτικών ηλιακών κελιών με χαμηλότερο κόστος και υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος. Αυτά τα φωτοβολταϊκά προσφέρουν μεγαλύτερη ευελιξία στην επιλογή των υλικών με κατάλληλα ενεργειακά διάκενα καλύπτοντας μεγαλύτερο εύρος του ηλιακού φάσματος. Ακόμη, αυτά τα φωτοβολταϊκά είναι περιβαλλοντικά πολύ σταθερά. Ωστόσο είναι κυρίως λεπτής μεμβράνης και έχουν χαμηλότερη απόδοση από την επιθυμητή περιοχή.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει για τη βελτίωση των υλικών των φωτοανόδων, αλλά λιγότερη προσοχή έχει δοθεί στο ηλεκτρόδιο κάθοδου. Το τελευταίο αποτελείται συνήθως από πλατίνα (FTO). Ο λόγος είναι ότι η πλατίνα (Pt) παρουσιάζει υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα προς το οξειδοαναγωγικό ζευγάρι  $I^-/I^{3-}$ , που είναι το πιο σύνηθες οξειδοαναγωγικό ζευγάρι στα ευαίσθητοποιημένα με χρωστική ηλιακά κελιά (DyeSensitized Solar Cells – DSC). Αν και η ποσότητα της πλατίνας που χρησιμοποιείται στην κάθοδο είναι πολύ μικρή, της τάξεως 10-100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , υπάρχει η επιθυμία να αντικατασταθεί με ένα φθηνότερο υλικό [48,49].

Ο άνθρακας είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένα μελετημένο υλικό, μετά την πλατίνα, για την εφαρμογή του σαν κάθοδος στα ηλιακά κελιά. Ενεργοποιημένα φύλλα γραφενίου (functionalized graphene sheets – FGS) έχουν χρησιμοποιηθεί για ιοδιούχο-μεσολαβητή ευαίσθητοποιημένα ηλιακά κελιά. Η καταλυτική δραστηριότητα των FGS συσχετίστηκε με την ποσότητα του οξυγόνου στον ανθρακικό σκελετό, μέχρι το συγκεκριμένο σημείο όπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα έγινε ελεγχόμενης απόδοσης. Αυτή η εργασία τόνισε περισσότερο τον ρόλο της εμπέδησης της διάχυσης Nernst στους πόρους του φιλμ άνθρακα [50]. Το GO εμφανίζεται σαν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τον σκοπό αυτό επειδή σχηματίζει ένα διάφανο, αγώγιμο και εύκαμπτο λεπτό φιλμ ηλεκτροδίων. Αυτό είναι ένα υλικό που διαλύεται στο νερό και ο αμφιφιλικός χαρακτήρας του προέρχεται από τη μεγάλη ποσότητα λειτουργικών ομάδων οξυγόνου πάνω στο

συμπυκνωμένο αρωματικό δίκτυο. Έτσι, τα διαλύματα-φιλμ του GO που εναποτέθηκαν πάνω σε γυαλί FTO είναι ισχυρά και ανθεκτικά στη φθορά. Η μηχανική τους σταθερότητα είναι πολύ μεγάλη και η δυνατή αυτή σύνδεση των φιλμ που αποτελούνται από GO πιθανώς οφείλεται στη στενή αλληλεπίδραση των υδροφιλικών ικανοτήτων του GO με την υδροξυλιωμένη επιφάνεια του FTO [51].



Εικόνα 37. Ηλεκτροχημική δραστηριότητα γυαλιών FTO ενισχυμένα με λεπτά φιλμ από οξείδιο γραφενίου (GO), μειωμένο οξείδιο γραφενίου (GO) και θερμικά επεξεργασμένο οξείδιο γραφενίου (GO-HT(heat-treated)). Η ηλεκτροχημική δραστηριότητα μελετήθηκε σε συμμετρικές κυψελίδες. Πάνω αριστερά : Κυκλικό βολταμόγραμμα με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s. Τα υπόλοιπα γραφήματα δείχνουν τα διαγράμματα Nyquist του φάσματος ηλεκτροχημικής εμπέδησης που μετρήθηκε στα 0 V από 65 kHz έως 0,1 Hz.

#### 2.4.2 Το γραφένιο ως αντιανακλαστικό επίστρωμα

Το γραφένιο ως αντιανακλαστικό επίστρωμα είναι πολύ σημαντικό σε σχεδιασμούς ηλιακών κελιών, καθώς αυτά τα επιστρώματα εμποδίζουν το εισερχόμενο φως από το να αντανακλάται πίσω στην ατμόσφαιρα. Η χρήση στρωμάτων γραφενίου ως αντιανακλαστική επίστρωση παράγει συγκρίσιμη τιμή ανάκλασης με εκείνη των συμβατικών αντιανακλαστικών επιστρώσεων που χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά, όπως το νιτρίδιο πυριτίου. Ο μονοστρωματικός χαρακτήρας του γραφενίου το κάνει ένα ιδανικό επιφανειακό στρώμα για επίπεδη, ανάγλυφη ή

κυματοειδή επιφάνεια. Η παρουσία του SiO<sub>2</sub> και ενός στρώματος γραφενίου επί των υποστρωμάτων οδηγεί σε σημαντική μείωση των τιμών του συντελεστή ανάκλασης σε όλο το υπεριώδες-ορατό φάσμα. Η αδρανής φύση του γραφενίου δίνει ένα ακόμα πλεονέκτημα σε αντιανακλαστικές εφαρμογές. Όμως για να αξιοποιηθούν αυτές οι αντιανακλαστικές ιδιότητες εναπόθεσης του γραφενίου σε μεγάλες περιοχές μπορεί να είναι σημαντικά περίπλοκο [52].

Επίσης, το επίστρωμα SiO<sub>2</sub> καλείται να αξιοποιήσει τις αντιανακλαστικές ιδιότητες του γραφενίου και το πάχος τους πρέπει να μεταβάλλεται για την επίτευξη χαμηλής αντανάκλασης, το οποίο είναι ένα αρκετά δύσκολο έργο. Επιπλέον, αυτό αυξάνει το συνολικό πάχος των ηλιακών κελιών και ως εκ τούτου κάνουν δύσκολη την εφαρμογή στις φωτοβολταϊκές εφαρμογές, καθώς το κόστος της κατασκευής αυξάνεται [52].

Πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε περοβσκίτης ως στρώμα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλιακή κυψελίδα που βασίζεται στον συνδυασμό ενός συλλέκτη φορτίου από οξείδιο του τιτανίου και γραφένιο, με απόδοση 15,6%. Πέραν της υψηλής απόδοσης, η κυψελίδα κατασκευάστηκε υπό συνθήκες χαμηλής σχετικά θερμοκρασίας, κάτω από 150 βαθμούς Κελσίου με εφαρμογή μιας τεχνικής βασισμένης σε διαλύτες [53].

### 2.4.3 Φωτοβολταϊκά ετεροεπαφής Γραφένιο-Πυρίτιο (G-Si)

Πρόσφατα, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη ηλιακών κελιών CNT(νανοσωλήνας άνθρακα)-Si των οποίων η απόδοση μετατροπής της ενέργειας αυξάνεται συνεχώς (10-15%) κατά την διάρκεια των τελευταίων χρόνων. Οι συσκευές κατασκευάζονται τυπικά με την εναπόθεση ενός μονού φιλμ CNT πάνω σε ένα πλακίδιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου τύπου n, για τον σχηματισμό CNT-Si επαφής και στην συνέχεια με το χημικό ντοπάρισμα του φιλμ CNT ώστε να βελτιωθούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες. Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά φωτοβολταϊκά πυριτίου που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες διάχυσης ντοπαρίσματος και μεταλλικά πλέγματα για την επάνω επαφή, η κατασκευή της ετεροσύνδεσης CNT-Si είναι μία διαδικασία χαμηλής θερμοκρασίας που βασίζεται σε εμπορικά πλακίδια, η οποία παρουσιάζει υψηλή απόδοση. Πολύ πρόσφατα δείχθηκε ότι μία κολλοειδής αντιανακλαστική επίστρωση επάνω σε ένα φιλμ CNT θα μπορούσε να ενισχύσει σημαντικά το ρεύμα βραχυκύκλωσης και να οδηγήσει σε μια βελτιωμένη απόδοση των ηλιακών κελιών άνω του 15%.

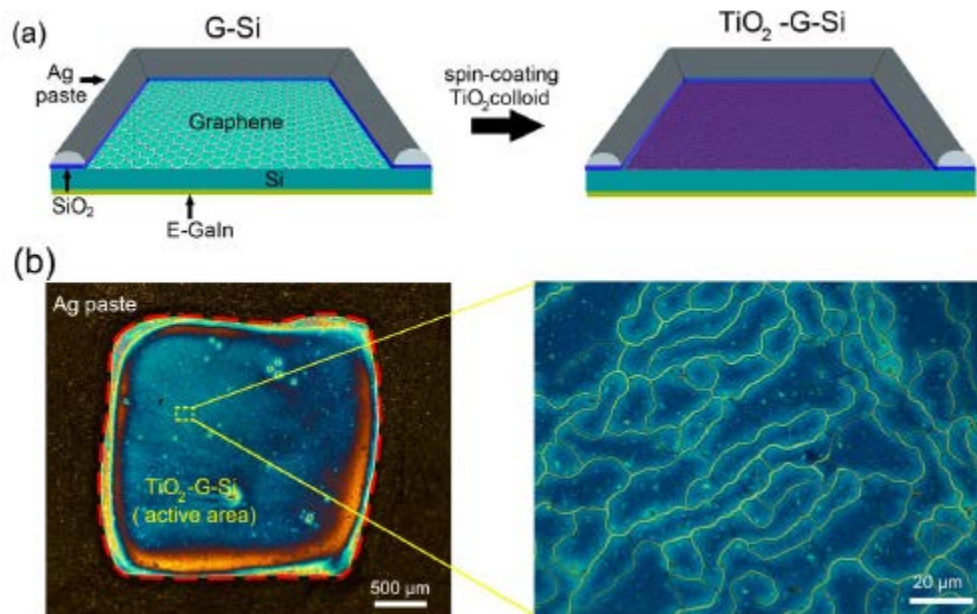
Όπως έχουμε αναφέρει το γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως μια δομή που λαμβάνεται με το ξετύλιγμα ενός CNT σε ένα επίπεδο φύλλο. Η δισδιάστατη δομή

του, το ατομικό πάχος και η υψηλή κινητικότητα φορέων καθιστούν το γραφένιο ιδανικό υλικό ηλεκτροδίου που θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε μία ποικιλία συσκευών λεπτών φιλμ. Όπως και οι CNTs, έτσι και τα στρώματα γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια σε φωτοβολταϊκά που βασίζονται σε πολυμερή αλλά και σε άλλους τύπους υλικών. Θα περίμενε κανείς το μοντέλο G-Si να λειτουργεί το ίδιο καλά με τα φωτοβολταϊκά CNT-Si. Πιο συγκεκριμένα σε σύγκριση με τους κυλινδρικούς CNTs, το επίπεδο φύλλο γραφενίου φαίνεται να είναι πιο συμβατό στην ενσωμάτωσή του με το επίπεδο Si. Στην πραγματικότητα, λίγες αναφορές έχουν γίνει για βελτίωση της απόδοσης των ηλιακών κελιών με χημικά ντοπαρισμένο γραφένιο πάνω σε πυρίτιο.

Μέχρι τώρα, η απόδοση μετατροπής ενέργειας των κελιών G-Si παραμένει κάτω από 10% και πολύ χαμηλότερη από αυτή των νανοσωλήνων-Si. Πιο πρόσφατα, χρησιμοποιήθηκε κολλοειδής αντιανακλαστική επικάλυψη  $\text{TiO}_2$  πάνω σε ηλιακό κελί με G-Si με αποτέλεσμα να αυξήσει την απόδοσή του σε 14,5% κάτω από κανονικό φωτισμό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αντιανακλαστική επικάλυψη τοποθετήθηκε με μια απλή διαδικασία spin-coating, η οποία αύξησε σημαντικά την πυκνότητα ρεύματος και την απόδοση μετατροπής του προσπίπτοντος φωτονίου σε ηλεκτρόνια έως και 90% σε όλη την ορατή περιοχή. Τα αποτελέσματα αυτά καταδεικνύουν μία μεγάλη υπόσχεση για την ανάπτυξη υψηλής απόδοσης ηλιακών κυττάρων G-Si. Η επιλογή του  $\text{TiO}_2$  έναντι άλλων υλικών καθορίστηκε κυρίως από τον δείκτη διάθλασής του ( $n_{\text{TiO}_2} \approx 2,2$ ), το μεγάλο ενεργειακό χάσμα και την άνετη επεξεργασία του σε λεπτά ομοιόμορφα στρώματα.

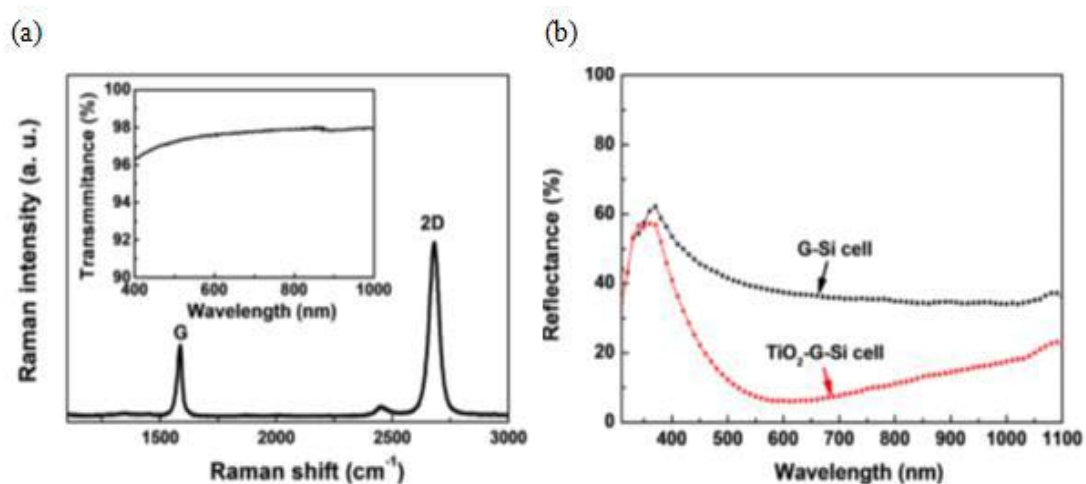
Το προκύπτον ηλιακό κελί μπορεί να απεικονιστεί ως μία δομή σάντουιτς που αποτελείται από ένα αντιανακλαστικό στρώμα  $\text{TiO}_2$  στην κορυφή, ένα πλακίδιο πυριτίου στην βάση και ένα στρώμα γραφενίου στην μέση (εικόνα 38a). Η οπτική εικόνα έδειξε ότι μετά την επίστρωση του  $\text{TiO}_2$  το χρώμα της περιοχής αλλάζει από φωτεινό γκρι σε σκούρο μπλε, υποδεικνύοντας ισχυρή αναστολή της αντανάκλασης του φωτός από την επιφάνεια Si. Το στρώμα  $\text{TiO}_2$  ήταν ομοιόμορφο κατά μήκος του κελιού, που χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα, και μετά την ξήρανση (εικόνα 38b) φάνηκαν πολλές μικρορωγμές.





Εικόνα 38. Διαδικασία κατασκευής των  $\text{TiO}_2\text{-G-Si}$  ηλιακών κελιών. (α) Απεικόνιση της διαδικασίας spin-coating στην οποία ένα κολλοειδές  $\text{TiO}_2$  εφαρμόστηκε σε ένα κελί G-Si ως αντανάκλαστική επίστρωση. (β) Οπτική εικόνα μιας  $\text{TiO}_2\text{-G-Si}$  ηλιακής κυψέλης [54].

Παρατηρήθηκε επίσης, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ότι παρόλο που η επίστρωση  $\text{TiO}_2$  έσπασε κατά την διάρκεια της ξήρασης και συρρικνώθηκε αποκτώντας ρωγμές, το υπόστρωμα γραφενίου παρέμεινε συνεχές, λόγω της λείας επιφάνειάς του και των καλών του μηχανικών ιδιοτήτων. Η παρουσία τόσων πολλών μικρορωγμών σε ολόκληρη την ενεργή περιοχή επιτρέπει αποτελεσματικότερο χημικό ντόπινγκ των ηλιακών κελιών δεδομένου ότι οι ατμοί του οξέος θα μπορούν να έχουν ευκολότερη πρόσβαση στην επιφάνεια του γραφενίου μέσα στην ραγισμένη περιοχή.



Εικόνα 39. (a) Φάσμα Raman και φάσμα μετάδοσης φωτός (inset) μονοστρωματικού γραφενίου που χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλιακών κελιών. (b) Φάσμα ανάκλασης φωτός του G-Si ηλιακού κυττάρου πριν (μαύρο) και μετά (κόκκινο) την κολλοειδή επίστρωση  $\text{TiO}_2$  δείχνοντας αντιανακλαστική επίδραση [54].

Η αντανάκλαστικότητα του ηλιακού κυττάρου G-Si πριν την επικάλυψη ήταν πολύ υψηλή, σχεδόν 40% σε όλο το φάσμα μήκους κύματος από 400-1100 nm. Αυτό συμβαίνει γιατί το γραφένιο είναι ένα πολύ λεπτό και διαφανές στρώμα, με μικρή τροποποίηση σχετικά με την ανακλαστική επιφάνεια του Si. Αντίθετα, το ηλιακό κελί  $\text{TiO}_2$  έδειξε μειωμένη ανακλαστικότητα στο ίδιο εύρος μήκους κύματος.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η απόδοση των ηλιακών κελιών G-Si εξαρτάται επίσης και από τις προσμίξεις του γραφενίου. Όπως έχει αποδειχτεί, οι προσμίξεις στην επιφάνεια του γραφενίου οδηγούν σε κακή συμπεριφορά της δίοδου. Επιπλέον, όσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός τροφοδοσίας υδρογονανθράκων τόσο χαμηλότερη είναι η διαπερατότητα ορατού φωτός και μεγαλύτερη η αντίσταση του φύλλου γραφενίου [54].

### 3.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ είναι μία τεχνική η οποία δίνει λεπτομερείς πληροφορίες για την κρυσταλλογραφική δομή των φυσικών και συνθετικών υλικών χωρίς να τα καταστρέφει. Το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ 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-Χ γίνεται από μία λυχνία, από την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων υπό υψηλή τάση ( $\approx 40\text{kV}$ ) προσκρούει σε έναν μεταλλικό στόχο, π.χ. χαλκό (άνοδο). Η άνοδος παράγει ένα συνεχές φάσμα, την λευκή ακτινοβολία ( $K_a$ ) και μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος ( $K_b$ ). Τα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του μετάλλου που αποτελεί την άνοδο (πίνακας 1). Οι ακτίνες αφού διέλθουν από ένα διάφραγμα και μία 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  $K_b$  και τη λευκή ακτινοβολία, πριν φτάσει στον ανιχνευτή.

Πίνακας 1. Μήκος κύματος και Ενέργεια ιοντισμού για διαφορετικά μεταλλικά υλικά

Στοιχείο	$K_a$ (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  $2\theta$ ) συλλέγοντας τις ακτίνες-Χ, 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 μία διάταξη κρυσταλλογραφικών επιπέδων που περιέχουν τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα (τα προαναφερθέντα επίπεδα Miller). Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-Χ.

### 3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (IR) είναι μία 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 υπέρυθη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφούμενη υπέρυθη 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 υπέρυθη 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.

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 βάρος. Με απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος μπορεί να υπάρχει 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.

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 στη 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.

Η **φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)** χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με την οποία μετράται ολόκληρο το φάσμα με μία σάρωση στην περιοχή του υπέρυθρου. Η ανάλυση Fourier είναι μία διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε μία σειρά ημιτόνων και συνημίτονων οι οποίες καλούνται σειρές Fourier.

Το φασματόμετρο (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.

### 3.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία ακόμα τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της δομής των παραγόμενων νανοϋβριδικών υλικών. Τα κύρια πλεονεκτήματά της είναι ότι είναι μία γρήγορη τεχνική, για την εφαρμογή της οποία δεν απαιτείται προετοιμασία των δειγμάτων, ενώ παράλληλα κατά τη μέτρησή τους τα προς χαρακτηρισμό υλικά δεν καταστρέφονται ή αλλοιώνονται.

Η φασματοσκοπία Raman ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολή της συχνότητας, όταν το φως σκεδάζεται από μόρια. Για καθαρά πρακτικούς λόγους συνηθίζεται τα παρατηρούμενα αποτελέσματα να εκφράζονται σε κυματαριθμούς αντί συχνότητων. 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 ( $\lambda$ ) 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 ( $\approx 10^{-5} - 10^{-7}$ ) του συνολικά σκεδαζόμενου φωτός.

Το φαινόμενο Raman είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δονητικής και/ή της περιστροφικής κίνησης των μορίων ή ατόμων ενός κρυστάλλου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή με τα φωτόνια. Τα προσπίπτοντα φωτόνια αλληλεπιδρούν με την ύλη με τέτοιο τρόπο ώστε η ενέργεια κερδίζεται ή χάνεται, με αποτέλεσμα τα σκεδαζόμενα φωτόνια να μεταβάλλουν τη συχνότητά τους.

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 ιδιότητές 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.

Τα φασματομέτρα 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 καθαρότητάς τους.

### 3.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση ή θερμοβαρυμετρία είναι η τεχνική χαρακτηρισμού υλικών αλλά και ποσοτικής ανάλυσης. Βασίζεται στην απώλεια μάζας μιας 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 θερμοβαρυμετρίας 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 και 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 τον ρυθμό με τον οποίο η μάζα μεταβάλλεται και είναι γνωστή ως διαφορική θερμοβαρυμετρική καμπύλη (Differential Thermo gravimetric curve – DTG).

### 3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- 1) Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- 2) Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 3) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- 4) Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα

### 3.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM)

Το μικροσκόπιο FESEM λειτουργεί με ηλεκτρόνια, τα οποία ελευθερώνονται από μία 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, που αναπαράγεται σε μία οθόνη ή σε μία ψηφιακή εικόνα. Για να παρατηρηθεί ένα αντικείμενο με την τεχνική FESEM πρέπει αρχικά να καταστεί αγωγίμο. Αυτό πραγματοποιείται με την επικάλυψη των δειγμάτων από ένα πολύ λεπτό στρώμα χρυσού, της τάξης 1,5-3 nm.

### 3.7 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (LSV) και Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης είναι μία μέθοδος γραμμικής απόκρισης που βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς της ηλεκτροχημείας, όπως στην κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων, στη μελέτη της ηλεκτρικά φορτισμένης διπλοστιβάδας, στις μπαταρίες, στη διάβρωση, στην ηλεκτροχημεία στερεής κατάστασης και στην ηλεκτροχημεία βιοχημικών συστημάτων. Σύμφωνα με αυτή, το σύστημα διαταράσσεται από ρεύμα ή δυναμικό ημιτονοειδούς μορφής, μικρού πλάτους τέτοιο ώστε η απόκριση να περιλαμβάνει μόνο τους όρους πρώτης τάξης της σειράς Taylor της μη γραμμικής σχέσης ρεύματος-δυναμικού. Διακρίνονται δύο τρόποι εφαρμογής της μεθόδου:

1. Μέτρηση της εμπέδησης σαν συνάρτηση της συχνότητας μιας μικρού πλάτους ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού η οποία υπερτίθεται σε ένα συνεχές σταθερό δυναμικό υποβάθρου (bias dc potential). Το φάσμα της εμπέδησης μετριέται για διάφορες τιμές του εφαρμοζόμενου dc δυναμικού. Αυτή η μέθοδος



ονομάζεται “Electrochemical Impedance Spectroscopy” ή “Impedance Voltammetry”.

2. Υπέρθυση μίας ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού (μικρού πλάτους και σταθερής συχνότητας) και μίας γραμμικά μεταβαλλόμενης συνεχούς τάσης υποβάθρου με ταυτόχρονη μέτρηση της εναλλασσόμενης συνιστώσας του ρεύματος. Αυτή η τεχνική ονομάζεται “Alternative Current Polarography” ή “Alternative Current Voltammetry”. Σε αυτήν την περίπτωση ουσιαστικά παίρνουμε το αντίστροφο της σύνθετης αντίστασης που ονομάζεται “admittance” (αγωγιμότητα).

Με την EIS εξετάζεται η εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) μιας διεπιφάνειας σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Από τις σχετικές αποκρίσεις προτείνονται αντίστοιχα RC κυκλώματα και με μαθηματικές τεχνικές προσαρμογής υπολογίζονται οι τιμές των R και C. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για να καθοριστούν:

α. οι ιδιότητες της ηλεκτρικής διεπιφάνειας, όπως ο ρυθμός αντίδρασης, οι σταθερές ταχύτητας, η ηλεκτροχωρητικότητα, οι συντελεστές διάχυσης, η σταθερά ταχύτητας προσρόφησης, οι μηχανισμοί αντιδράσεων

β. οι παράμετροι του υλικού, όπως η αγωγιμότητα, η διηλεκτρική σταθερά, η ευκινησία φορτίου, το πάχος φιλμ, η παρουσία πόρων και ρωγμών

Η συνολική αντίσταση στην κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, προερχόμενη από αντιστάσεις, πυκνωτές, πηνία, ονομάζεται εμπέδηση, συμβολίζεται με Z, έχει μονάδα μέτρησης το  $\Omega m$ .

Υπολογίζοντας τις τιμές της εμπέδησης Z για διάφορες τιμές  $\omega$ , σχεδιάζεται η γραφική παράσταση **Nyquist** του φανταστικού μέρους σε συνάρτηση με το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z για διάφορες τιμές  $\omega$ . Η διάμετρος του ημικυκλίου που έχει το κέντρο του στον άξονα των πραγματικών αριθμών ισούται με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου και έχει πραγματική τιμή, ενώ η απόσταση του ημικυκλίου από τον πραγματικό άξονα αντιπροσωπεύει την μέγιστη συχνότητα και δεν παρεμβάλεται στη μέτρηση.

### 3.8 Ηλεκτρικές μετρήσεις – χαρακτηριστικά διαγράμματα J – V (Current density–voltage J–V) με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV)

Από τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J – V) μπορεί να υπολογιστεί η ηλεκτρική απόδοση των φ/β κυψελίδων, όπως επίσης και μια σειρά από άλλα χρήσιμα μεγέθη, οι ορισμοί των οποίων παρουσιάζονται στη συνέχεια:

i.  $J_{sc}$ : είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για μηδενική τάση (βραχυκύκλωμα).

ii.  $V_{oc}$ : είναι η μέγιστη τιμή της τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (ανοικτό κύκλωμα).

iii.  $J_{mp}$ : είναι η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.

iv.  $V_{mp}$ : είναι η τιμή της τάσης στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.

v. FF (fill factor): ονομάζεται παράγων πλήρωσης και η τιμή του συνδέεται με την απόκλιση της συμπεριφοράς της κυψελίδας από την ιδανική συμπεριφορά, όπου ο FF = 1. Υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

vi.  $\eta$ : η απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο :

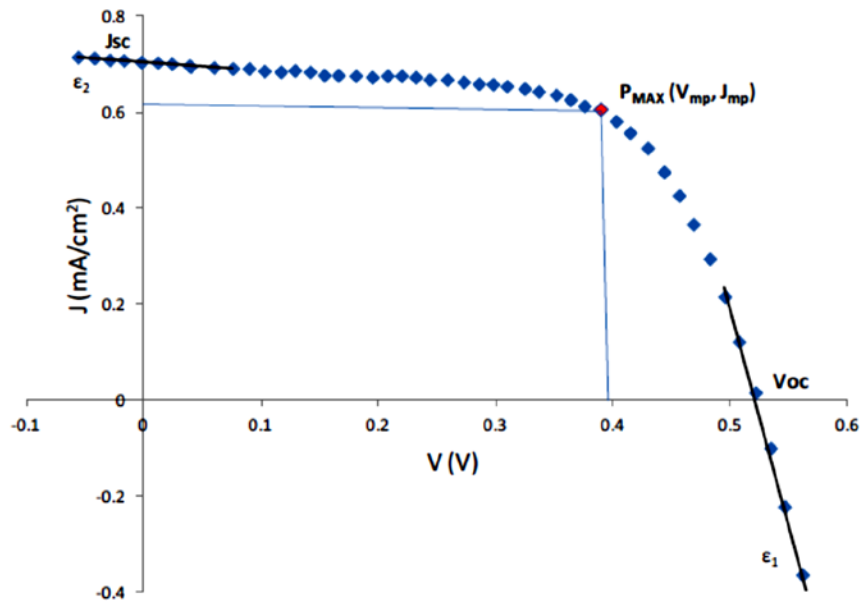
$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{A \cdot G_T} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{G_T}$$

όπου  $P_{out}$  η παραγόμενη ισχύς (W),  $P_{in}$  η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W), A το εμβαδόν της επιφάνειας της φ/β κυψελίδας ( $m^2$ ) και  $G_T$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $W/m^2$ ).

Το διάγραμμα J-V παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψελίδας, ανάμεσα στα οποία είναι το φωτόρευμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ , η φωτοτάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  και οι τιμές  $I_{mp}$  και  $V_{mp}$  για το ρεύμα και την τάση στο σημείο όπου η κυψελίδα παράγει τη μέγιστη ισχύ  $P_{max}$ . Η μέγιστη παραγόμενη ισχύς αντιπροσωπεύεται από το εμβαδόν του μεγαλύτερου ορθογωνίου παραλληλογράμμου που δύναται να σχηματιστεί από ένα σημείο της γραφικής παράστασης J-V και τις κάθετες στους άξονες συντεταγμένων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 40. Επίσης, το μέγιστο θεωρητικό παραγόμενο δυναμικό αντιστοιχεί στη διαφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και της ενέργειας Fermi ( $E_F$ ) του

ημιαγωγού. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνδυάζονται και μας δίνουν τον παράγοντα πλήρωσης (Fill Factor, FF).

Ένα τυπικό διάγραμμα J-V μιας ευαισθητοποιημένης φ/β κυψελίδας φαίνεται στην Εικόνα 40, όπως επίσης και τα χαρακτηριστικά μεγέθη που αναφέρθηκαν και πιο πάνω.



Εικόνα 40. Χαρακτηριστικό διάγραμμα J-V ευαισθητοποιημένης φ/β κυψελίδας

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου – χαλκογενών ενώσεων και στη συνέχεια ο χαρακτηρισμός τους κάνοντας χρήση των μεθόδων, οι οποίες αναλύθηκαν παραπάνω, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία προετοιμασίας των επιθυμητών υλικών.

### 4.1 Παραγωγή Οξειδίου του Γραφενίου

Αρχικά έγινε η παραγωγή του οξειδίου του γραφενίου από καθαρή σκόνη γραφίτη σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Συγκεκριμένα, 1g γραφίτη προστέθηκε σε διάλυμα το οποίο αποτελούταν από 40mL συμπυκνωμένου θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ , 98%) και 0,75g νιτρικού νατρίου ( $NaNO_3$ ) υπό έντονη ανάδευση για μία ώρα σε λουτρό πάγου. Κατά την ανάδευση αυτή προστέθηκαν αργά, ακόμα 5g υπερμαγγανικού καλίου ( $KMnO_4$ ) και το διάλυμα διατηρήθηκε στο λουτρό για άλλες 2 ώρες σε θερμοκρασία κάτω από  $10^\circ C$ , με σκοπό τη ψύξη του διαλύματος, λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που πραγματοποιούταν. Το διάλυμα αυτό απέκτησε ένα πράσινο-καφέ χρώμα και μετά την ανάδευση παρέμεινε σε ηρεμία για 5 μέρες ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση του γραφίτη.

Μετά την ολοκλήρωση της οξείδωσης, στο διάλυμα, το οποίο είχε πλέον αποκτήσει καφέ χρώμα, προστέθηκαν 140mL υδατικού διαλύματος θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ , 5%) ώστε να αποσυντεθούν τα άλατα που είχαν σχηματισθεί, με τη μορφή ιζήματος, από τη διαδικασία της οξείδωσης. Το διάλυμα μετά θερμάνθηκε στους  $98^\circ C$  για 1 ώρα υπό ανάδευση με αποτέλεσμα να λάβει ένα σκούρο γκρι-μαύρο χρώμα. Έπειτα, η θέρμανση διακόπηκε και όταν η θερμοκρασία του διαλύματος έπεσε κάτω από τους  $60^\circ C$ , προστέθηκε σε αυτό διάλυμα 4mL υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ , 30%) υπό ανάδευση για άλλες 2 ώρες. Το μίγμα άρχισε σταδιακά να λαμβάνει ένα ανοιχτό κιτρινωπό χρώμα, το οποίο είναι αντιπροσωπευτικό του υψηλού βαθμού οξείδωσης που έχει υποστεί ο γραφίτης.

Ακολούθως, για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων  $KMnO_4$  και άλλων παραγώγων όπως  $Mn_2O_7$ , πραγματοποιήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά το μίγμα υπέστη φυγοκέντριση για 10 λεπτά στα 4000 rpm ώστε να απομακρυνθεί το αρχικό διαλυτικό μέσο, μετά εκπλύθηκε με 1200mL υδατικού διαλύματος 3%  $H_2SO_4$  με 0,5%  $H_2O_2$  και, στη συνέχεια, βυθίστηκε σε λουτρό υπερήχου για 10 λεπτά ώστε να αποφλοιωθεί το οξείδιο του γραφίτη και να σχηματιστούν φύλλα οξειδίου του

γραφενίου. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 7 φορές μέχρις ότου το υπερκείμενο υγρό να είναι καθαρό και το ίζημα να μην περιέχει λευκό άλας. Για να εξαιρεθούν οποιαδήποτε μεταλλικά ιόντα, το τελικό μίγμα καθαρίστηκε με 300mL υδατικού διαλύματος 3% HCl για 2-3 φορές με ανάμιξη και φυγοκέντριση, και μετά με αποσταγμένο νερό μέχρι το pH του να φτάσει την τιμή 7. Τέλος, το μίγμα καθαρίστηκε με ακετόνη και στέγνωσε σε φούρνο υπό κενό στους 60°C για 12 ώρες. Μετά την ξήρανση, το γραφένιο ελήφθει υπό τη μορφή φλοιού και ακολούθησε λειοτρίβιση, ζύγιση και συλλογή του προϊόντος.

## 4.2 Παραγωγή Νανοϋβριδικών υλικών

Κατ' αρχάς, σκοπός ήταν η παρασκευή 7 διαφορετικών νανοϋβριδικών υλικών γι' αυτό η παρακάτω διαδικασία πραγματοποιήθηκε 7 φορές, μία για κάθε υλικό.

Αρχικά, το οξείδιο του γραφενίου (GO) ενεργοποιήθηκε με την προσθήκη CTAB (cetyl trimethylammonium bromide), που είναι ένας κατιονικός πολυηλεκτρολύτης ο οποίος δρα κυρίως σαν επιφανειοδραστικό, και την προσθήκη του ανιονικού πολυηλεκτρολύτη PSS (poly sodium 4-styrenesulfonate). Συγκεκριμένα, 30mg οξειδίου του γραφενίου διασκορπίστηκαν ομοιογενώς σε 40mL ενός υδατικού διαλύματος από CTAB 1% με τη χρήση υπερήχων για 30 λεπτά και ακολούθησε φυγοκέντριση. Στη συνέχεια το οξείδιο του γραφενίου διαλύθηκε σε 40mL υδατικού διαλύματος PSS 1% και το διάλυμα ανακατεύτηκε για 30 λεπτά και έπειτα έγινε χρήση υπερήχων για άλλα 30 λεπτά. Ύστερα από αυτό, το διάλυμα αποθηκεύτηκε για 12 ώρες.

Η περίσσεια του PSS απορρίφθηκε με φυγοκέντριση και μετά το οξείδιο του γραφενίου διαλύθηκε με χρήση υπερήχων σε 40mL διαλύματος EG (ethylene glycol) για 30 λεπτά. Ακολούθως, για τη δημιουργία 7 διαφορετικών νανοϋβριδικών υλικών παραλήφθηκαν οι εξής ποσότητες:

1. 0,064g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1M) και
2. 0,032g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,05M),
3. 0,044g  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1M) και
4. 0,022g  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,05M),
5. μίγμα 0,064  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 0,088g  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,2M),
6. μίγμα 0,032  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 0,044g  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1M) και
7. μίγμα 0,016g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 0,022g  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,05M)

Κάθε μία από τις παραπάνω ποσότητες διαλύθηκε σε 40mL διαλύματος EG/ενεργοποιημένου (GO) και στο διάλυμα έγινε χρήση υπερήχων για τον

σχηματισμό ενός σταθερού εναιωρήματος. Στο σημείο αυτό, προστέθηκαν 3,6g NaAc (sodium acetate) και 1,0g PEG (poly-ethylene glycol) υπό συνεχή ανάδευση για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το εναιώρημα σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο Teflon από ανοξείδωτο ατσάλι (χωρητικότητας 200mL) και θερμάνθηκε στους 200°C για 12 ώρες, ακολουθώντας ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, μετά από διήθηση λήφθηκε ένα μαύρο ίζημα, το οποίο ξεπλύθηκε με αιθανόλη και ξηράθηκε σε φούρνο υπό κενό στους 60°C για 12 ώρες.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε μία σειρά αναλύσεων με σκοπό τον χαρακτηρισμό της χημικής και κρυσταλλικής τους δομής, της θερμικής τους σταθερότητας, της μορφολογίας τους και κυρίως της πιστοποίησης της επιτυχημένης παρασκευής των νανοϋβριδικών υλικών GO/Cu, GO/Co, GO/Cu-Co. Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό το χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων είναι οι ακόλουθες:

- Φασματοσκοπία Raman
- Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)
- Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) – Εκπομπής Πεδίου (FESEM)
- Ηλεκτρικές Μετρήσεις με Χαρακτηριστικά Διαγράμματα J-V

Τα αποτελέσματα των παραπάνω μεθόδων παρουσιάζονται και χαρακτηρίζονται στην παρούσα ενότητα.

### 5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

Για τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων της παρούσας μελέτης μέσω της φασματοσκοπίας Raman, χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο Renishaw in Via Reflex με μονοχρωματική δέσμη λέιζερ δίοδου με μήκος κύματος 514,4 nm σαν πηγή διέγερσης.

Η φασματοσκοπία Raman είναι ένα ισχυρό εργαλείο για το χαρακτηρισμό των διαφορετικών τύπων νανοδομών άνθρακα με  $sp^2$  υβριδισμό και την επίδραση των διαταραχών στις δομές του, καθώς μπορεί να παρέχει πληροφορίες που αφορούν τις δονήσεις, περιστροφές και άλλες χαμηλής συχνότητας μεταβάσεις των μορίων των χημικών δεσμών. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ενέργεια των φωνονίων Stokes μετατοπίζεται λόγω της διέγερσης του GO από την δέσμη λέιζερ, με αποτέλεσμα στο φάσμα σκέδασης Raman του οξειδίου του γραφενίου να παρουσιάζονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές [55],[56].

- Κορυφή D, η οποία εμφανίζεται στα  $1350\text{ cm}^{-1}$  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 υδροξυ- και εποξυ- ομάδων.

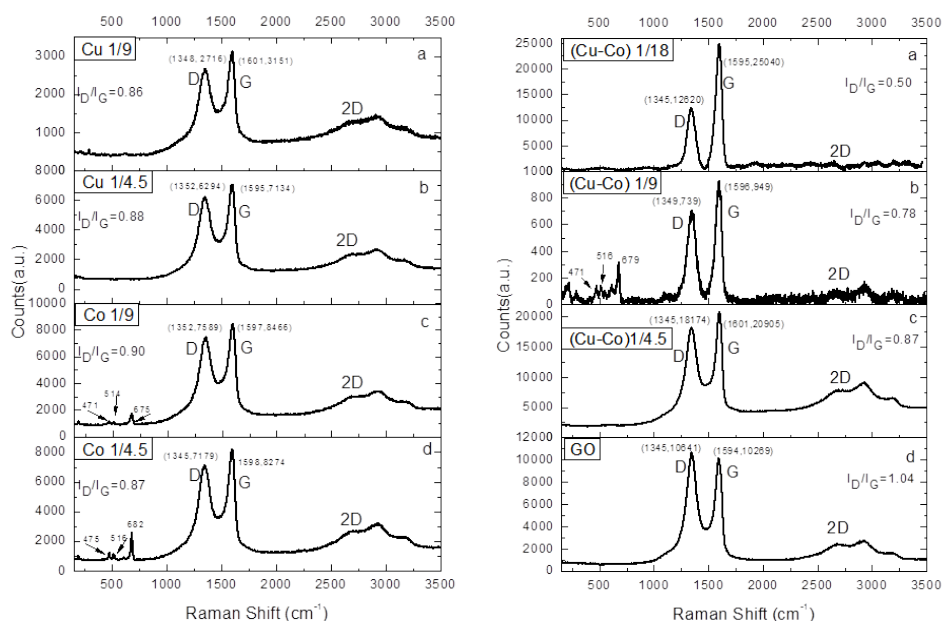
- Η κορυφή G, εμφανίζεται στα  $1600\text{ cm}^{-1}$ , είναι κοινή για όλα τα  $sp^2$  ανθρακικά υλικά και οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών C-C.
- Η κορυφή 2D, εμφανίζεται στο εύρος  $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ , αντιστοιχεί σε υψηλής ενέργειας διαδικασία δεύτερης τάξης και είναι χαρακτηριστική 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 διάφορων νανοσωματιδίων [57]. 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 που 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 τον 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 [55],[56],[57].



## Φάσματα Raman του οξειδίου του γραφενίου και των νανοϋβριδικών υλικών



Διάγραμμα 1. Φάσματα Raman GO και νανοϋβριδικών υλικών

Στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 1) στο φάσμα σκέδασης Raman του GO παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή D στα  $1345\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδεικνύει την παρουσία ελαττωματικών  $sp^3$  περιοχών, οι οποίες προκλήθηκαν από την οξείδωση του γραφίτη στην επιφάνεια και τα άκρα του γραφιτικού δικτύου και σχετίζεται με την κατάσταση των k-point φωνονίων της  $A_{1g}$  συμμετρίας υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα [58]. Η κορυφή G του GO εμφανίζεται στα  $1594\text{ cm}^{-1}$ , η οποία είναι κοινή για όλα τα  $sp^2$  ανθρακικά υλικά, σχετίζεται με το  $E_{2g}$  φωνόνιο των ατόμων  $Csp^2$  και οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών C-C [59,60]. Η κορυφή 2D εμφανίζεται με ευρεία κατανομή στα  $2680\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποτελεί στοιχείο που οδηγεί το συμπέρασμα ότι το GO αποτελείται από λίγα στρώματα [61,62]. 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 το αποτέλεσμα του φάσματος Raman είναι 1,04.

Στα φάσματα σκέδασης Raman, όπως προέκυψαν και για τα δύο δείγματα GO/Co, παρατηρείται η ύπαρξη τριών κορυφών στις περιοχές  $471-475\text{ cm}^{-1}$ ,  $514-516\text{ cm}^{-1}$  και  $679-682\text{ cm}^{-1}$  και μπορούν να αποδοθούν στις  $E_g$ ,  $F_{2g}$  και  $A_{1g}$  καταστάσεις του  $Co_3O_4$ , πιστοποιώντας την παρουσία των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου [63]. Η απουσία κορυφών του οξειδίου του χαλκού, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD που ακολουθούν στην επόμενη ενότητα, υποδεικνύουν την παρουσία μεταλλικού χαλκού στα νανοϋβριδικά υλικά [64]. Στα φάσματα σκέδασης Raman για τα δείγματα GO/Co-Cu,

παρατηρούνται μόνο οι κορυφές του GO, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία μεταλλικού χαλκού και κοβαλτίου.

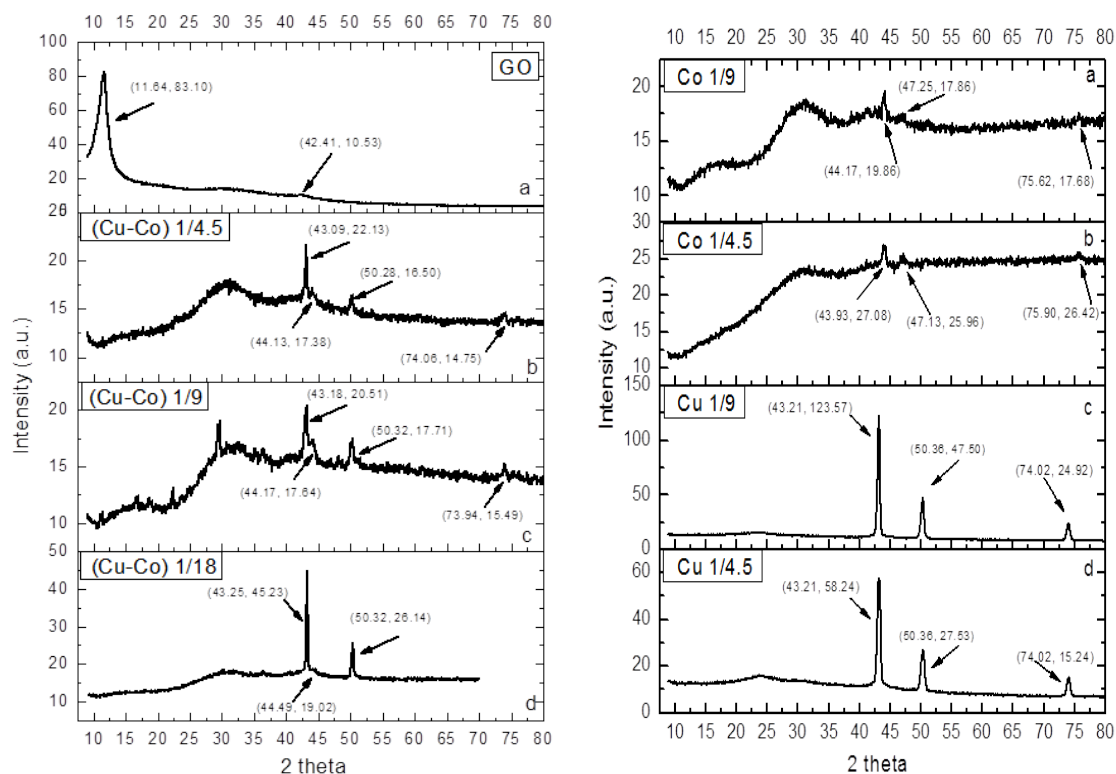
Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές κορυφές του GO, παρατηρείται μετάβαση της D κορυφής στα δείγματα σε υψηλότερες συχνότητες σε εύρος που κυμαίνεται από 3-7  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ η ένταση της κορυφής, συγκριτικά με την ένταση της G κορυφής, είναι μικρότερη και ευρείας κατανομής και στην G κορυφή παρατηρείται μετάβαση σε υψηλότερες συχνότητες σε εύρος 1-7  $\text{cm}^{-1}$ .

Τέλος, ο λόγος  $I_D/I_G$  για τα φάσματα έτσι όπως παρουσιάζονται λαμβάνει τις τιμές 0,86, 0,88, 0,90, 0,87, 0,50, 0,78 και 0,87, που είναι μικρότερες τιμές από αυτές του GO και συγκεκριμένα οι μικρότερες από αυτές εντοπίζονται στα νανοϋβριδικά υλικά που περιέχουν μίγμα Cu και Co στις μεγαλύτερες αναλογίες, γεγονός που καταδεικνύει την εν μέρει μετατροπή του GO σε rGO.

## 5.2 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 και η περιοχή σάρωσης όλων των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε ήταν για γωνίες 2θ.

## Διαγράμματα οξειδίου του γραφενίου και νανοϋβριδικών υλικών



Διάγραμμα 2. Διαγράμματα XRD για GO και νανοϋβριδικά υλικά

Από τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το GO παρατηρείται έντονη κορυφή περίθλασης για γωνία  $2\theta$  ίση με  $11,64^\circ$ , η οποία αντιστοιχεί στην ανάκλαση των ακτίνων-X από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (001). Ακόμη, μία αρκετά ασθενής κορυφή εμφανίζεται για γωνία  $2\theta$  ίση με  $42,41^\circ$ , η οποία αντιστοιχεί στην ανάκλαση των επιπέδων (100). Το γεγονός ότι δεν εμφανίζεται η (002) κορυφή, υποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση των στρωμάτων οξειδίου του γραφενίου από τα γραφιτικά φύλλα [65,66].

Όσον αφορά τα διαγράμματα που λήφθηκαν κατά την XRD ανάλυση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, παρατηρείται ότι στα διαγράμματα των δειγμάτων που περιέχουν Co με αναλογίες 1/4,5 και 1/9 εμφανίζονται 3 κορυφές σε γωνίες  $2\theta$ ,  $44^\circ$ ,  $47,2^\circ$  και  $75,9^\circ$  οι οποίες αντιστοιχούν στις (111), (101) και (110) ανακλάσεις του κοβαλτίου αντίστοιχα [67,68].

Επιπλέον, στα διαγράμματα των δειγμάτων που περιέχουν Cu και στις δύο αναλογίες (1/4,5 και 1/9) εμφανίζονται επίσης 3 κορυφές σε γωνίες  $2\theta$ ,  $43,2^\circ$ ,  $50,4^\circ$  και  $74^\circ$ , οι οποίες αντιστοιχούν στην (111), (200) και (220) κυβική κρυσταλλική δομή του χαλκού [69].

Τέλος, στα διαγράμματα των δειγμάτων που περιέχουν μίγμα Co-Cu εμφανίζονται τόσο οι κορυφές των GO-Co όσο και των GO-Cu νανοϋβριδικών υλικών. Στις τρεις αναλογίες του υλικού (1/4,5, 1/9 και 1/18) έχουμε την εμφάνιση τεσσάρων κορυφών σε γωνίες  $2\theta$ ,  $44,2^\circ$  που αντιστοιχεί στην ανάκλαση του Co,  $43,2^\circ$ ,  $50,3^\circ$  και  $74^\circ$  που οφείλονται στις ανακλάσεις του Cu αντίστοιχα. Η εμφάνιση αυτή υποδεικνύει τον σχηματισμό τόσο των Co όσο και των Cu νανοσωματιδίων πάνω στην περιοχή του GO.

Όσον αφορά το GO, η χαρακτηριστική κορυφή στα  $2\theta=11^\circ$  έχει εξαφανιστεί σε όλα τα διαγράμματα των νανοϋβριδικών υλικών και μία πολύ χαμηλή κορυφή εμφανίζεται στα  $2\theta=22,5^\circ$  που αντιστοιχεί στην (002) περίθλαση του rGO. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι κατά την υδροθερμική επεξεργασία από το GO εν μέρει προκύπτει rGO και τα φύλλα γραφενίου είναι λιγότερα στοιβαγμένα στα τελικά νανοϋβριδικά υλικά [70].

Επιπροσθέτως, οι αιχμηρές κορυφές που παρουσιάζονται στα διαγράμματα XRD υποδηλώνουν την καλή κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, ενώ το γεγονός ότι είναι ευρείες οι κορυφές καταδεικνύει το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων.

### 5.3 Αποτελέσματα Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA)

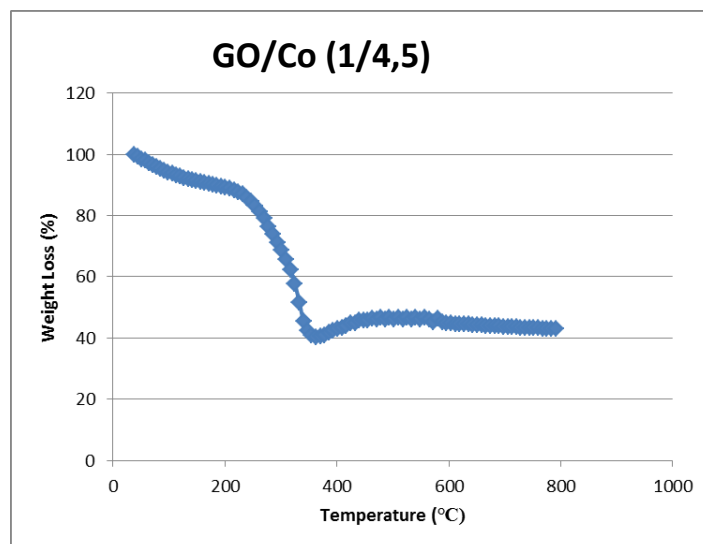
Με σκοπό τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις σε θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα των θερμοβαρυμετρικών αναλύσεων.

Όσον αφορά τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο δείγμα GO/Co 1/4,5, το οποίο παρασκευάστηκε με τη μικρότερη ποσότητα άλατος (0,044g), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.

Η θερμική ανάλυση του συγκεκριμένου δείγματος παρουσιάζει την πρώτη απώλεια μάζας σταδιακά από την αρχή της θέρμανσης του μέχρι τους  $200^\circ\text{C}$  και είναι της τάξεως του 10%, όπου και πραγματοποιείται εξάτμιση τυχόν υγρασίας και υπολειμμάτων διαλύτη.

Στη συνέχεια, ακολουθεί μία τεράστια απώλεια μάζας της τάξεως του 50% έως τους  $380^\circ\text{C}$ , όπου πραγματοποιείται η ταυτόχρονη αποδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής.

Από εκεί και πέρα, δεν παρατηρείται κάποια αισθητή απώλεια μάζας, γεγονός το οποίο δηλώνει πως το υλικό το οποίο έχει απομείνει αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια Co, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 40%. Υπάρχει περίπτωση στο τέλος να μένει  $\text{CoO}_2$  λόγω της παρουσίας του αέρα στη μέτρηση.



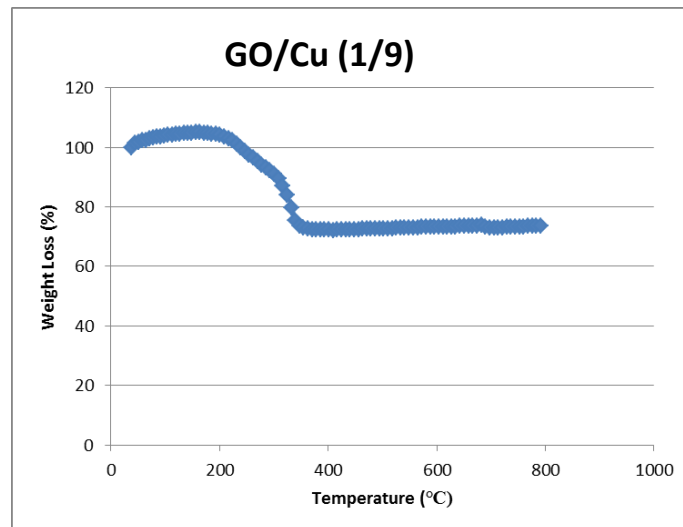
Διάγραμμα 3. Αποτελέσματα TGA για το δείγμα GO/Co (1/4,5)

Έπειτα, για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των νανοϋβριδικών υλικών GO/Cu, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο δείγμα GO/Cu 1/9, το οποίο παρασκευάστηκε με τη μεγαλύτερη ποσότητα άλατος (0,064g), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.

Η θερμική ανάλυση του συγκεκριμένου δείγματος παρουσιάζει την πρώτη απώλεια μάζας της τάξεως του 10% από τους 200°C μέχρι τους 300°C, όπου και πραγματοποιείται η απομάκρυνση τυχόν υγρασίας και υπολειμμάτων διαλύτη.

Στη συνέχεια, ακολουθεί μία πιο απότομη απώλεια μάζας της τάξεως 20% του από τους 300°C έως τους 400°C, η οποία οφείλεται στην αποδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και την αποσύνθεση της γραφενικής δομής.

Από τους 400°C και έπειτα, δεν υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή μάζας, επομένως το ποσοστό το οποίο αποδίδεται στα νανοσωματίδια Cu αντιστοιχεί σε 70%, αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό από το προηγούμενο δείγμα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση του άλατος στο δείγμα (0,1M αντί 0,05M). Υπάρχει πιθανότητα στο τέλος να μένει  $\text{CuO}_2$  λόγω της παρουσίας αέρα στη μέτρηση.



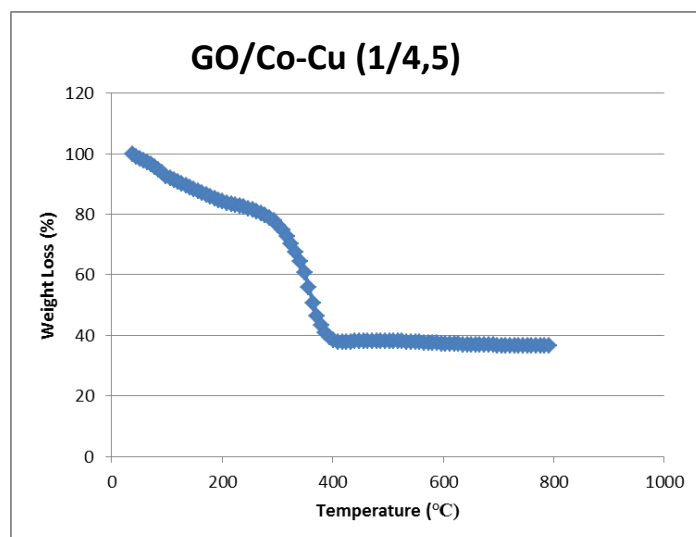
Διάγραμμα 4. Αποτελέσματα TGA για το δείγμα GO/Cu (1/9)

Τέλος, όσον αφορά τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών GO/Co-Cu, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο δείγμα GO/Co-Cu 1/4,5, το οποίο παρασκευάστηκε με τη μικρότερη ποσότητα αλάτων (0,022g CoCl<sub>2</sub> και 0,016g CuCl<sub>2</sub>), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.

Η θερμική ανάλυση του συγκεκριμένου δείγματος παρουσιάζει την πρώτη απώλεια μάζας σταδιακά από την αρχή της θέρμανσης του μέχρι τους 200°C και είναι της τάξεως του 20%, όπου και πραγματοποιείται εξάτμιση τυχόν υγρασίας και υπολειμμάτων διαλύτη.

Στη συνέχεια, ακολουθεί μία απότομη απώλεια μάζας της τάξεως του 40% έως τους 400°C, όπου πραγματοποιείται η ταυτόχρονη αποδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής.

Από εκεί και πέρα, δεν παρατηρείται κάποια αισθητή απώλεια μάζας, γεγονός το οποίο δηλώνει πως το υλικό το οποίο έχει απομείνει αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια Co και Cu, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 40%. Υπάρχει περίπτωση στο τέλος να μένουν CoO<sub>2</sub> και CuO<sub>2</sub> λόγω της παρουσίας του αέρα στη μέτρηση.

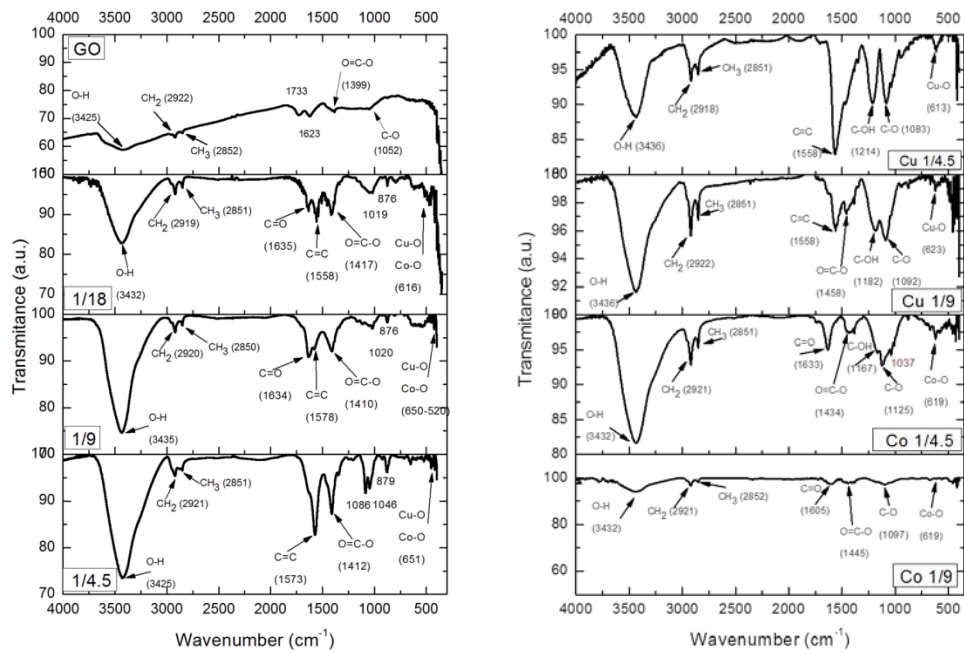


Διάγραμμα 5. Αποτελέσματα TGA για το δείγμα GO/Co-Cu (1/4,5)

Παρατηρείται ότι στα δείγματα με τη μικρή συγκέντρωση αλάτων (1/4,5) το ποσοστό που απομένει και αντιστοιχεί στα εκάστοτε νανοσωματίδια είναι της τάξεως του 40%, ενώ στο δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (1/9), που είναι διπλάσια της μικρής, στο τέλος, απομένει ποσοστό περίπου διπλάσιο του προηγούμενου, δηλαδή σχεδόν 80%, που αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια.

#### 5.4 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Στα φάσματα (Διάγραμμα 6) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα που λήφθηκαν ύστερα από την FTIR ανάλυση των δειγμάτων νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu, η οποία πραγματοποιήθηκε με το Jasco 4200 FT-IR φασματόμετρο, και διαπιστώνεται ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων Co και Cu στην επιφάνεια του GO, αφού στα φάσματα αυτά παρατηρείται η ύπαρξη των έντονων κορυφών γύρω από 590 έως 620  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες σχετίζονται με τη δόνηση των δεσμών Co-O και Cu-O αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6. Φάσματα FTIR

Στο διάγραμμα GO, η ευρεία κορυφή στα  $3425\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις του τεντώματος του δεσμού O-H του απορροφημένου νερού. Οι κορυφές που βρίσκονται στα  $2922$  και  $2852\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις του τεντώματος του δεσμού C-H των  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$  αντίστοιχα. Στα  $1733$  και  $1623$  παρατηρούνται οι δονήσεις του δεσμού C=O και του αρωματικού δεσμού C=C αντίστοιχα που οφείλονται σε τμήματα μη οξειδωμένου γραφίτη. Επιπλέον, η κορυφή στα  $1399\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη συμμετρική κάμψη των δεσμών O=C-O. Τέλος, η κορυφή στα  $1052\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με δονήσεις από το τέντωμα του δεσμού C-O.

Όσον αφορά τη θέση στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές των δεσμών Co-O και Cu-O, αυτή παρατηρείται στα  $590\text{-}620\text{ cm}^{-1}$  και εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα των νανοϋβριδικών υλικών. Οι κορυφές αυτές σχετίζονται με τις δονήσεις του πλέγματος των Co-O και Cu-O δεσμών που είναι αποτέλεσμα της προσθήκης των αλάτων Co και Cu στο GO.

Τέλος, όσον αφορά τις κορυφές που χαρακτηρίζουν τη φάση του GO, παρατηρείται ότι μετά την αντίδραση με το Co και το Cu οι κορυφές των δεσμών C=C και C=O του GO εμφανίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες, γεγονός που υποδεικνύει τον σχηματισμό του Co-GO και του Cu-GO συντονισμού, ενώ δεν παρατηρούνται κάποιες ιδιαίτερες μετατοπίσεις στις κορυφές που οφείλονται στις εποξυ- ομάδες, καρβοξυλ- ομάδες και του δεσμού C-C [71-79].

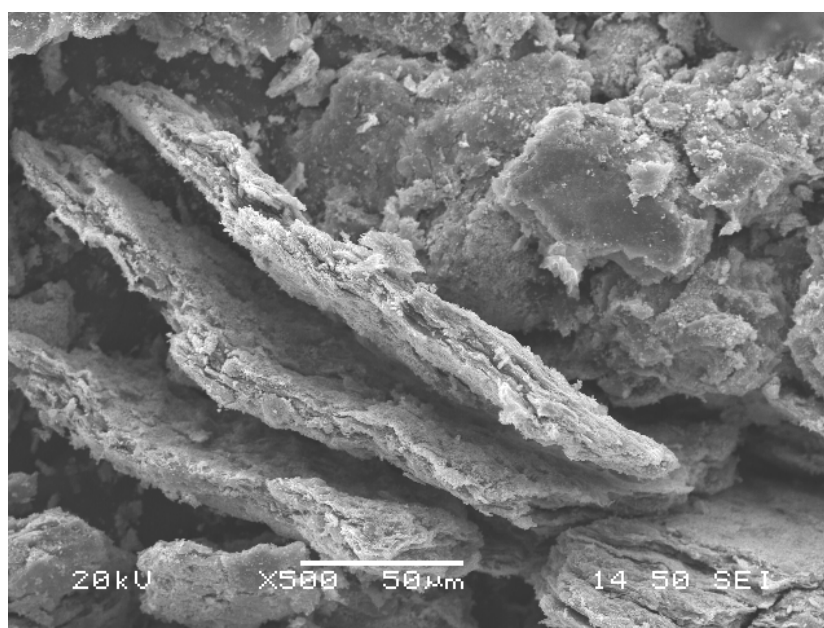


## 5.5 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) – Εκπομπής Πεδίου (FESEM)

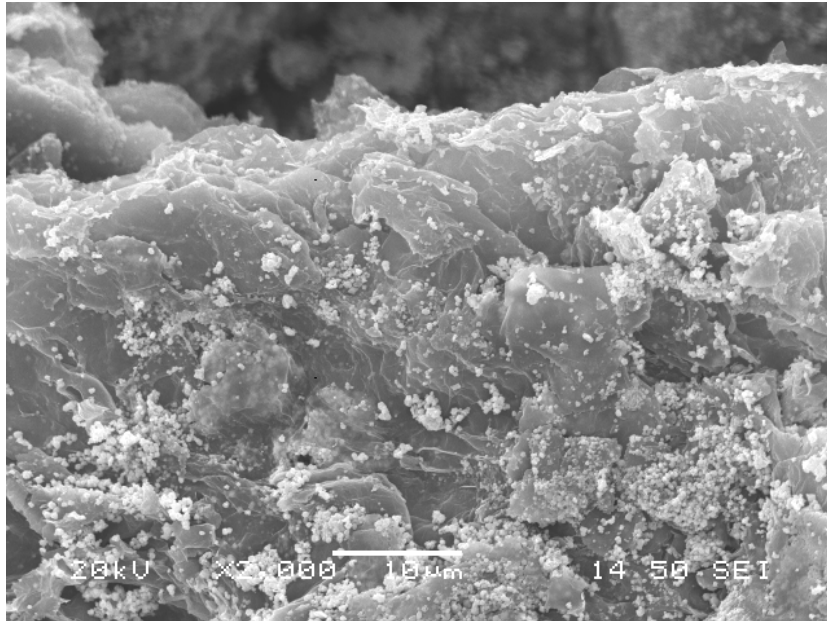
Η μορφολογική μελέτη των δειγμάτων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, πραγματοποιήθηκε μέσω μικροσκοπίας SEM-FESEM. Τα δείγματα αφού πρώτα επιχρυσώθηκαν, στη συνέχεια μελετήθηκε η μορφολογία τους και η χημική στοιχειομετρία τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Philips Quanta Inspect ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (SEM-EDX) και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έντασης πεδίου NOVA NanoSEM, με σκοπό την ταυτόχρονη ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων.

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι απεικονίσεις SEM-FESEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις για τα νανοϋβριδικά υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν, όπου πιστοποιείται για ακόμη μία φορά η επιτυχή ενσωμάτωση των νανოსωματιδίων Co και Cu πάνω στα νανόφυλλα του GO.

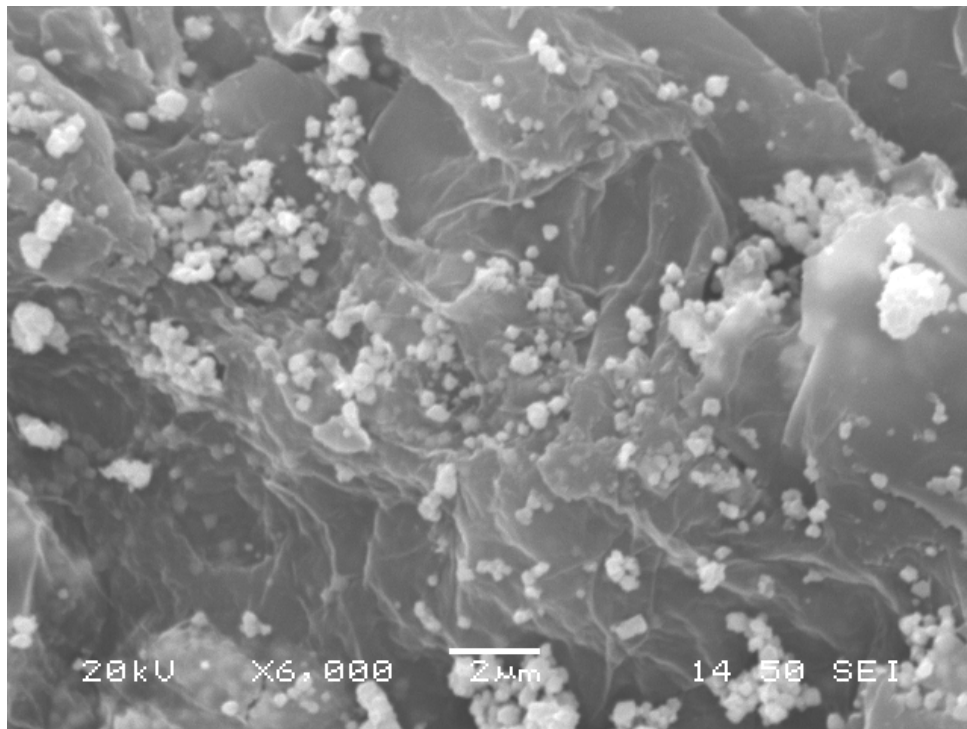
Αρχικά, στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται το νανοϋβριδικά υλικό GO/Co 0,05M σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



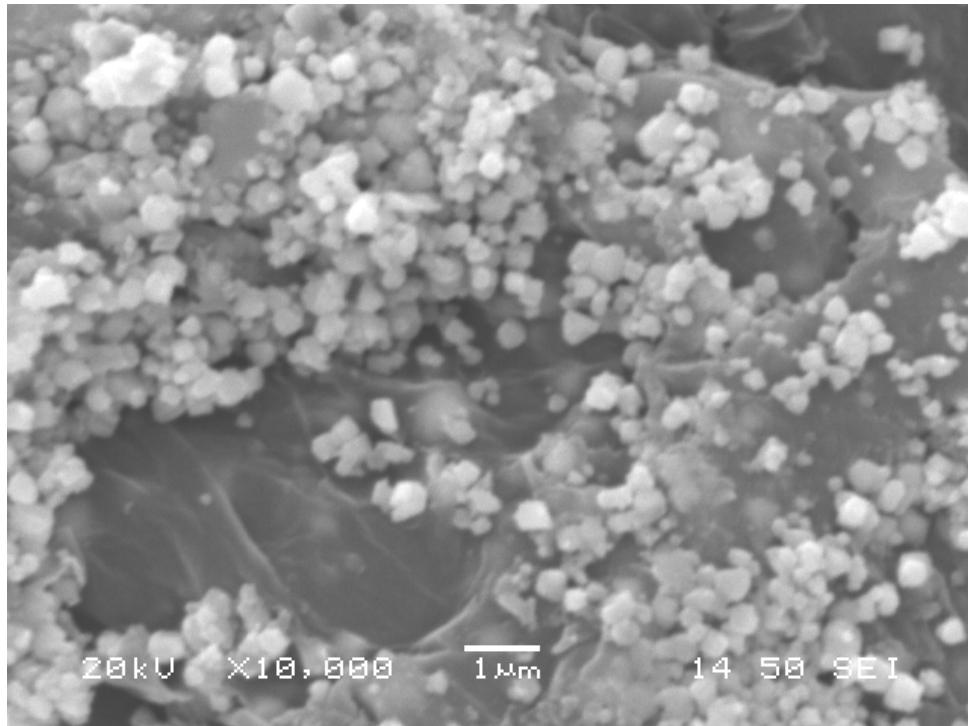
Εικόνα 41. Απεικόνιση SEM του GO/Co (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x500



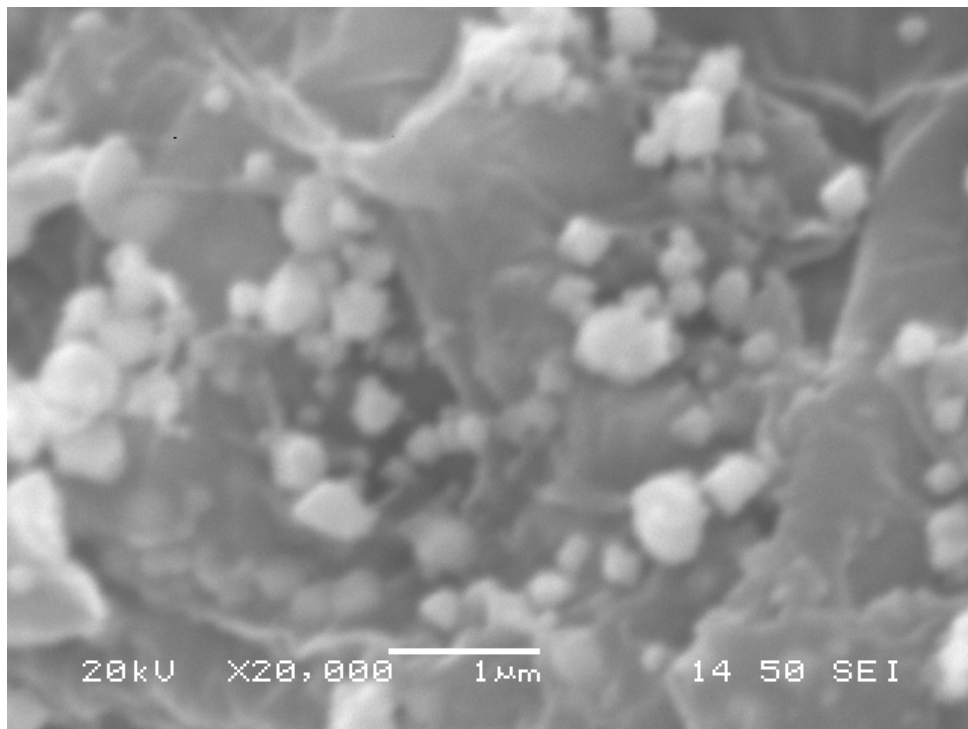
Εικόνα 42. Απεικόνιση SEM του GO/Co (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x2000



Εικόνα 43. Απεικόνιση SEM του GO/Co (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x6000



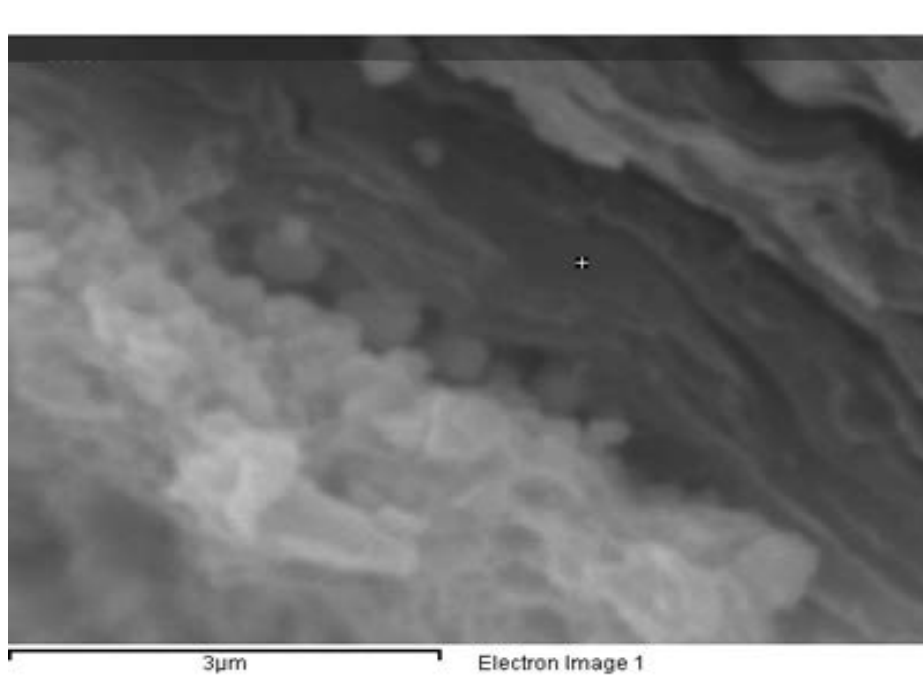
Εικόνα 44. Απεικόνιση FESEM του GO/Co (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x10000



Εικόνα 45. Απεικόνιση FESEM του GO/Co (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x20000

Παρατηρείται η ύπαρξη μεγάλου αριθμού νανοσωματιδίων που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία πολλών ελαττωματικών θέσεων πάνω στην επιφάνεια του GO, οι οποίες αποτελούν θέσεις έναρξης της πυρηνογένεσης των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων Co.

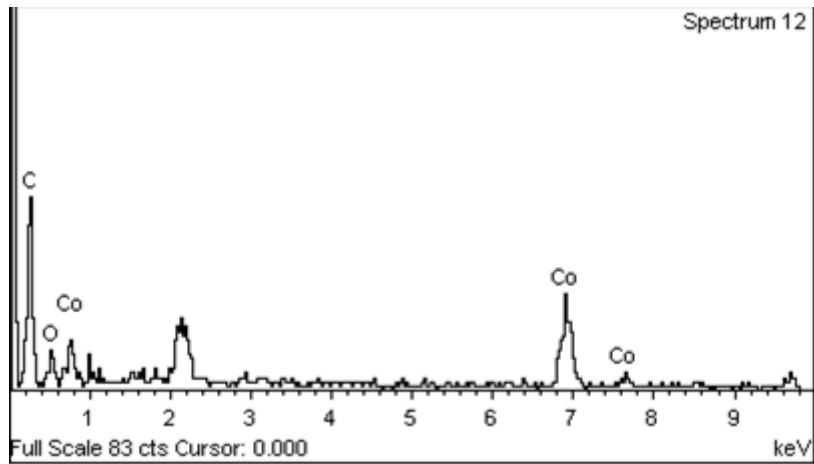
Στο δείγμα GO/Co πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αποδεικνύουν πως το δείγμα αποτελείται από C, O και Co σε ποσοστά 59,95%, 12,36% και 27,69 αντίστοιχα (πίνακας 2). Η παρουσία του O οφείλεται στις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που περιέχονται στα νανόφυλλα του GO, όπως έχει αποδειχθεί άλλωστε και από τα φάσματα των αναλύσεων XRD και FTIR σε παραπάνω ενότητες. Οι περιοχές του δείγματος, όπου διακρίνονται μεγάλες λευκές μάζες, αποτελούνται από νανοσωματίδια Co τα οποία έχουν συσσωματωθεί.



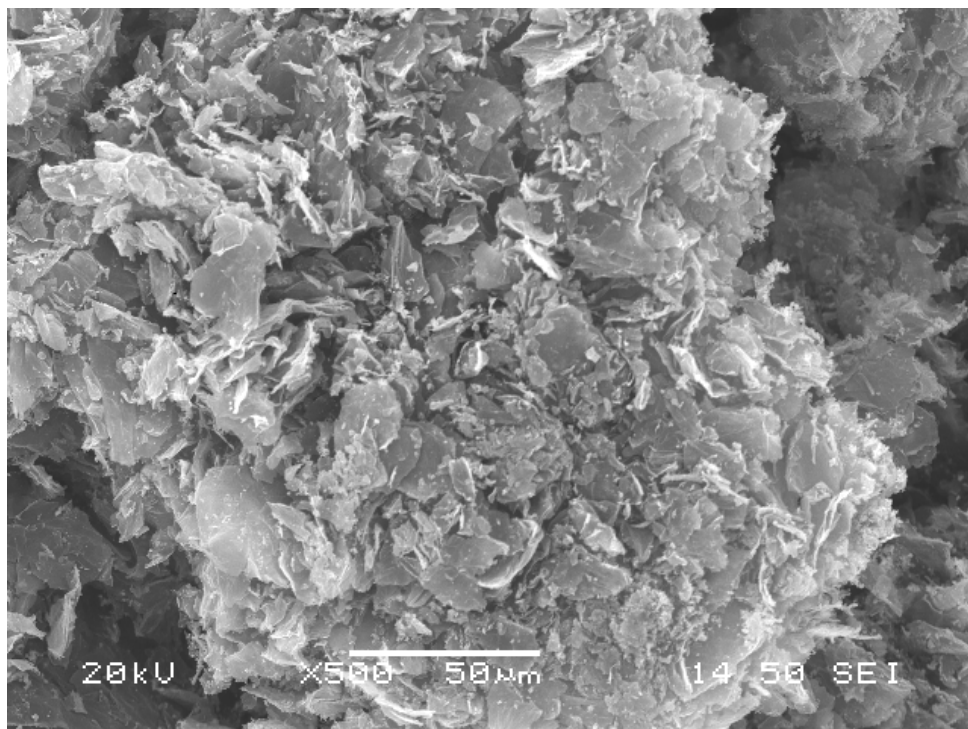
Εικόνα 46. Περιοχή στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος GO/Co (1/4,5) 0,05M

Πίνακας 2. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του GO/Co 0,05M

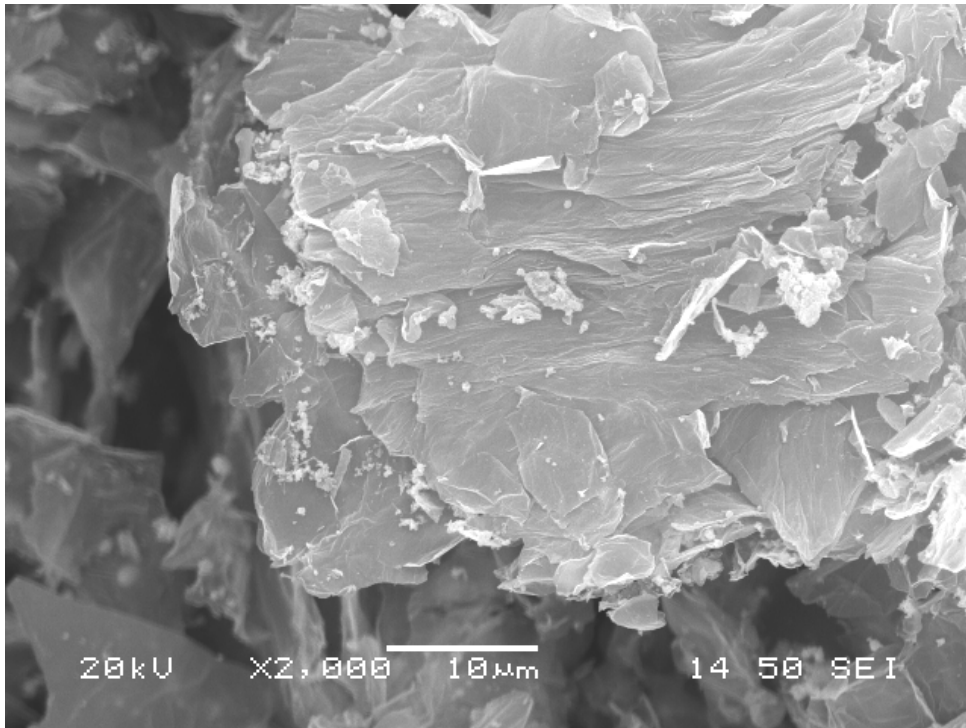
<u>Element</u>	<u>Weight %</u>	<u>Atomic %</u>
<b>C K</b>	59,95	80,07
<b>O K</b>	12,36	12,39
<b>Co K</b>	27,69	7,54
<b>Totals</b>	100	



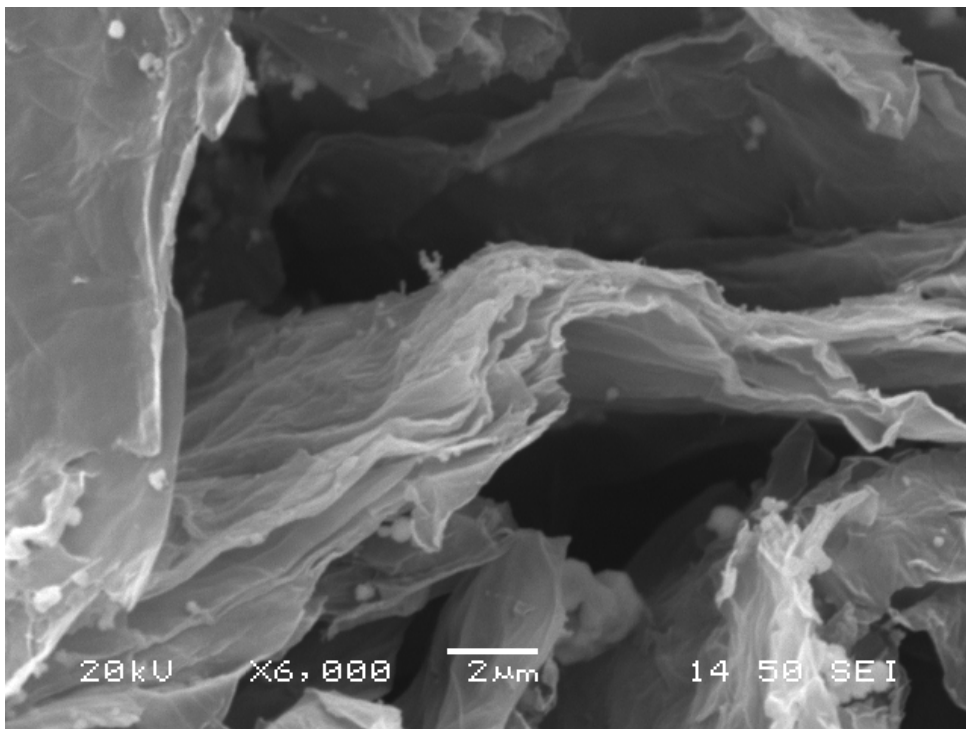
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι απεικονίσεις του νανοϋβριδικού υλικού GO/Cu (1/4,5) 0,05M σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



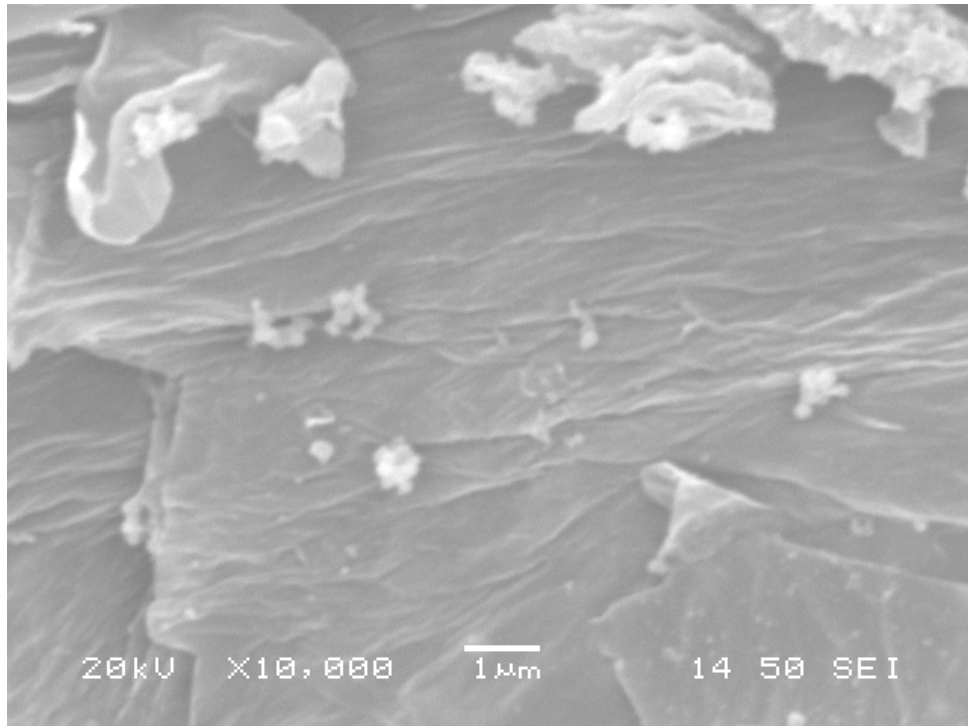
Εικόνα 47. Απεικόνιση SEM του GO/Cu (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x500



Εικόνα 48. Απεικόνιση SEM του GO/Cu (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x2000



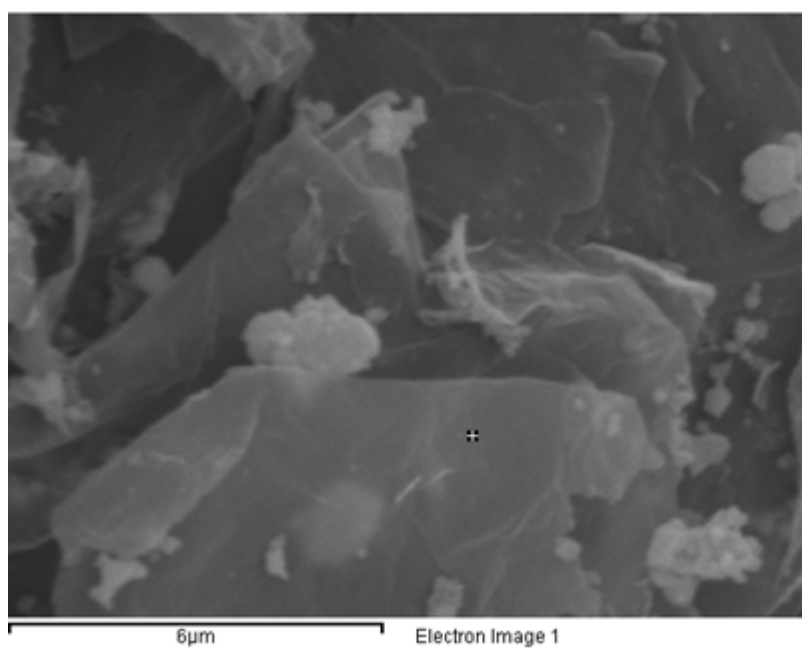
Εικόνα 49. Απεικόνιση SEM του GO/Cu (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x6000



Εικόνα 50. Απεικόνιση FESEM του GO/Cu (1/4,5) 0,05M, μεγέθυνση x10000

Η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων Cu, τα οποία έχουν αναπτύξει σφαιρικό ομοιόμορφο σχήμα, δεν είναι απότομη, με αποτέλεσμα την αραιή κατανομή τους και την ύπαρξη μεγάλων κενών χώρων πάνω στην επιφάνεια των νανοφύλλων GO. Στο δείγμα GO/Cu (1/4,5) στο οποίο έχει προστεθεί η ελάχιστη ποσότητα άλατος Cu (0,05M) που μελετάται στην παρούσα εργασία, με αποτέλεσμα τα ποσοστά ανάπτυξης των νανοσωματιδίων να είναι πολύ χαμηλά αφήνοντας πολύ μεγάλες κενές περιοχές. Η δημιουργία των διάφορων συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων που διακρίνονται στις απεικονίσεις είναι πιθανό να οφείλονται στην παρουσία της EG.

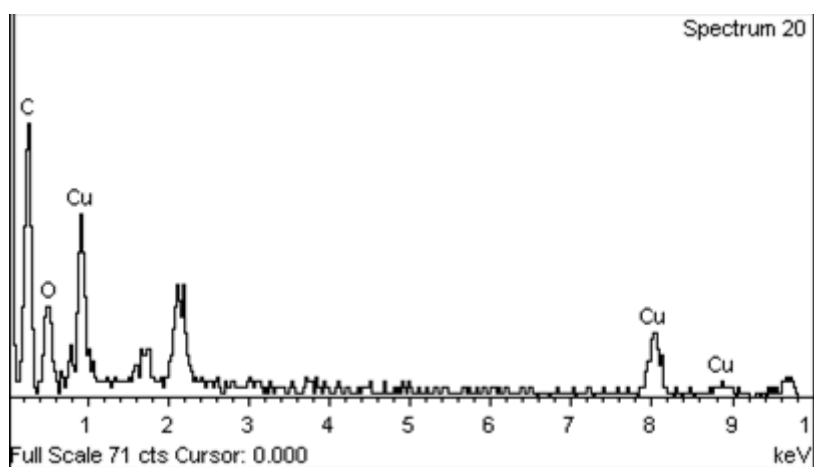
Στο δείγμα GO/Cu πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αποδεικνύουν πως το δείγμα αποτελείται από C, O και Cu σε ποσοστά 55,53%, 24,50% και 19,97% αντίστοιχα, όπου η παρουσία του O οφείλεται στις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες που περιέχονται στο GO.



Εικόνα 51. Περιοχή στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος GO/Cu (1/4,5) 0,05M

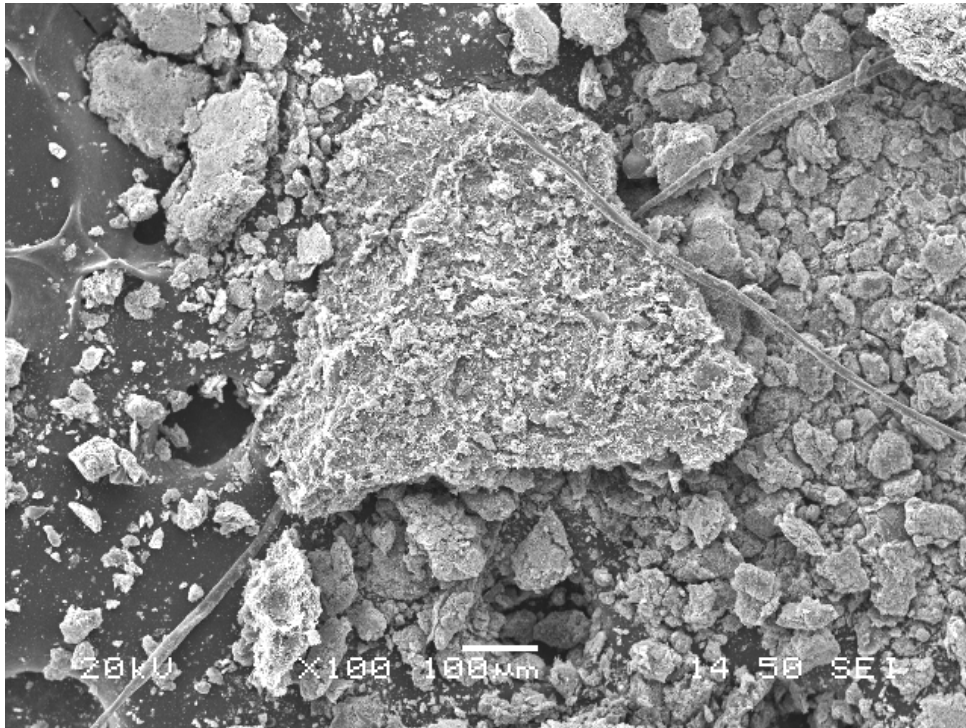
Πίνακας 3. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του GO/Cu 0,05M

<u>Element</u>	<u>Weight %</u>	<u>Atomic %</u>
C K	55,53	71,47
O K	24,50	23,67
Cu K	19,97	4,86
Totals	100	

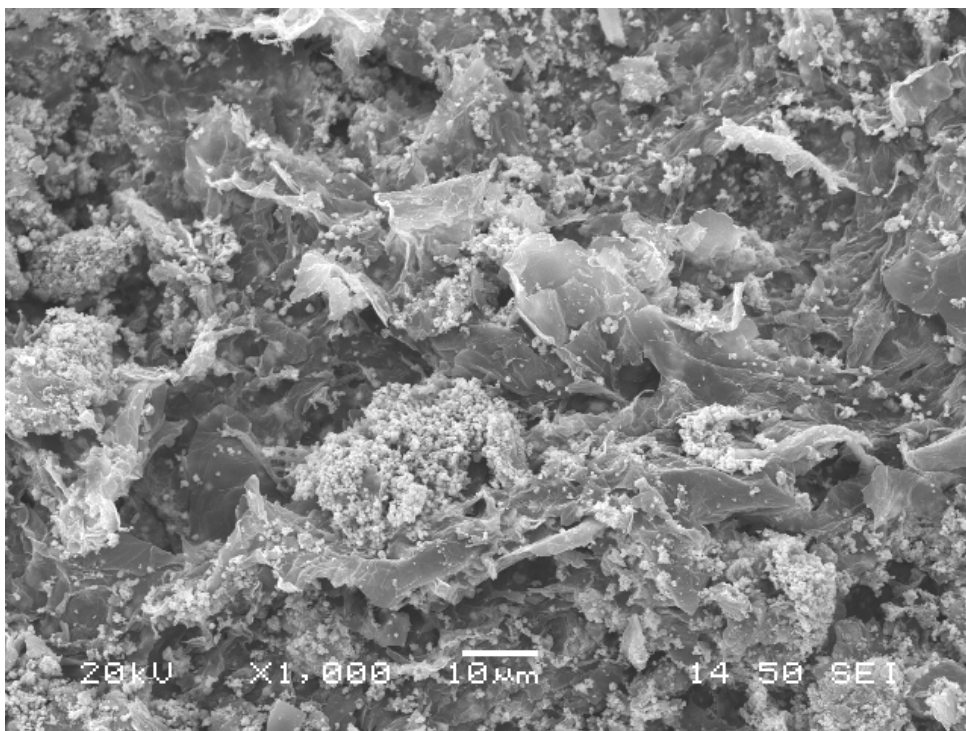




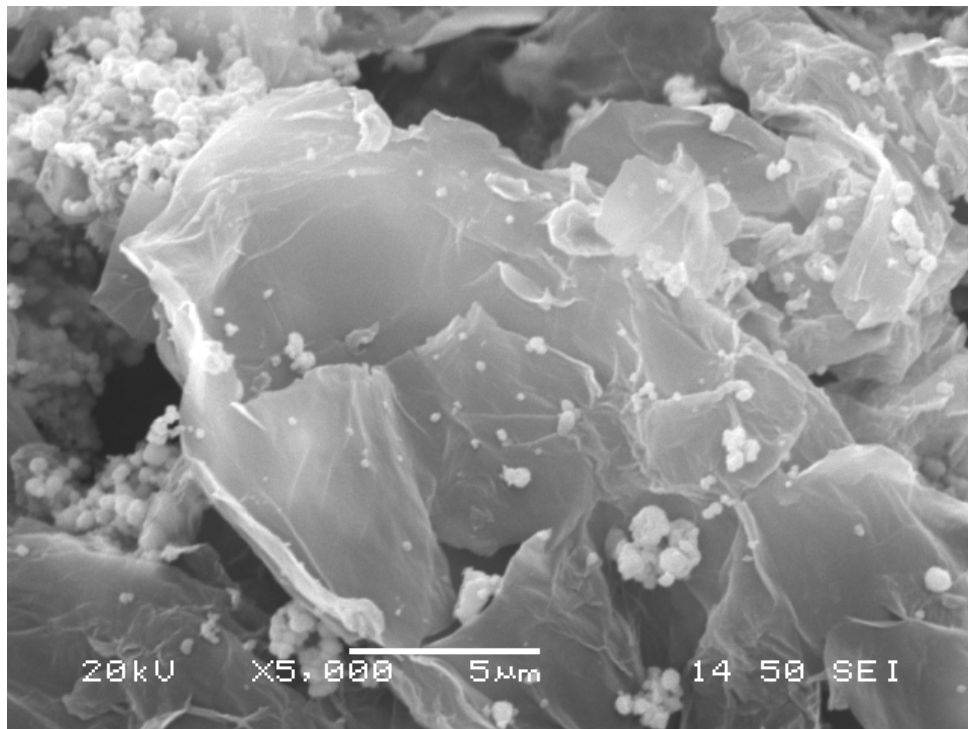
Τέλος, παρουσιάζονται οι απεικονίσεις SEM-FESEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις του νανοϋβριδικού υλικού GO/Co-Cu (1/9) 0,1M.



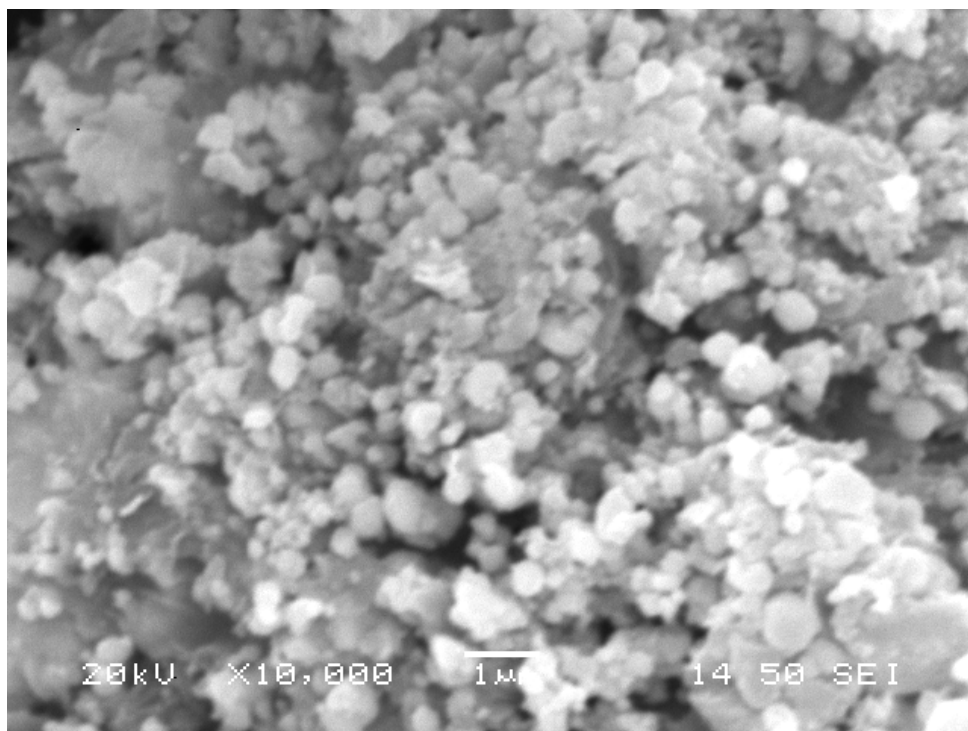
Εικόνα 52. Απεικόνιση SEM του GO/Co-Cu 0,1M, μεγέθυνση x100



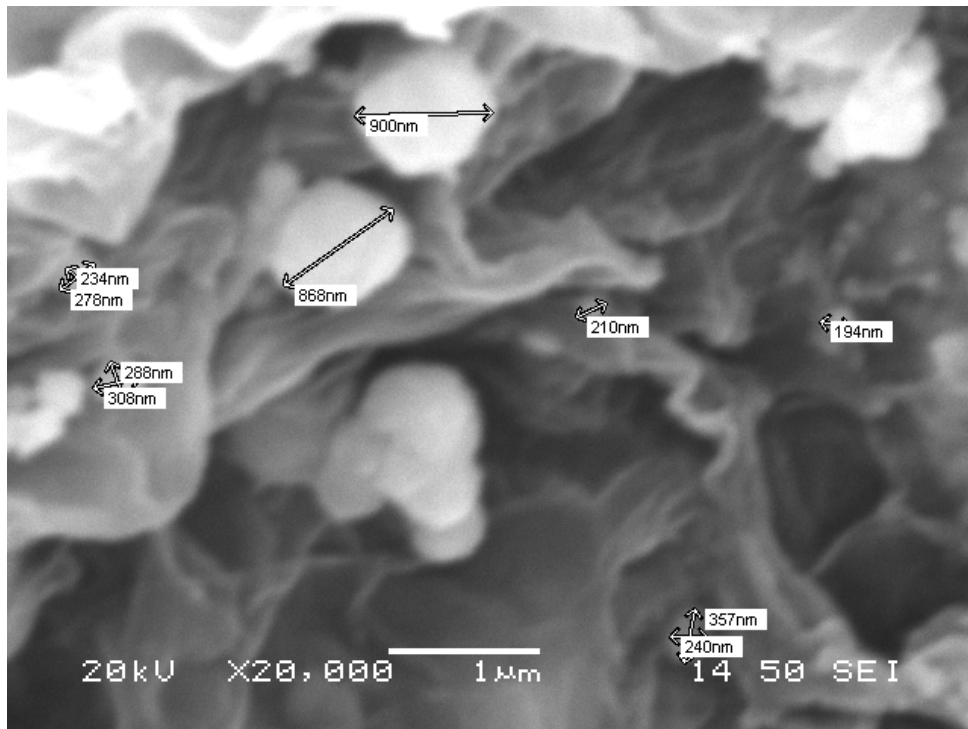
Εικόνα 53. Απεικόνιση SEM του GO/Co-Cu (1/9) 0,1M, μεγέθυνση x1000



Εικόνα 54. Απεικόνιση SEM του GO/Co-Cu (1/9) 0,1M, μεγέθυνση x5000



Εικόνα 55. Απεικόνιση FESEM του GO/Co-Cu (1/9) 0,1M, μεγέθυνση x10000

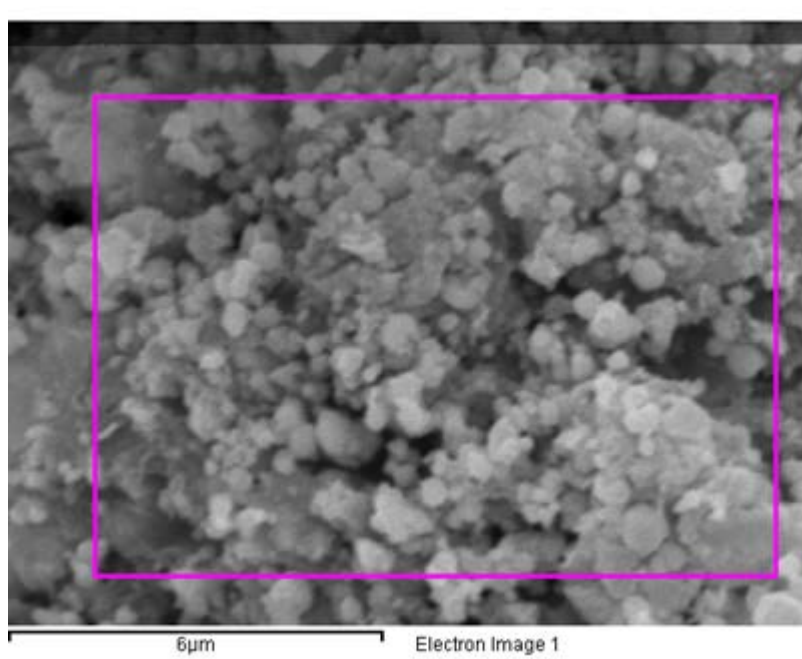


Εικόνα 56. Απεικόνιση FESEM του GO/Co-Cu (1/9) 0,1M, μεγέθυνση x20000

Σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει η ποσότητα της πρόδρομης ουσίας Co-Cu τόσο στον αριθμό των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων όσο και στην μορφολογία τους. Όπως φαίνεται στις παραπάνω εικόνες, είναι εμφανής ο πυκνότερος σχηματισμός νανοσωματιδίων πάνω στην γραφενική επιφάνεια του GO. Αυτές αφορούν το δείγμα GO/Co-Cu, στο οποίο έχει χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομης ουσίας (1/9), και παρατηρείται ότι η κάλυψη των νανοφύλλων GO είναι αρκετά μεγαλύτερη και τα νανοσωματίδια, ενώ έχουν αποκτήσει σφαιρικό σχήμα, η μορφή τους είναι flower-like. Με τη μείωση της πρόδρομης ουσίας Co και Cu, όπως παρατηρήθηκε στα 2 προηγούμενα δείγματα, φαίνεται πως οι κενές περιοχές πάνω στα νανόφυλλα GO είναι μεγαλύτερες, τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια Co και Cu αντίστοιχα έχουν σφαιρικό σχήμα, ενώ δεν παρατηρείται η μορφή flower-like σε αυτά.

Το μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων, σύμφωνα με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κυμαίνεται μεταξύ 194nm και 900nm, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως πραγματοποιείται δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων, προφανώς λόγω της παρουσίας της EG κατά τη διαδικασία της σύνθεσης.

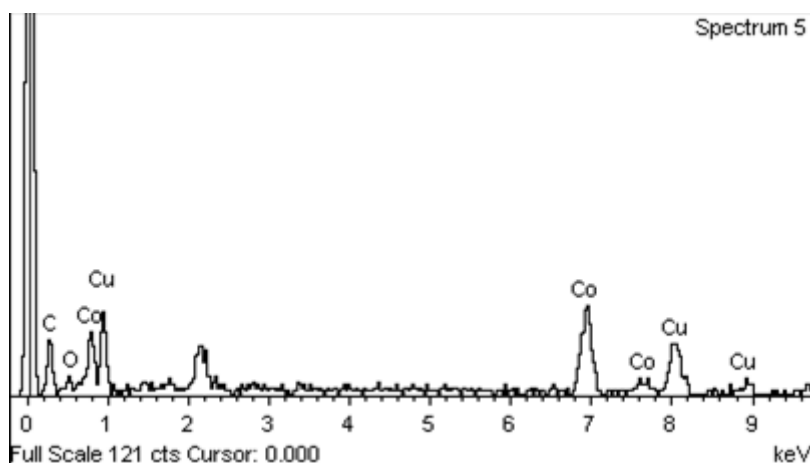
Επιπλέον, στο δείγμα GO/Co-Cu πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον πίνακα 4, από την οποία βρέθηκε πως το δείγμα αποτελείται κατά 33,87% από C, 2,19% από O, ενώ τα ποσοστά των Co και Cu ανέρχονται σε 32,45% και 31,48% αντιστοίχως. Όπως έχει προαναφερθεί και στα δύο προηγούμενα δείγματα, η παρουσία του O οφείλεται στις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που περιέχονται στα νανοφύλλα του GO.



Εικόνα 57. Περιοχή στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος GO/Co-Cu (1/9) 0,1M

Πίνακας 4. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος GO/Co-Cu (1/9) 0,1M

<b>Element</b>	<b>Weight %</b>	<b>Atomic %</b>
<b>C K</b>	33,87	70,44
<b>O K</b>	2,19	3,42
<b>Co K</b>	32,45	13,76
<b>Cu K</b>	31,48	12,38
<b>Totals</b>	100	



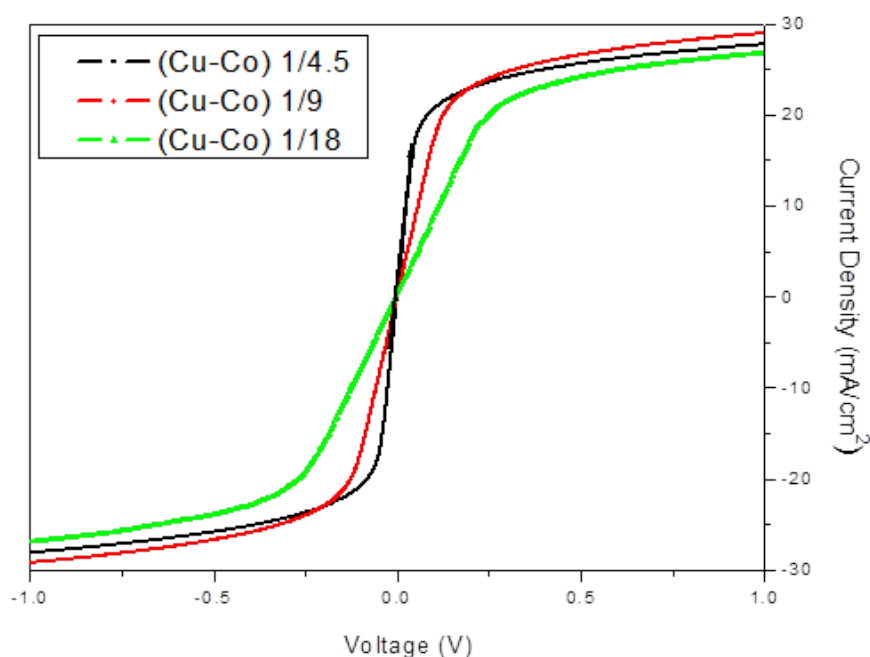
## 5.6 Αποτελέσματα Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης (LSV) και Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)

Η γραμμική βολταμετρία σάρωσης πραγματοποιήθηκε για τις συμμετρικές φ/β κυψελίδες, οι οποίες αποτελούνται από δύο πανομοιότυπα ηλεκτρόδια τα οποία περικλείουν τον ηλεκτρολύτη, υπό σκοτεινές συνθήκες, στο επιθυμητό εύρος από +1 έως -1 V και με χαμηλό ρυθμό σάρωσης ( $20 \text{ mVs}^{-1}$ ).

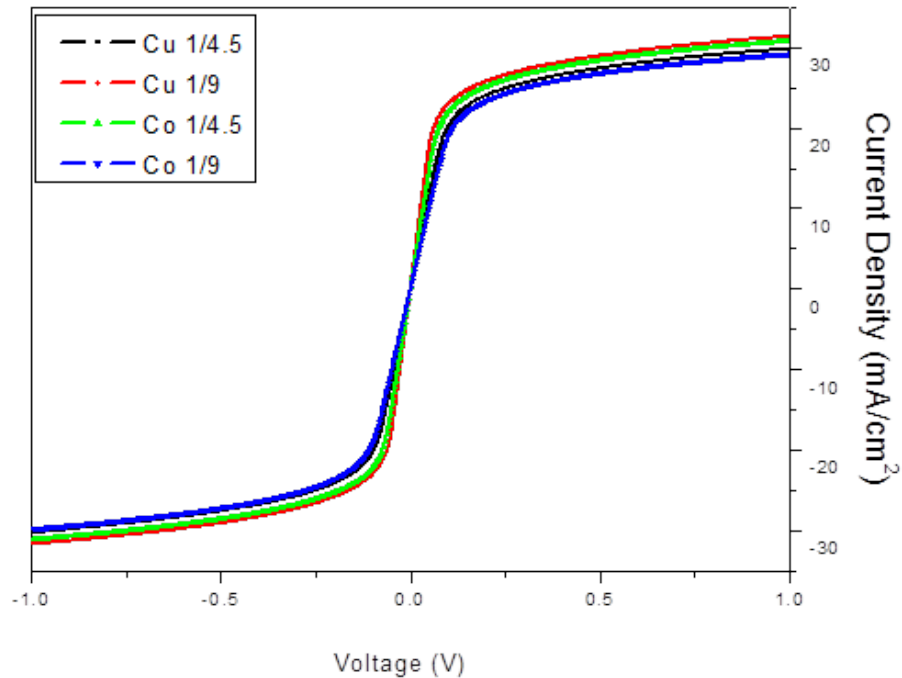
Ο χαρακτηρισμός των κατασκευασμένων αντι-ηλεκτροδίων έγινε με την ενσωμάτωση όμοιων υβριδικών υλικών GO/Co-Cu και στις τρεις αναλογίες καθώς και GO/Co και GO/Cu στις δύο αναλογίες το καθένα (ενεργή περιοχή  $0,24 \text{ cm}^2$ ) σε συμμετρικές φ/β κυψελίδες τύπου : FTO/GO-Cu-Co//ηλεκτρολύτης//GO-Cu-Co/FTO, που περιέχουν τον ίδιο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε στις ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (QDSSCs), έναν υδατικό πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη που περιέχει  $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $2.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}$  και  $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ . Τα βολταμογράμματα της γραμμικής σάρωσης των συμμετρικών φ/β κυψελίδων καταγράφηκαν με ρυθμό σάρωσης τα  $20 \text{ mV/s}$  και παρουσιάζουν όλα μία σταθερότητα της οριακής πυκνότητας ρεύματος. Οι τιμές  $J_{lim}$  ποικίλλουν από 29 μέχρι  $31 \text{ mA/cm}^2$  για τα GO/Co και GO/Cu δείγματα και από 27 μέχρι  $29 \text{ mA/cm}^2$  για τα GO/Co-Cu ηλεκτρόδια. Το  $J_{lim}$  καθορίζεται από την μεταφορά μάζας στον ηλεκτρολύτη και έτσι μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι όλα τα αντι-ηλεκτρόδια παρουσιάζουν εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα προς τον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη.

Η συνολική αντίσταση κυψελίδας ( $R_{cell}$ ) είναι μία σημαντική παράμετρος που υποδεικνύει την καταλυτική δραστηριότητα ενός ηλεκτροδίου και μπορεί να προκύψει σαν συμπέρασμα από την αντίστροφη κλίση ενός LSV βολταμογράμματος

σε μία τάση κοντά στα 0 V, όπου λαμβάνονται χαμηλές πυκνότητες ρεύματος [80]. Οι συμμετρικές φ/β κυψελίδες που βασίζονται στο υβριδικό υλικό GO/Cu με αναλογία 1/9 παρουσιάζουν τη μικρότερη τιμή  $R_{cell}$  (2,78  $\Omega/cm^2$ ), ακολουθεί το GO/Co-Cu με αναλογία 1/4,5 (2,99  $\Omega/cm^2$ ) και το GO/Co με αναλογία 1/4,5 (3,53  $\Omega/cm^2$ ). Στα υλικά GO/Cu με αναλογία 1/4,5, GO/Co με αναλογία 1/9 και GO/Co-Cu με αναλογία 1/9 υπολογίστηκαν  $R_{cell}$  τιμές 4,87, 5,10 και 5,53  $\Omega/cm^2$  αντίστοιχα. Την υψηλότερη τιμή  $R_{cell}$  παρουσιάζει η κυψελίδα με GO/Co-Cu με αναλογία 1/18 (11,80  $\Omega/cm^2$ ). Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι τα παραπάνω ηλεκτρόδια είναι κατάλληλα για αποδοτικά QDSSCs.



Διάγραμμα 7. LSV συμμετρικών κυψελίδων για δείγματα GO/Co-Cu

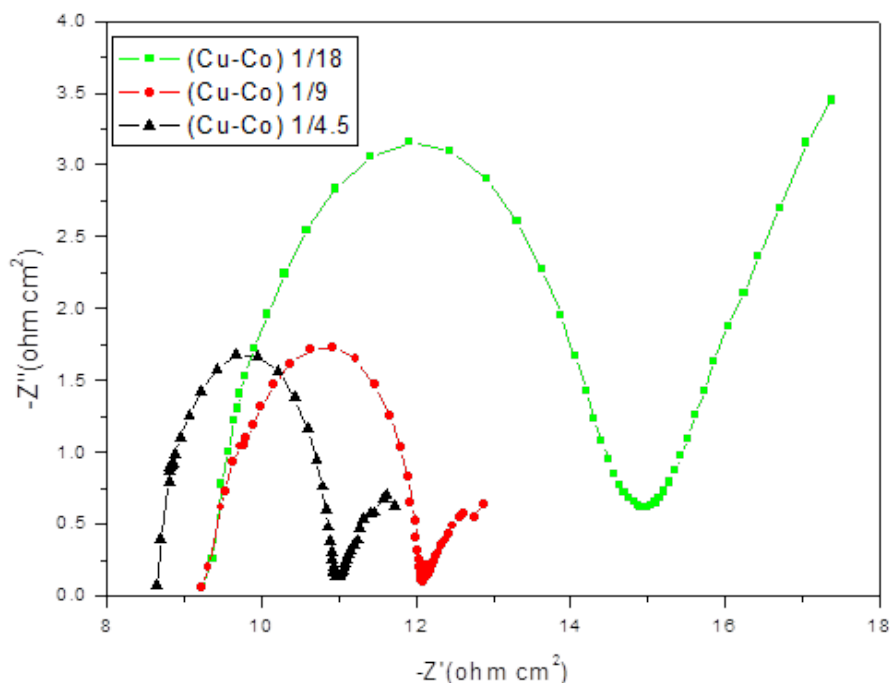


Διάγραμμα 8. LSV συμμετρικών κυψελίδων για δείγματα GO/Co και GO/Cu

Η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης καταγράφηκε χρησιμοποιώντας το Autolab PGSTAT-30 potentiostat (Ecochemie), εξοπλισμένο με έναν αναλυτή αντίδρασης συχνότητας (FRA). Ένα φύλλο Pt (Metrohm 6.035.000) χρησιμοποιήθηκε σαν αντι-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl (Metrohm 6.0733.100) σαν αναφορά [+143 mV vs. SHE (25°C)]. Η περιοχή της επιφάνειας του υπό λειτουργία ηλεκτροδίου όπως και η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ορίστηκαν και κρατήθηκαν σταθερά κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Τα φάσματα καταγράφηκαν στο σκοτάδι σε εύρος συχνότητας από 100 kHz έως 10 mHz και εφαρμόστηκαν με το λογισμικό του αναλυτή FRA που δίνεται από το Autolab σε καταστάσεις κατάλληλες με ισοδύναμα κυκλώματα.

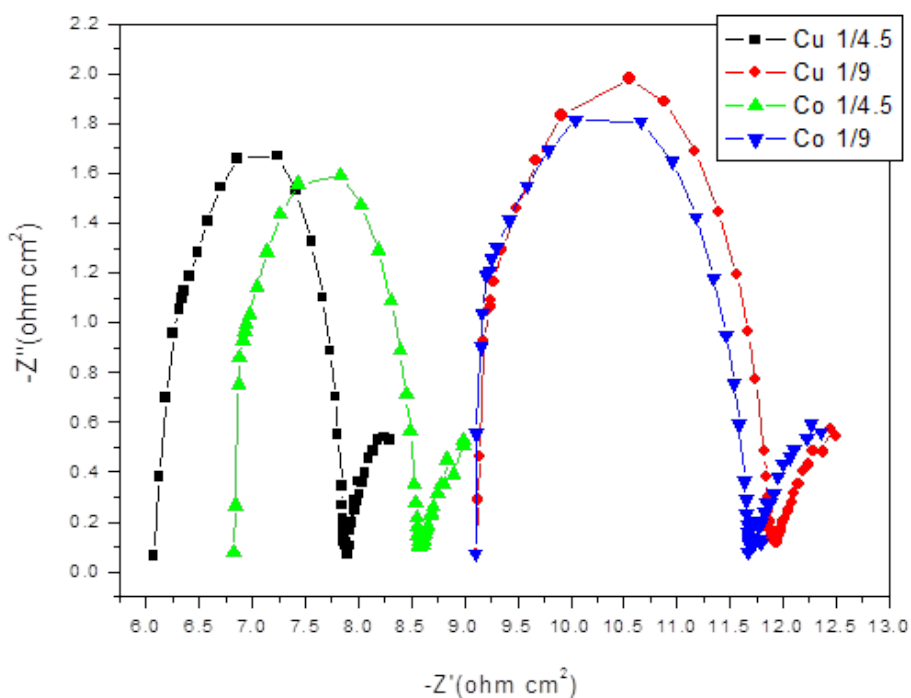
Περισσότερες πληροφορίες για την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των κατασκευασμένων αντι-ηλεκτροδίων και της συμβατότητάς τους με τον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη λήφθηκαν με τις μετρήσεις εμπέδησης χρησιμοποιώντας ένα κελί με τρία ηλεκτρόδια που αποτελούνταν από τα υβριδικά υλικά GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu σαν ηλεκτρόδια εργασίας, από Pt σαν αντι-ηλεκτρόδιο και Ag/AgCl σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το σύστημα αυτό με τα τρία ηλεκτρόδια επιτρέπει την απλοποίηση της απόκρισης των δύο ηλεκτροδίων. Τα διαγράμματα Nyquist των νανοϋβριδικών υλικών αποτελούνται από το άθροισμα των ωμικών αντιστάσεων (ηλεκτρόδια, ηλεκτρολυτικής αντίστασης και επαφών)  $R_s$ ,

οι οποίες είναι ενδεικτικές των ηλεκτροδίων και της ηλεκτρολυτικής αντίστασης, της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, η οποία είναι η πιο σημαντική παράμετρος επειδή υποδεικνύει τη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και της εμπέδησης της διάχυσης Nernst στον όγκο ( $Z_w$ ) του ηλεκτρολύτη στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Είναι εμφανές ότι και στις τρεις κατηγορίες (GO/Co, GO/Cu, GO/Co-Cu), οι τιμές  $R_{ct}$  (αντίσταση μεταφοράς φορτίου) αυξάνονται με την αύξηση της ποσότητας του πρόδρομου μετάλλου. Ως εκ τούτου, τα υλικά με αναλογία 1/4,5 παρουσιάζουν τη χαμηλότερη  $R_{ct}$  1,737, 1,825 και 2,309  $\text{ohm/cm}^2$  για GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu αντίστοιχα. Ακολούθως, υψηλότερες  $R_{ct}$  τιμές παρουσιάζουν τα υλικά με 1/9 αναλογία 2,568, 2,833 και 2,869  $\text{ohm/cm}^2$  για GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu αντίστοιχα και το δείγμα GO/Co-Cu με αναλογία 1/18 έχει την υψηλότερη τιμή (5,679  $\text{ohm/cm}^2$ ). Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [81-89]. Στα δείγματα με χαμηλότερη  $R_{ct}$ , η αναγωγή του ζεύγους οξειδοαναγωγής στην διεπιφάνεια CE/ηλεκτρολύτη είναι πιο αποτελεσματική, γεγονός που οδηγεί στην αναγέννηση των κβαντικών τελειών (QDs) στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/φωτοανόδου και βελτιώνει τη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για μηδενική τάση ( $J_{sc}$ ). Επιπλέον, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ευθείες γραμμές σε χαμηλές συχνότητες οι οποίες σχετίζονται με τη διαδικασία διάχυσης των αντιδρώντων. Αυτή η διάχυση επιβεβαιώνεται και από τη σταθερότητα στα διαγράμματα LSV.



Διάγραμμα 9. Αποτελέσματα EIS για δείγματα GO/Co-Cu





Διάγραμμα 10. Αποτελέσματα EIS για δείγματα GO/Co και GO/Cu

## 5.7 Αποτελέσματα Ηλεκτρικών Μετρήσεων με χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV)

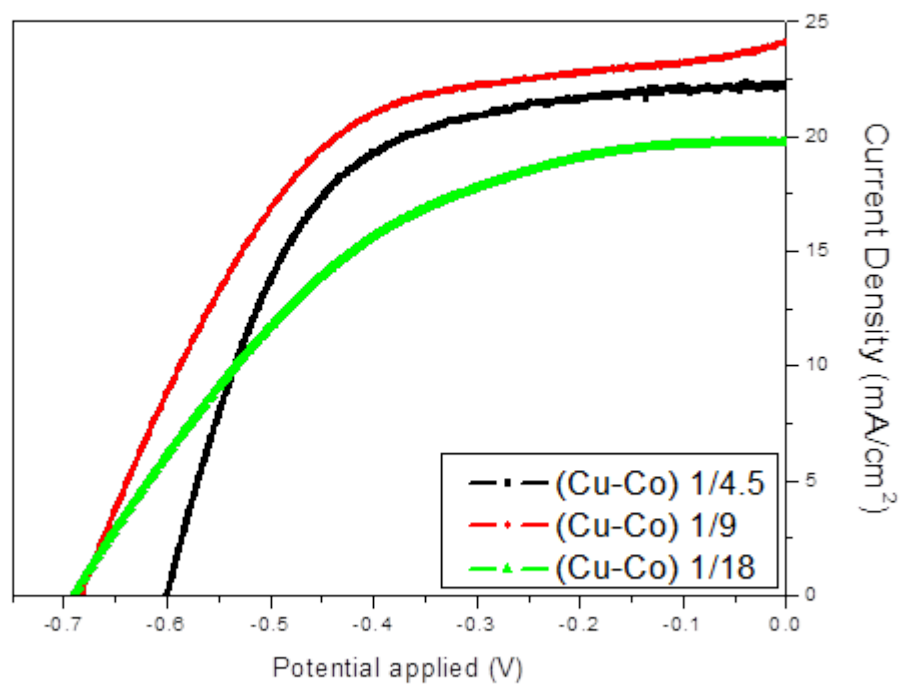
Μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) των κβαντικών τελειών πραγματοποιήθηκαν φωτίζοντας τις κβαντικές τελείες με φως που προσομοίωνε αυτό του ηλίου (1 ήλιος,  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) το οποίο εκπεμπόταν από μία πηγή 300W Xe και φιλτραρίστηκε στα 1,5M G με χρήση κατάλληλων οπτικών φίλτρων (Oriol). Η ενεργή περιοχή ορίστηκε στα  $0,15 \text{ cm}^2$ , χρησιμοποιώντας μία μαύρη μάσκα μπροστά από τις κυψελίδες για να αποφευχθεί οποιαδήποτε είσοδος φωτός μέσα στην κυψελίδα. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V καταγράφηκαν με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV) στο Autolab potentiostat σε λειτουργία δύο ηλεκτροδίων με ρυθμό σάρωσης στα  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Τα νανοϋβριδικά υλικά συνδυάστηκαν σαν αντι-ηλεκτρόδια στις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες κβαντικών τελειών (QDSSCs) με ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO<sub>2</sub> φωτοηλεκτρόδια. Οι QDSSCs εξετάστηκαν κάτω από

φωτισμό ενός ήλιου. Τα διαγράμματα 7 και 8 παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές καμπύλες όλων των κατασκευασμένων κυψελίδων, ενώ οι πίνακες 5 και 6 συνοψίζουν τις υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παραμέτρους. Αντι-ηλεκτρόδια που περιείχαν GO/(Cu-Co) σε τρεις διαφορετικές αναλογίες (1/4,5, 1/9 και 1/18) και αντι-ηλεκτρόδια που περιείχαν GO/Cu και GO/Co σε δύο διαφορετικές αναλογίες (1/4,5 και 1/9) χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των μετάλλων στα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά. Είναι εμφανές ότι όλα τα αντι-ηλεκτρόδια λειτουργούν αποτελεσματικά σε όλες τις αναλογίες τόσο για το Co όσο και για το Cu αλλά και για τον συνδυασμό τους. Όσον αφορά τα GO/Cu και GO/Co αντι-ηλεκτρόδια, αυτά με το κοβάλτιο παρουσιάζουν υψηλές τιμές  $V_{oc}$ , δηλαδή τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (0,69V), και αυτά με τον χαλκό παρουσιάζουν του παράγοντα πλήρωσης (0,60). Όλες οι ηλιακές κυψελίδες έχουν παρόμοιες υψηλές τιμές πυκνότητας φωτορεύματος (πάνω από 19 mA/cm<sup>2</sup>) κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, αφού όλα τα δείγματα παρουσίασαν παρόμοιες τιμές καθόδου  $J_{lim}$ . Η κυψελίδα με το ηλεκτρόδιο Cu 1/9 φτάνει το μέγιστο  $J_{sc} = 21,55 \text{ mA/cm}^2$  το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με την υψηλότερη οριακή πυκνότητα ρεύματος που λήφθηκε από τις τιμές της Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης. Επιπλέον, μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι κυψελίδες με αναλογία 1/9 αποδίδουν καλύτερα από τις κυψελίδες με αναλογία 1/4,5. Συνεπώς, και οι δύο ηλιακές κυψελίδες με αναλογία 1/9 βελτιώθηκαν και έφτασαν απόδοση 6,80%. Όσον αφορά τα GO-Cu-Co αντι-ηλεκτρόδια, τα δείγματα με αναλογία 1/4,5 και 1/18 παρουσιάζουν παρόμοια φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά και φτάνουν αποδόσεις 6,35% και 6,32% αντίστοιχα. Το δείγμα με αναλογία 1/9 παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή πυκνότητας φωτορεύματος (24,10 mA/cm<sup>2</sup>), η οποία έρχεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις της Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης. Αυτή η ηλιακή κυψελίδα παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση ύψους 8,73%, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή πυκνότητα φωτορεύματος αλλά επίσης και στην τιμή του παράγοντα πλήρωσης FF, η οποία είναι η καλύτερη από τις τρεις αναλογίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την αύξηση της αναλογίας από 1/4,5 σε 1/9 όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά βελτιώθηκαν, ενώ με περαιτέρω αύξηση σε 1/18 οδηγεί σε μείωση των τιμών σε όλα τα χαρακτηριστικά των κυψελίδων.

Πίνακας 5. Υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παράμετροι για δείγματα GO-Cu-Co

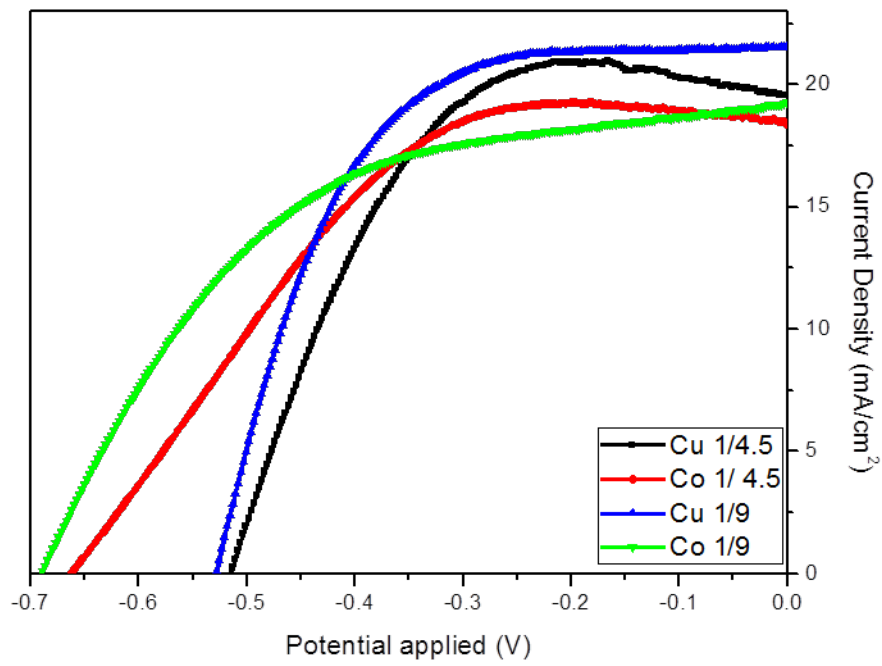
	$J_{sc}$	$V_{oc}$	FF	$\eta\%$
<b>1/4,5</b>	22,29	0,60	0,59	7,87
<b>1/9</b>	24,10	0,68	0,53	8,73
<b>1/18</b>	19,77	0,69	0,46	6,31



Διάγραμμα 11. Χαρακτηριστικές καμπύλες LSV για δείγματα GO/Cu-Co

Πίνακας 6. Υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παράμετροι για δείγματα GO-Cu και GO-Co

	$J_{sc}$	$V_{oc}$	FF	$\eta\%$
<b>Co 1/4,5</b>	18,38	0,66	0,51	6,19
<b>Co 1/9</b>	19,29	0,69	0,51	6,80
<b>Cu 1/4,5</b>	19,54	0,51	0,60	5,97
<b>Cu 1/9</b>	21,55	0,53	0,60	6,80



Διάγραμμα 12. Χαρακτηριστικές καμπύλες LSV για δείγματα GO/Cu και GO/Co

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη με σκοπό τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοϋβριδικών υλικών αποτελούμενων από οξειδίο του γραφενίου και νανοσωματιδίων είτε χαλκού (Cu) ή κοβαλτίου (Co) ή μίγματος αυτών των δύο και στη συνέχεια την ενσωμάτωσή τους ως ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλιακά κελιά. Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε με διαλυτοθερμική μέθοδο με χρήση αυτόκλειστου και μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της ποσότητας της πρόδρομης ουσίας Cu και Co 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 Hummers 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 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  $sp^2$  δικτύου άνθρακα, πάνω στο οποίο είναι συνδεδεμένες οι χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως εποξυ-, υδροξυλ- και καρβοξυλ- ομάδες, και  $sp^3$  ελαττωματικών περιοχών που προκαλούνται από την οξείδωση.
- Μέσω της XRD ανάλυσης, αποδείχθηκε πως η απόσταση των επιπέδων του GO είναι αρκετά μεγάλη, κατά συνέπεια η στοίβαξη του GO είναι αρκετά αραιή και χαλαρή, εξαιτίας των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και των ελαττωματικών περιοχών.

### **Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu:**

- Η επιτυχής ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων πάνω στα νανόφυλλα GO πιστοποιήθηκε για όλα τα δείγματα από όλες τις μεθόδους ανάλυσης ανεξαρτήτως της πρόδρομης ένωσης του Co και του Cu και της ποσότητάς τους.

- Μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με τη χρήση αυτόκλειστου, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν εμφανίζουν πυκνή παρουσία σφαιρικών και ομοιόμορφων σχηματιζόμενων σωματιδίων Co και Cu και όχι πολλές κενές περιοχές επί των νανόφυλλων του GO. Παρατηρήθηκε η ανάπτυξη συσσωματωμάτων, το μέγεθος των οποίων είναι σχετικά μεγάλο. Η μεγάλη χρονική διάρκεια της αντίδρασης δίνει τη δυνατότητα στα συσσωματώματα των σωματιδίων να αναπτυχθούν σε μεγάλο βαθμό.
- Επιπλέον, η μεγάλη χρονική διάρκεια της διαλυτοθερμικής μεθόδου έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αναγωγή του GO, η οποία επιφέρει περισσότερες ελαττωματικές θέσεις πάνω στην επιφάνειά του, οι οποίες λειτουργούν ως θέσεις εκκίνησης της πυρηνογένεσης των νανοσωματιδίων. Σε αυτό οφείλεται η πυκνή ανάπτυξη νανοσωματιδίων Co και Cu στα δείγματα.
- Η ποσότητα της πρόδρομης ουσίας Co και Cu μπορεί να αποτελέσει έναν ρυθμιστικό παράγοντα στη μορφολογία των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται. Η μείωση της ποσότητας των πρόδρομων ουσιών επιφέρει μείωση του αριθμού των σχηματιζόμενων σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του GO.
- Όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα των δειγμάτων, με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων αυξάνεται, καθώς η θερμοκρασία εκκίνησης απώλειας μαζών αυξάνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτήν του GO. Ωστόσο, τα νανοϋβριδικά υλικά παρουσιάζουν χαμηλότερη θερμική αντοχή από το GO, αφού η πλήρης αποικοδόμηση της γραφενικής δομής πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.
- Τα νανοϋβριδικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή αντίηλεκτροδίων σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με κβαντικές τελείες, χρησιμοποιώντας τα ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO<sub>2</sub> σαν φωτοηλεκτρόδια. Τα νανοϋβριδικά υλικά παρουσιάζουν βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα με υψηλές τιμές  $J_{lim}$  και χαμηλές  $R_{cell}$  που υποδεικνύουν μια αποτελεσματική αναγωγή του ζευγαριού οξειδωαναγωγής στην διεπιφάνεια CE/ηλεκτρολύτη. Οι ηλιακές κυψελίδες λειτουργούν αποτελεσματικά σε όλες τις αναλογίες και με την αύξηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων, αυξάνονται επίσης και οι τιμές όλων των συντελεστών. Συνεπώς, οι ηλιακές κυψελίδες με GO/Co και GO/Cu με αναλογία 1/9 έφτασαν απόδοση ύψους 6,80%. Όσον αφορά τα GO/Co-Cu αντι-ηλεκτρόδια, το δείγμα με αναλογία 1/4,5 παρουσιάζει ενισχυμένα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά και φτάνει απόδοση 7,87% που ξεπερνά αυτή των GO/Co και GO/Cu. Τέλος, με την αύξηση της πρόδρομης ποσότητας μετάλλου (1/9) παρατηρείται αύξηση στις τιμές  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  και απόδοσης. Έτσι, αυτή είναι η κυψελίδα που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας ρεύματος ( $24,10 \text{ mA/cm}^2$ ) και λειτουργεί αξιοσημείωτα σαν αντι-ηλεκτρόδιο παρουσιάζοντας τη μέγιστη απόδοση της τάξεως του 8,73%.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. "Biological Abundance of Elements". The Internet Encyclopedia of Science. Retrieved 2008-10-09.
- [2]. Imperial College Nanotubes, (2003). R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes
- [3]. Grochala, Wojciech (2014-04-01). "Diamond: Electronic Ground State of Carbon at Temperatures Approaching 0 K". *Angewandte Chemie International Edition*. 53 (14): 3680–3683
- [4]. Mouras S. et al., "Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides", *Revue de Chimie Minerale* 24, 572. (1987)
- [5]. Saito Riichiro, Fujita Mitsutaka, G Dresselhaus, and M.S Dresselhaus, "Electronic structure of graphene tubules based on C60", *Physical Review B* 46, 1804–1811, (1992)
- [6]. I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, "Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure", *Physical Review B* 58 (24), 16396–16406. (1998)
- [7]. S. Wang , S. Yata , J. Nagano, Y. Okano, H. Kinoshita, H. Kikuta, T. Yamabe, "A new carbonaceous material with large capacity and high efficiency for rechargeable Li-ion batteries", *Journal of the Electrochemical Society* 147 (7), 2498. (2000).
- [8]. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Statistical Physics, Part I*. Pergamon Press, Oxford (1980).
- [9]. Mermin N. D. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.* 176, 250-254 (1968).
- [10]. Geim A. K. and Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* Vol 6 183-191 (2007).
- [11]. Novoselov K. S. et al Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666-669 (2004).
- [12]. Bhupesh Chandra. *Synthesis and Electronic transport in known Chirality Single Wall Carbon Nanotubes*. Columbia university (2009).



- [13]. Βισκαδούρος Γεώργιος Μεταπτυχιακή Διατριβή. Ανάπτυξη καινοτόμων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων πολυμερούς-νανοδομών για εφαρμογές σε οργανικά φωτοβολταϊκά και εκπομπή πεδίου.
- [14]. Zhang Y. , Tau J. W. , Stormer H. L. , Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 438, 201-204 (2005).
- [15]. Chen J. H. et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene devices on SiO<sub>2</sub>. *Nature nanotechnology* 3 (4): 206-9 (2008).
- [16]. Avouris P., Chen Z. and Perebeinos V. Carbon based electronics. *Nature Nanotechnology* 2 (10) Q 605-15 (2007).
- [17]. K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim and A. K. Geim. Room-temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science* 315 1379 (2007).
- [18]. Mc Cann E. & Falco, V. I. Landau Level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Phys. Rev. Lett.* 96, 086805 (2006).
- [19]. Morozov S. V. et al. Strong suppression of weak localization in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 97, 016801 (2006).
- [20]. Kuzmenko A. B. ; Van Heumen E. ; Carbone F. ; Vander Marel D. Universal infrared conductance of graphite. *Physical Review Letters* 100 (11): 117401 (2008).
- [21]. Zhang H. et al. Z-scan measurement of the nonlinear refractive index of graphene. *Optics Letters* 37 (11): 1856-1858 (2012).
- [22]. Balandin A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single layer Graphene. *Nano Letters ASAP* 8 (3): 902-907 (2008).
- [23]. Balandin A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single layer Graphene. *Nano Letters ASAP* 8 (3): 902-907 (2008).
- [24]. Chen Shaushan; Wu Qingzhi; Mishra Columbia; Kang Junyong; Zhang Hengji; Cho Kyeongjae; Cai Weiwei; Balandin Alexander A. et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature materials* 11 (3): 203 (2012).
- [25]. I. Frank et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 6 (2007)
- [26]. Francesco Bonaccorso, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipai Sun, Luigi Colombo, and Andrea C. Ferrari. Production and processing of graphene and 2d crystals.
- [27]. *Nature journal of science*. A roadmap for graphene 2012.

- [28]. Νανοτεχνολογία & Βιοηλεκτρονική. Νίκος Κονοφάος 2011(σελ.14) Η μέθοδος απόθεσης χημικού ατμού (CVD).
- [29]. Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, Graphene based materials: Past, present and future, Progress in Materials Science, 56 (2011).
- [30]. Chemic international. CISZEWSKI M., MIANOWSKI A. Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids.
- [31]. Hwee Ling Poh, Filip \_Sanek, Adriano Ambrosi, Guanxia Zhao, Zdenek Sofer and Martin Pumera. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties (2012).
- [32]. Guilin Shao ,Yonggen Lu, Fangfang Wu, Changling Yang , Fanlong Zeng , Qilin Wu.Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation(2012).
- [33]. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda, Manish Chhowalla. Chemical and atomic structures of GO and rGO (2010).
- [34]. Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor. Zunfeng Liu, Qian Liu,Yi Huang, Yanfeng Ma, Shougen Yin, Xiaoyan Zhang (2008). Wei Sun, and Yongsheng Chen.
- [35]. Nature nanotechnology. Dan Li, Marc B. Müller, Scott Gilje, Richard B. Kaner & Gordon G. Wallace
- [36]. Satyaprakash Sahoo, Geetika Khurana, Sujit K. Barik, S. Dussan, D. Barrionuevo, and Ram S. Katiyar. In situ Raman studies of electrically reduced graphene oxide and its field emission properties. J. Phys. Chem. 117 5485-5491 (2013).
- [37]. Mitchell Bacon, Siobhan J. Bradley, and Thomas Nann, “Graphene Quantum Dots”, Part. Part. Syst. Charact., (2014).
- [38]. Meilian Zhao, Feng Yang, Ying Xue, Dan Xiao, and Yong Guo, “A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots”, CemPhysChem, (2014).
- [39]. Palz, Wolfgang, “Power for the World - The Emergence of Electricity from the Sun”, (2010).
- [40]. Sustainable Energy Systemz. Margaret Watson -The photovoltaic effect.
- [41]. Τμήμα Ηλεκτρολογίας & Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λέιζερ,ΤΕΙ Κρήτης. Δρ.Εμμανουήλ Κουδουμάς και Δρ. Εμμανουηλ Κυμάκης. “Οργανικά φωτοβολταϊκά”.

- [42]. (S.J. Lade and A. Zahedi) A Refined Ideal Model for AlGaAs/GaAs Quantum Well Solar Cells, Destination Renewables - ANZSES 2003
- [43]. (Haining Chen, Weiping Li, Huicong Liu, Liqun Zhu, Beijing), A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: Sequential chemical bath deposition, 2010.
- [44]. (Martin A. Green) Photovoltaic principles, *Physica E* 14 (2002) 11 – 17.
- [45]. (Andrew S Brown, Martin A. Green), Detailed balance limit for the series constrained two terminal tandem solar cell, *Physica E* 14: 96.
- [46]. M. A. Gluba, D. Amkreutz, G. V. Troppenz, J. Rappich and N. H. Nickel, “Embedded graphene for large-area silicon-based device”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 073102 (2013)
- [47]. Junbo Wu, Héctor A. Becerril, Zhenan Bao, Zunfeng Liu, Yongsheng Chen, and Peter Peumans, “Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes”, (2008).
- [48]. Papageorgiou, N. Counter-Electrode Function in Nanocrystalline Photoelectrochemical Cell Configurations. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 1421–1446.
- [49]. Murakami, T. N.; Grätzel, M. Counter Electrodes for DSC: Application of Functional Materials as Catalysts. *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361, 572–580
- [50]. Roy-Mayhew, J.D.; Bozym, D.J.; Punckt, C.; Aksay, A. *ACS Nano* 2010, 10, 6203–6211.
- [51]. Tung, V.C.; Huang, J.H.; Tevis, I.; Kim, F.; Kim, J.; Chu, C.W.; Stupp, S.I.; Huaong, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4940–4947
- [52]. Soumyadeep Chakraborty, Dr. Masud H Chowdhury, “A review on graphene based on inorganic cell”
- [53]. Jacob Tse-Wei Wang, James M. Ball, Eva M. Barea, Antonio Abate, Jack A. Alexander-Webber, Jian Huang, Michael Saliba, Iván Mora-Sero, Juan Bisquert, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas, “Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in Thin Films Perovskite Solar Cells”, *Nano Lett.*, 14 (2), pp 724–730, (2014)
- [54]. Enzheng Shi, Hongbian Li, Long Yang, Luhui Zhang, Zhen Li, Peixu Li, Yuanyuan Shang, Shiting Wu, Xinming Li, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Hongwei Zhu, Dehai Wu, Ying Fang, and Anyuan Cao, “Colloidal Antireflection Coating Improves Graphene–Silicon Solar Cells”, *Nano Lett.*, 13 (4), pp 1776–1781, (2013)

- [55]. A. Jorio, Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology, International Scholarly Research Network, ISRN Nanotechnology, Volume 2012.
- [56]. 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.
- [57]. I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, Raman spectroscopy of graphene and related materials, Chapter 19.
- [58]. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide Carbon, 45 (2007), pp. 1558–4565.
- [59]. F. Tuinstra, J.L. Koenig Raman spectrum of graphite J Chem Phys, 53 (1970), pp. 1126–1130.
- [60]. A.C. Ferrari, J. Robertson Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon Phys Rev B, 61 (2000), pp. 14095–14107.
- [61]. A. Jorio, Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology, International Scholarly Research Network, ISRN Nanotechnology, Volume 2012.
- [62]. 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.
- [63]. CARBON 49 (2011) 326 – 332 Highly reversible Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene hybrid anode for lithium rechargeable batteries Haegyeom Kim, Dong-Hwa Seo, Sung-Wook Kim, Jongsoon Kim, Kisuk Kang.
- [64]. Chemistry - A European Journal 21(12):4585–4589 Cu Nanoparticles Electrodeposited at Liquid–Liquid Interfaces: A Highly Efficient Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction.
- [65]. J. Liu, G. –H. Kim, Y. Xue, J. Y. Kim, J. –B. Baek, M. Durstock and L. Dai, Adv. Mater., 2014, 26, 786-790.
- [66]. A. Z. Yazdi, K. Chizari, A. S. Jalilov, J. Tour and U. Sundararaj, ACS Nano, 2015, 9, 5833-5845.
- [67]. Applied Surface Science 351 (2015) 889–896 Producing cobalt–graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance Cansen Liu, Fenghua Su, Jizhao Liang.

- [68]. international journal of hydrogen energy 40 (2015) 13003–e13013 Microwave-assisted in situ synthesis of cobalt nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as promising electrodes for supercapacitors Xiaowei Xu, Jianfeng Shen, Na Li, Mingxin Ye.
- [69]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 8358–8366 The formation of colloidal copper nanoparticles stabilized by zinc stearate: one-pot single-step synthesis and characterization of the core–shell particlesw Andre´ Rittermeier, Shaojun Miao, Marie K. Schröter, Xiaoning Zhang, Maurits W. E. van den Berg, Shankhamala Kundu, Yuemin Wang, Sabine Schimpf, Elke Löffler, Roland A. Fischerb and Martin Muhler.
- [70]. Journal of Power Sources 292 (2015) 15–e22, Synthesis of Cu-MoS<sub>2</sub>/rGO hybrid as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction Feng Li, Le Zhang, Jing Li, Xiaoqing Lin, Xinzhe Li, Yiyun Fang, Jingwei Huang, Wenzhu Li, Min Tian, Jun Jin, Rong Li.
- [71]. X. Xie, W. Shen, Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance, Nanoscale 1 (2009) 50–e60.
- [72]. G.X. Wang, X.P. Shen, J. Yao, D. Wexler, J.H. Ahn, Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cobalt oxide core-shell one-dimensional nanocomposite and application as anode material for lithium-ion batteries, Electrochemistry Communications 11 (2009) 546–e549.
- [73]. L. Fu, Z. Liu, Y. Liu, B. Han, P. Hu, L. Cao, D. Zhu, Beaded cobalt oxide nanoparticles along carbon nanotubes: towards more highly integrated electronic devices, Advanced Materials 17 (2005) 217–e221.
- [74]. Y. Shan, L. Gao, Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for supercapacitors, Materials Chemistry and Physics 103 (2007) 206–e210.
- [75]. Dalton Trans., 2015, 44,14604 Reduced graphene oxide anchored Cu(OH)<sub>2</sub> as a high performance electrochemical supercapacitor, Atin Pramanik, Sandipan Maiti and Sourindra Mahanty.
- [76]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 8358–8366 The formation of colloidal copper nanoparticles stabilized by zinc stearate: one-pot single-step synthesis and characterization of the core–shell particles Andre´ Rittermeier, Shaojun Miao, Marie K. Schröter, Xiaoning Zhang, Maurits W. E. van den Berg, Shankhamala Kundu, Yuemin Wang, Sabine Schimpf, Elke Löffler, Roland A. Fischerb and Martin Muhler.
- [77]. Novel synthesis of mixed Cu/CuO-reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced peroxidase-like catalytic activity for easy detection of glutathione in solution and using paper strip Preeti Singh, Peuli Nath, Ravi Kumar Arun, Soumen Mandal and Nripen Chanda.

[78]. CNTs/rGO Spheres Decorated with  $Cu_xO$  ( $x=1$  or  $2$ ) Nanoparticles and Its Photocatalytic Performance, Bin Zeng, Xiaohua Chen, Xutao Ning, Chuansheng Chen, Aiping Hu, Weina Deng.

[79]. *CrystEngComm*, 2012, 14, 6710–6719 A facile route to the synthesis copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and electrochemical detection of catechol organic pollutant Youcheng Zhao, Xinyu Song, Qisheng Song and Zhilei Yin.

[80]. M. Liberatore, A. Petrocco, F. Caprioli, C. La Mesa, F. Decker, C.A. Bignozzi, Mass transport and charge transfer rates for  $Co(III)/Co(II)$  redox couple in a thin layer cell, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4025.

[81]. Facile fabrication and electrochemical properties of high-quality reduced graphene oxide/cobalt sulfide composite as anode material for lithium-ion batteries Zhangpeng Li, Wenyue Li, Hongtao Xue, Wenpei Kang, Xia Yang, Mingliang Sun, Yongbing Tang and Chun-Sing Lee, *RSCAdv.*, 2014, 4, 37180.

[82].  $Cu_2S$  Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells. Overcoming the Redox Limitations of  $S_2/Sn_2$  at the Counter Electrode James G. Radich, Ryan Dwyer and Prashant V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 2453–2460.

[83]. Facile Synthesis of  $CuS/rGO$  Composite with enhanced electrochemical lithium-storage properties through microwave-assisted hydrothermal method, Dongxia Yuan, Gang Huang, Feifei Zhang, Dongming Yin, Limin Wang, *Electrochimica Acta* 203 (2016) 238–245.

[84]. Producing cobalt–grapheme composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance, Cansen Liu, Fenghua Su, Jizhao Liang, *Applied Surface Science* 351 (2015) 889–896.

[85]. Z. Yang, C.-Y. Chen, C.-W. Liu, C.-L. Li, H.-T. Chang, *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 259–264.

[86]. C.-Y. Lin, C.-Y. Teng, T.-L. Li, Y.-L. Lee, H. Teng, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 1155–1162.

[87]. Y. Jiang, X. Zhang, Q.-Q. Ge, B.-B. Yu, Y.-G. Zou, W.-J. Jiang, W.-G. Song, L.-J. Wan, J.-S. Hu, *Nano Lett.* 2014, 14, 365–372.

[88]. M. D. Ye, C. Chen, N. Zhang, X. R. Wen, W. X. Guo, C. J. Lin, *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 8.

[89]. H. Hu, J. Ding, J. Qian, Y. Li, L. Bai, N. Yuan, *Mater. Lett.* 2014, 114, 7–10.