



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

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ**  
**ΧΗΜΕΙΑΣ**

Διπλωματική εργασία

Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου  
του γραφενίου-χαλκογενών ενώσεων

**Τσαρπαλή Μαγδαληνή**

Επιβλέπων Καθηγητής

**Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής**

ΑΘΗΝΑ 2018

## Πρόλογος

Η παρούσα μελέτη με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου-χαλκογενών ενώσεων» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια ολοκλήρωσης της διπλωματικής μου εργασίας.

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

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Λήδα Γκιβάλου και την διδάκτορα Α. Ντζιούνη για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν, 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.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όλους τους φίλους μου που μου στάθηκαν καθόλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου σταδιοδρομίας και πάντα μου συμπαραστέκονται και υποστηρίζουν τις επιλογές μου.

*Η εργασία αυτή αφιερώνεται στην  
μητέρα μου και στον πατέρα μου  
που αν και μακριά πάντα είναι δίπλα  
μου να με στηρίζουν..*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	6
Abstract.....	8
Κεφάλαιο 1.....	10
<b>Το γραφένιο</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1 Άνθρακας</b> .....	<b>10</b>
<b>1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα</b> .....	<b>11</b>
1.2.1 Διαμάντι .....	11
1.2.2 Γραφίτης .....	12
1.2.3 Φουλερένια.....	12
1.2.4 Νανοσωλήνες άνθρακα .....	13
1.2.5 Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	14
<b>1.3 Γραφένιο</b> .....	<b>15</b>
1.3.1 Δομή γραφενίου.....	15
1.3.2 Σύνθεση του γραφενίου.....	16
<b>1.4 Ιδιότητες γραφενίου</b> .....	<b>20</b>
1.4.1 Φυσικές ιδιότητες .....	20
1.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες .....	20
1.4.3 Μηχανικές Ιδιότητες .....	21
1.4.4 Οπτικές ιδιότητες.....	21
1.4.5 Θερμικές ιδιότητες.....	21
<b>1.5 Εφαρμογές γραφενίου</b> .....	<b>22</b>
Κεφάλαιο 2.....	23
<b>Το οξειδίο του γραφενίου</b> .....	<b>23</b>
2.1 Εισαγωγή-Γενικά.....	23
2.2 Μέθοδοι παραγωγής οξειδίου του γραφενίου .....	24
2.3 Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου.....	25
2.4 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου .....	28
2.5 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου .....	29
2.5.1 Χημικές μέθοδοι .....	29
2.5.2 Θερμικές μέθοδοι .....	31
2.6 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου .....	31
2.7 Εφαρμογές του Οξειδίου του γραφενίου .....	32
Κεφάλαιο 3.....	33
<b>Χαλκογενίδια και Σεληνιούχος Χαλκός</b> .....	<b>33</b>
3.1 Γενικά .....	33
3.2 Το σελήνιο και ο ένυδρος χλωριούχος χαλκός.....	34
3.2.1 Σελήνιο.....	34
Διπλωματική εργασία.....	3
Τσαρπαλή Μαγδαληνή.....	

3.2.2 Ένυδρος χλωριούχος χαλκός.....	35
<b>3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων CuSe.....</b>	<b>36</b>
3.3.1 Υδροθερμική/ Διαλυτοθερμική μέθοδος.....	36
3.3.2 Με μικροκυματική ακτινοβολία (Microwave).....	36
3.3.3 Καταβύθιση.....	37
3.3.4 Hot-injection μέθοδος .....	37
<b>3.4 Σεληνιούχος Χαλκός (CuSe) .....</b>	<b>37</b>
<b>Κεφάλαιο 4.....</b>	<b>39</b>
<b>Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO .....</b>	<b>39</b>
4.1 Γενικά .....	39
4.2 Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO- ανόργανων δομών.....	39
4.3 Παρασκευή σύνθετων γραφενίου/GO και ανόργανων δομών .....	41
4.3.1 Ex situ υβριδοποίηση.....	41
4.3.2 In situ κρυστάλλωση .....	42
4.4 Εφαρμογές νανούβριδικών υλικών γραφενίου/GO-ανόργανων δομών ...	43
<b>Κεφάλαιο 5.....</b>	<b>44</b>
<b>Σύνθεση υποβοηθούμενη με μικροκύματα .....</b>	<b>44</b>
5.1 Θέρμανση με μικροκύματα.....	44
5.2 Βασικές αρχές Μικροκυματικής Χημείας .....	46
5.3 Πλεονεκτήματα μικροκυματικής ακτινοβολίας.....	47
<b>Κεφάλαιο 6.....</b>	<b>49</b>
<b>Πειραματικό μέρος .....</b>	<b>49</b>
6.1 Πρώτες ύλες .....	50
6.2 Πειραματικές διεργασίες και μεθοδολογία .....	51
6.2.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO) .....	51
6.2.2 Σύνθεση νανοϋβριδίων του Οξειδίου του Γραφενίου (GO)/CuSe .....	53
6.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	55
6.3.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) .....	55
6.3.2 Φασματοσκοπία Raman.....	56
6.3.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy) .....	57
6.3.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	58
6.3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκομπής πεδίου (FESEM) .....	59
6.4 Πειραματικές σειρές .....	59
6.5 Πειραματικά δεδομένα .....	61
6.5.1 Παρασκευή GO.....	61
6.5.2 Σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων GO/CuSe.....	61
6.6 Μηχανισμοί αντιδράσεων .....	62
6.6.1 Μηχανισμός οξειδωσης του γραφίτη και παρασκευής του οξειδίου του γραφενίου.....	62
6.6.2 Μηχανισμός σύνθεσης υβριδικών νανοσωματιδίων GO/CuSe.....	63
<b>Κεφάλαιο 7 .....</b>	<b>66</b>
<b>Αποτελέσματα .....</b>	<b>66</b>

7.1 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων –X (XRD).....	66
7.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας σκέδασης Raman.....	73
7.3 Απεικονίσεις Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης (FESEM) .....	80
7.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR).....	84
7.5 Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA).....	90
<b>Κεφάλαιο 8.....</b>	<b>94</b>
<b>Συμπεράσματα .....</b>	<b>94</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>97</b>

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών, τα οποία αποτελούνται από οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide, GO) και σωματίδια χαλκογενιδίων και πιο συγκεκριμένα σεληνιούχου χαλκού (CuSe).

Το γραφένιο είναι ένα μονοστρωματικό υλικό στο οποίο τα άτομα του άνθρακα συνδέονται σχηματίζοντας  $sp^2$  υβριδισμούς και είναι διατεταγμένα σε εξαγωνικό κυψελοειδές πλέγμα δυο διαστάσεων (2D). Τεράστιο είναι το ενδιαφέρον που έχει προσελκύσει, εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων του και της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας, χαρακτηριστικά που αποδίδονται στη δισδιάστατη δομή του και το καθιστούν ιδανικό υλικό για πλήθος εφαρμογών σε πεδία όπως η οπτοηλεκτρονική, η βιοϊατρική και η κατάλυση. Το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει παρόμοια δομή με το γραφένιο, με τη διαφορά ότι στην επιφάνειά του υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υδροφιλικών λειτουργικών ομάδων, όπως εποξυ-, υδροξυλ και καρβοξυλ- ομάδες που προσδίδουν πολύ καλή διασπορά στο νερό. Ωστόσο, στο GO προσδίδονται, μέσω της αναγωγής του, παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του γραφενίου και οδηγούν σε ένα άλλο υλικό (rGO). Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο και το GO αποτελεί την πρώτη επιλογή ως υλικό για την παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών που βασίζονται στο γραφένιο. Τέλος, το rGO παρουσιάζει και αυτό ιδιότητες που το καθιστούν πολλά υποσχόμενο υλικό για οπτοηλεκτρονικές και ηλεκτρικές εφαρμογές.

Τα νανοϋβριδικά υλικά αποτελούμενα από GO και ενώσεις χαλκογενιδίων έχουν σημαντικές ιδιότητες που τα καθιστούν ιδανικά για χρήση στη φωτοκατάλυση, στους αισθητήρες, σε οπτοηλεκτρονικές και φωτοχημικές εφαρμογές και σε πολλά ακόμη πεδία.

Το πρώτο μέρος αυτής της 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/CuSe, όπου αναφέρονται οι πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του GO, με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, με χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων και στη συνέχεια ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων CuSe πάνω στα νανοοφύλλα του GO. Η παρασκευή των νανούβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε με τη διαλυτοθερμική μέθοδο, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε είτε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα (θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία για πολλές ώρες) είτε αντιδραστήρας μικροκυμάτων.

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ενόργανες χημικές μέθοδοι ανάλυσης, όπως Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD), Φασματοσκοπία Raman, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Εκπομπής Πεδίου (FESEM), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA). Με τις παραπάνω μετρήσεις πιστοποιήθηκε ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων CuSe στα νανόφυλλα GO.

## Abstract

The objective of this thesis is the synthesis and the characterization of nanohybrids materials consisting of graphene oxide (GO) and chalcogenide metal particles specifically Copper Selenide (CuSe).

Graphene is a single-layered material in which the atoms of carbon present  $sp^2$  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 make it an ideal material for numerous applications, such as in the field of optoelectronics, catalysis and biomedicine. Graphene oxide has a similar structure to graphene, except that the surface of GO has many 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 preparations of graphene-based on nanohybrids material. Finally, rGO due to many good characteristics is a potential material for electric and optoelectronic devices.

GO nanohybrid materials with chalcogenide particles have significant properties that make them highly probable in applications involving photocatalysis, sensors, optoelectronics, photochemical and other fields.

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

At first GO was produced, with the modified Hummers method, by oxidation of graphite using strong oxidizing reagents. Then the CuSe particles were formed in situ onto GO nanosheets. The nanohybrid materials were synthesized using solvothermal method, in which it was used either a stainless steel autoclave (for the synthesis under high temperatures for many hours) or a microwave reactor.



The samples' characterization occurred by various instrumental chemical methods of analysis, such as X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy-Field Emission (FESEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The successful formation of CuSe particles onto GO nanosheets was verified by the above methods analysis' results.

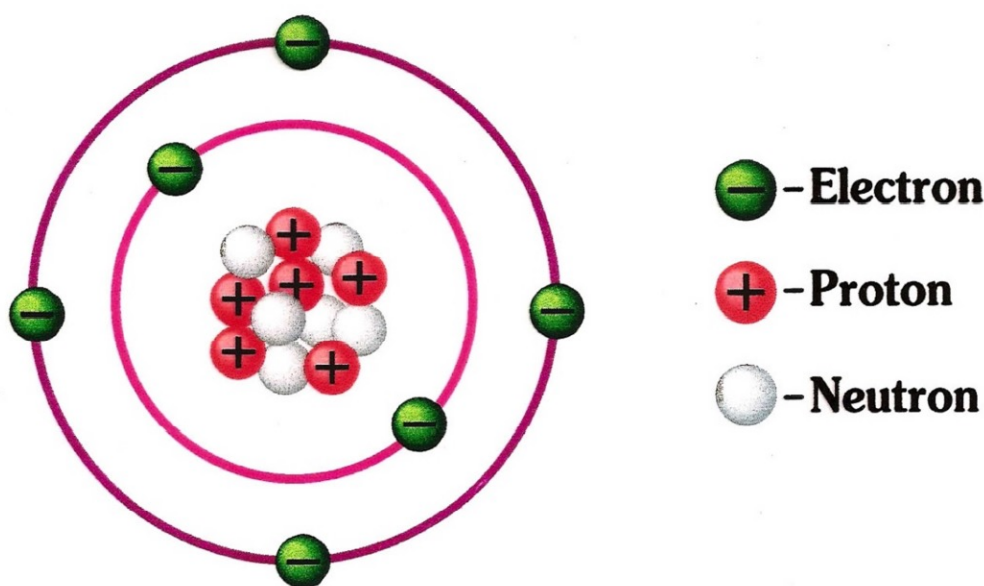
## Κεφάλαιο 1

### Το γραφένιο

#### 1.1 Άνθρακας

Ο άνθρακας (C) με ατομικό αριθμό 6 είναι ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την Αρχαιότητα. Ανήκει στην 2<sup>η</sup> περίοδο και στην 14<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα με ηλεκτρονιακή δομή  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Η εξωτερική του στιβάδα διαθέτει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια με τα οποία σχηματίζει ποικίλες οργανικές ενώσεις. Ο άνθρακας είναι το 15<sup>ο</sup> σε αφθονία χημικό στοιχείο κατά μάζας στο φλοιό της Γης και το 4<sup>ο</sup> πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Αποτελεί το κύριο συστατικό των οργανικών ενώσεων, οι οποίες υπολογίζονται σε αριθμό σχεδόν δεκαπλάσιο από τον αριθμό των ενώσεων όλων των άλλων στοιχείων εκτός του υδρογόνου. [1]

Ο άνθρακας έχει την ιδιαιτερότητα ότι εμφανίζεται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα. Παρόλο που δεν είναι το μοναδικό στοιχείο που παρουσιάζει αλλοτροπικές μορφές είναι πιο ξεχωριστό λόγω του μεγάλου αριθμού των αλλοτροπικών μορφών του. [2]



Εικόνα 1.1: Ηλεκτρονιακή δομή ατόμου άνθρακα

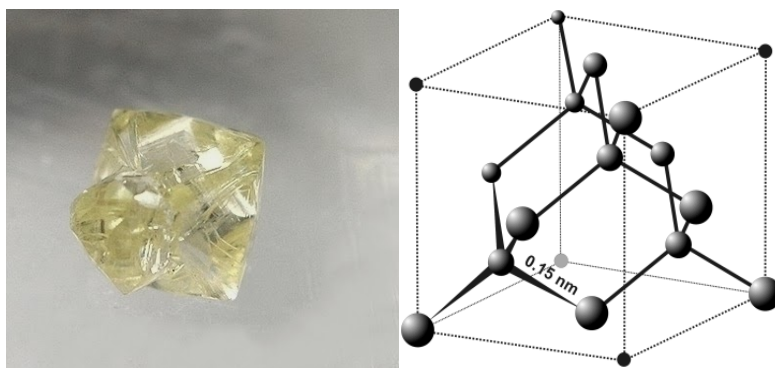
## 1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

### 1.2.1 Διαμάντι

Το διαμάντι αποτελείται σχεδόν από καθαρό άνθρακα. Στην κρυσταλλική του δομή κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα τετραεδρικά διατεταγμένα. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι σ και προκύπτουν με επικάλυψη  $sp^3$  υβριδικών τροχιακών του άνθρακα. Τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας ένα γιγαντιαίο ομοιοπολικό μόριο, έτσι, ώστε η μονάδα κυψελίδας να είναι κυβική. [3,4]

Το διαμάντι παρουσιάζει τις εξής ιδιότητες:

- Μεγάλη σκληρότητα (σκληρότερο γνωστό υλικό)
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Υψηλό σημείο τήξης
- Άριστα ακουστικά χαρακτηριστικά
- Υψηλό δείκτη διάθλασης (ιδανικό οπτικό υλικό)
- Χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα



Σχήμα 1.2.1: Διαμάντι και κρυσταλλική δομή [2]

### 1.2.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι θερμοδυναμικά σταθερότερος από το διαμάντι και αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή του άνθρακα. Το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη σε αντίθεση με το τρισδιάστατο πλέγμα του διαμαντιού αποτελείται από στρώματα. Σε κάθε στρώμα, τα άτομα άνθρακα συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, σχηματίζοντας εξαγωνικούς δακτυλίους, με μήκος δεσμού C-C 141 pm. Το μήκος αυτό του δεσμού είναι μικρότερο από το αντίστοιχο μήκος του διαμαντιού 154 pm. Οι δεσμοί C-C στο γραφίτη εμφανίζουν  $sp^2$  υβριδισμό στον οποίο τα  $sp^2$  τροχιακά, μέσω επικάλυψης με αντίστοιχα τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, σχηματίζουν τρεις  $\sigma$  δεσμούς σε τριγωνική διάταξη εντός του ίδιου επιπέδου. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων είναι ασθενείς van der Waals και η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι 335 pm. Με βάση την παραπάνω δομή δικαιολογείται η φυλλόμορφος συμπεριφορά του γραφίτη, που έχει ως αποτέλεσμα να αφήνει μαύρη γραμμή κατά την τριβή του πάνω σε επιφάνεια. [2,5]

Ο γραφίτης παρουσιάζει τις εξής ιδιότητες:

- > Μαλακό υλικό
- > Καλός αγωγός του ηλεκτρισμού
- > Ανθεκτικός στη διάβρωση
- > Χαρακτηριστικά λιπαντικού μέσου

### 1.2.3 Φουλερένια

Η ανακάλυψη των φουλερενίων έγινε το 1985 από τους H.W.Kroto, R.F.Curl και R.E.Smalley οι οποίοι για την ανακάλυψη τους αυτή τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας το 1996. Οι κρυσταλλικές αυτές μορφές των φουλερενίων προκύπτουν με εξάχνωση του γραφίτη με ακτίνες laser ή βολταϊκό τόξο, σε ατμόσφαιρα ηλίου και σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 10.000 °C. Με την διαδικασία αυτή, τα άτομα του άνθρακα εξαερώνονται και κατά την συμπύκνωσή τους επανεμφανίζονται με νέες, απροσδόκητες μορφές και νέες ιδιότητες. Αυτό παρατήρησαν οι Kroto, Curl και Smalley. Η επιβεβαίωση της ύπαρξης των φουλερενίων ήρθε το 1990 όπου

απομονώθηκε το C<sub>60</sub> (το γνωστότερο και πιο εύκολα παρασκευαζόμενο μέλος των φουλερενίων) από τους W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos και D.R.Huffman.

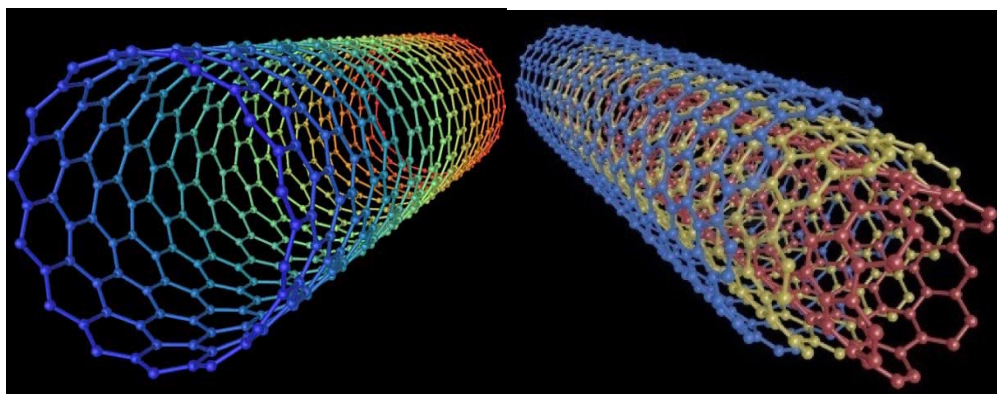
Τα φουλερένια είναι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα των οποίων τα μόρια είναι σε μορφή κλώβου και με γενικό τύπο C<sub>n</sub>, όπου n άρτιος με τιμές 36,44,50,58,60,70,...350. Στα φουλερένια τα άτομα άνθρακα έχουν υποστεί sp<sup>2</sup> υβριδισμό και συνδέονται μεταξύ τους με 12 πενταμελείς και n-12 εξαμελείς δακτυλίους σε συνολική διάταξη πολυεδρών. Η εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια του μορίου καλύπτεται με ένα μη εντοπισμένο νέφος n ηλεκτρονίων. Η διάμετρος ενός φουλερενίου κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 1,5 nm. [2]

Τα φουλερένια παρουσιάζουν τις εξής ιδιότητες:

- Διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες
- Εξαχνώνονται με θέρμανση
- Δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και τη θερμότητα

#### 1.2.4 Νανοςωλήνες άνθρακα

Οι νανοςωλήνες ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima αμέσως μετά τα φουλερένια και αποτελούν μια καινούργια μορφή ινώδους άνθρακα. Οι νανοςωλήνες χωρίζονται σε πολυφλοιϊκούς και μονοφλοιϊκούς. Στην πρώτη κατηγορία υπάρχει ένας κεντρικός σωλήνας ο οποίος περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη και στην δεύτερη κατηγορία υπάρχει ένας μόνο σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη. Στους πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες οι εσωτερικοί σωλήνες έχουν διάμετρο της τάξης μερικών nm ενώ οι εξωτερικοί μπορεί να έχουν διάμετρο πολλές φορές πολλαπλάσια. Στα άκρα των κυλίνδρων γραφίτη δεν υπάρχουν ελεύθεροι δεσμοί αλλά αυτά καλύπτονται από κατάλληλες ημισφαιρικές δομές παρόμοιες με αυτές των φουλερενίων. Η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων άνθρακα στους πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες μπορεί να πάρει διάφορες τιμές. [2]



Σχήμα 1.2.4: Μονοφλοιϊκός και πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα [6]

Οι τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι εξής:

- Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης
- Φωτοδιάσπαση γραφίτη με χρήση λέιζερ
- Καταλυτική χημική απόθεση από ατμό

Οι νανοσωλήνες έχουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες ενώ παράλληλα εμφανίζουν καλή μηχανική και χημική συμπεριφορά. [2,6]

#### 1.2.5 Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

- Γαιάνθρακες (οργανικά ορυκτά σε διάφορες μορφές)
- Άμορφος άνθρακας (κάρβουνο)
- Ανθρακικές ίνες (βελτίωση της ανθεκτικότητας άλλων υλικών)
- Συνθετικό διαμάντι
- Συνθετικός γραφίτης

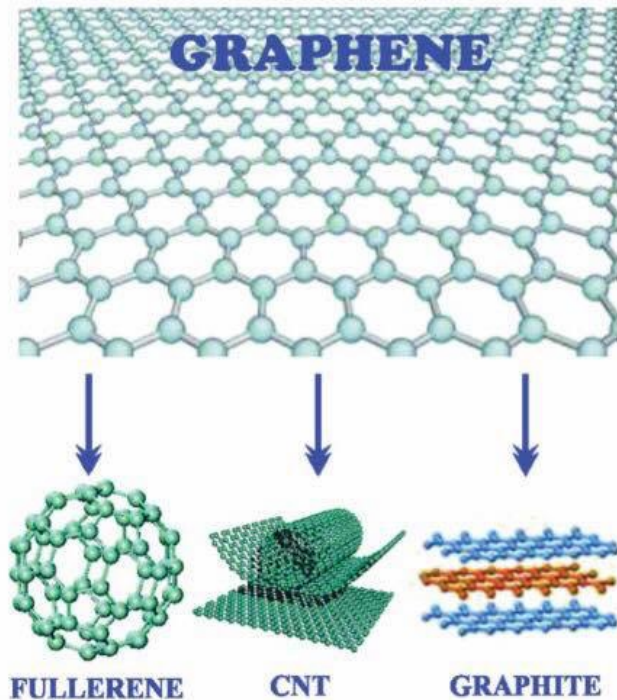
## 1.3 Γραφένιο

### 1.3.1 Δομή γραφενίου

Η ανακάλυψη του γραφενίου θεωρείται πως έγινε από τους Andre Geim και Kostya Novoselov στο πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ το 2004 όπου κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη. Το γεγονός αυτό τους απέφερε Νόμπελ Φυσικής το 2010.

Το γραφένιο είναι και αυτό μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα με ιδιότητες δυο διαστάσεων σε εξαγωνικό πλέγμα σχηματίζοντας κυψελοειδή δομή. Το κάθε άτομο άνθρακα έχει τέσσερις διαθέσιμους δεσμούς και η απόσταση μεταξύ των ατόμων είναι  $1,42\text{\AA}$ . Τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο εμφανίζουν  $sp^2$  υβριδισμό. Συγκεκριμένα σχηματίζει τρεις ισχυρούς  $\sigma$  δεσμούς στο επίπεδο με άλλα τρία άτομα τριγύρω του, και έναν ασθενή  $\pi$  δεσμό εκτός επιπέδου. Τα  $p$  τροχιακά σε κάθε εξάγωνο επικαλύπτονται και περιβάλλουν τα έξι άτομα άνθρακα υπό μορφή δακτυλίου. Τα στρώματα απέχουν μεταξύ τους  $0,335\text{ nm}$  το οποίο αποδεικνύει την ασθενή σύνδεσή τους με δυνάμεις Van der Waals.

Εξαιτίας της δομής του γραφενίου σε δυο διαστάσεις, έχει θεωρηθεί ως βασική δομική μονάδα για την σύνθεση των διάφορων μορφών γραφίτη τις οποίες γνωρίζουμε μέχρι σήμερα. Εάν το κλείσουμε σε 0D διάσταση σε σφαιρική μορφή λαμβάνουμε το φουλερένιο, εάν το τυλίξουμε σε 1D διάσταση σε κυλινδρική μορφή έχουμε νανοσωλήνες ενώ τέλος εάν στοιβάξουμε στρώσεις γραφενίου σε 3D διάσταση παραλαμβάνουμε γραφίτη. [9]



Σχήμα 1.3.1: Το γραφένιο βασική δομική μονάδα για το φουλερένιο, τους νανοσωλήνες (CNT) και το γραφίτη [2]

### 1.3.2 Σύνθεση του γραφενίου

Στο χρονικό διάστημα των τελευταίων ετών έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι για την σύνθεση του γραφενίου. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων παραγωγής του γραφενίου καθώς και των πλεονεκτημάτων-μειονεκτημάτων κάθε διαδικασίας. [9,13,15]

#### 1.3.2.1 Μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη

Η πρώτη τεχνική με την οποία απομονώθηκε το γραφένιο το 2004 είναι με μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη. Πρόκειται για μια απλή χαμηλού κόστους μέθοδο η οποία δημιούργησε το τεράστιο ενδιαφέρον για το γραφένιο. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι με τη συνεχόμενη τριβή της επιφάνειας του γραφίτη σε μια άλλη επίπεδη επιφάνεια μπορεί να προκύψουν πολλαπλά και ατομικά στρώματα από τα γραφιτικά επίπεδα του γραφίτη. Η επίπεδη επιφάνεια που χρησιμοποιήθηκε είναι κολλητική ταινία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπερνικούνται οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals ενέργειας περίπου  $2 \text{ eV/nm}^2$  μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη και επίσης, να



απομονώνονται νιφάδες μονοστρωματικού γραφενίου. Η διαδικασία αυτή δίνει προϊόντα υψηλής καθαρότητας, υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας και θερμοδυναμικά σταθερά σε θερμοκρασίες δωματίου.

Τα τελικά προϊόντα της συγκεκριμένης μεθόδου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για θεμελιώδη μελέτη και όχι για πρακτική εφαρμογή λόγω των πολύ υψηλών απαιτήσεων των σύγχρονων εφαρμογών. Αυτό συμβαίνει γιατί η μέθοδος αυτή έχει βασικά μειονεκτήματα που δεν επιτρέπουν να χρησιμοποιηθεί για πρακτικές εφαρμογές. Αρχικά, το μονοστρωματικό γραφένιο που παράγεται είναι πολύ λιγότερο από τις νιφάδες πάχους δεκάδων μικρομέτρων, έχει ακανόνιστο σχήμα και μη ελεγχόμενο αζιμουθιακό προσανατολισμό. Επίσης, δεν έχει ταυτοποιηθεί με την μέθοδο TEM (ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διέλευσης δέσμης) και είναι μη ανιχνεύσιμο με το οπτικό μικροσκόπιο διότι είναι διαπερατό στο ορατό φως. [7,17]

#### 1.3.2.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition)- Θερμική αποσύνθεση καρβιδίων

Με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) μπορεί να παραχθεί γραφένιο και ολιγοστρωματικό γραφένιο. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά διαδεδομένη και βασίζεται στο γεγονός ότι γίνεται θερμική αποικοδόμηση αερίων τα οποία περιέχουν άνθρακα τοποθετημένο πάνω σε καταλυτικές επιφάνειες μετάλλων και/ή η ότι γίνεται θερμική αποσύνθεση καρβιδίων, δηλαδή η επιφανειακή συγκέντρωση διαλυτοποιημένου άνθρακα στο κυρίως τμήμα των μετάλλων αυτών. Μια από τις δυο ή και οι δυο ταυτόχρονα είναι οι βασικές μέθοδοι παραγωγής του γραφενίου που καθορίζεται από την διαλυτότητα του άνθρακα στα μέταλλα αυτά. Η ονομασία του τελικού προϊόντος είναι επιταξιακό γραφένιο.

Από την παραπάνω διαδικασία παραλαμβάνεται mono-ολιγοστρωματικό γραφένιο σχετικά εύκολα και σε αρκετά μεγάλη κλίμακα, πάνω σε συγκεκριμένα υποστρώματα, με επιθυμητές γεωμετρίες όπως και ιδιότητες επιλέγοντας κατάλληλο καταλύτη και συνθήκες παραγωγής.

Μια τυπική διαδικασία ανάπτυξης γραφενίου μόνο με εναπόθεση ατμών είναι η χρήση υποστρώματος χαλκού (Cu). Στην συγκεκριμένη περίπτωση η διαλυτότητα του άνθρακα είναι χαμηλή με αποτέλεσμα το γραφένιο να αναπτύσσεται μόνο λόγω

αποικοδόμησης των αερίων και η διαδικασία αυτό-τερματίζεται σε πάχη ενός μόνο στρώματος οπότε είναι αυστηρά ελεγχόμενη. [7,17]

### 1.3.2.3 Χημικές ηλεκτροχημικές Μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν γενικά τη δημιουργία κολλοειδών διαλυμάτων οξειδίου του γραφενίου σε διάφορους διαλύτες και στη συνέχεια μέσω κατάλληλης αναγωγής και αποφλοίωσης του οξειδίου του γραφενίου παράγεται γραφένιο.

Το οξύδιο του γραφενίου (Graphene Oxide- GO), το οποίο θα αναλύθει σε μετέπειτα κεφάλαιο, είναι προϊόν χημικού μετασχηματισμού του γραφίτη ύστερα από αντίδρασή του με ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Η οξείδωση αυτή οδηγεί σε διατάραξη του γραφιτικού δικτύου των  $sp^2$  συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα και σύνδεση σε αυτά οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων (υδροξυλίων, καρβοξυλίων, καρβονυλίων και εποξειδικών ομάδων). Το οξύδιο του γραφίτη που παράγεται αποτελείται από στρώματα οξειδίου του γραφενίου, είναι υδρόφιλο και έχει τη δυνατότητα να σχηματίσει σταθερά κολλοειδή διαλύματα με διάφορους οργανικούς πολικούς διαλύτες. Τα μόρια του διαλύτη εισχωρούν ανάμεσα στα επίπεδα του οξειδίου του γραφενίου απομακρύνοντας τα και μετά με επιβολή υπερήχων ή με ανάμειξη οδηγούμαστε σε πλήρη αποφλοίωσή τους. Τέλος, με σκοπό να αποκατασταθεί το γραφιτικό δίκτυο και να παραχθούν νανόφυλλα γραφενίου γίνεται αναγωγή με ποίκιλα αντιδραστήρια ή γίνεται θερμική ή φωτοκαταλυτική επεξεργασία της διασποράς του οξειδίου του γραφενίου.

Η μέθοδος που περιγράφηκε είναι απλή και με χαμηλό κόστος. Όμως, το τελικό προϊόν είναι αρκετά διαφορετικό από το μονοστρωματικό γραφένιο διότι πρώτον η αναγωγή δεν είναι πλήρης και δεύτερον είναι δύσκολη η πλήρης αποκατάσταση του διαταραγμένου  $sp^2$  δικτύου.

Μια άλλη μέθοδος, είναι η παραγωγή ενεργοποιημένων φύλλων γραφενίου μέσω ηλεκτροχημικής διαδικασίας, κατά την οποία χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια γραφίτη και μετά από επιβολή τάσης συλλέγονται οι μαύρες επικαθήσεις από τη διάβρωση της ανόδου, που είναι φύλλα γραφενίου ενεργοποιημένα από μόρια ηλεκτρολύτη. [7,17]

#### 1.3.2.4 Τομή (unzipping) νανοσωλήνων άνθρακα

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει το μετασχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα (μονού ή πολλαπλού τοιχώματος) σε νανολωρίδες γραφενίου μέσω της χημικής τους επεξεργασίας. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται με διαμήκη τομή (unzipping) των CNTs είτε με χημικό είτε με ηλεκτροχημικό τρόπο.

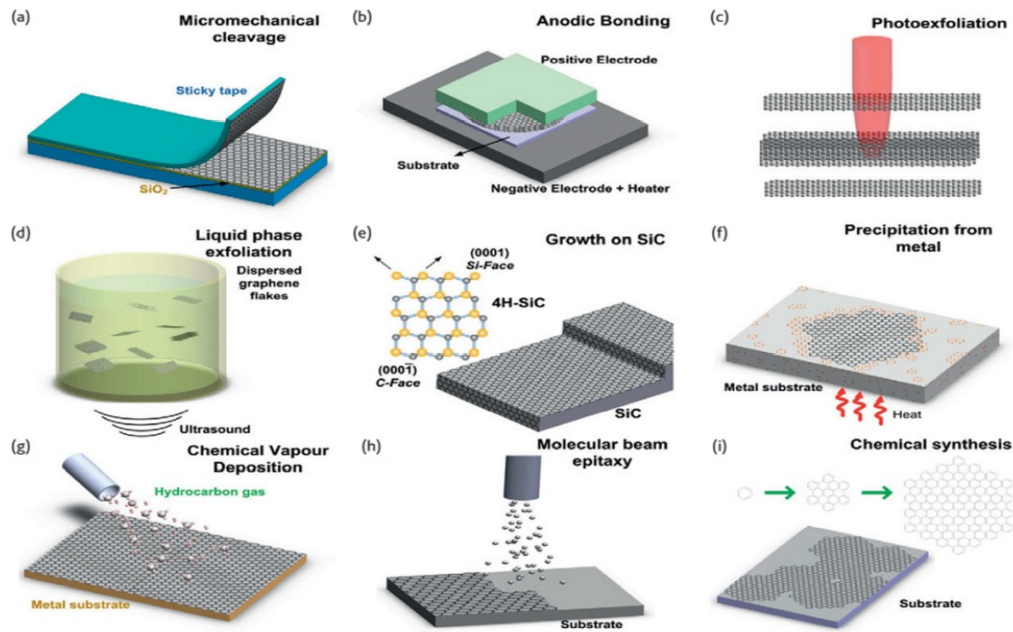
Στην πρώτη περίπτωση (με χημικό τρόπο), γίνεται διασπορά των νανοσωλήνων σε διάλυμα ισχυρών οξειδωτικών μέσων, όπως είναι το πυκνό θειικό οξύ και το υπερμαγγανικό κάλιο, όπου παρατηρείται διαμήκης θραύση των χημικών δεσμών των CNTs και ο σχηματισμός νανολωρίδων γραφενίου με υψηλό ποσοστό οξείδωσης. Στην μέθοδο αυτή οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων υποβαθμίζονται λόγω του υψηλού ποσοστού οξείδωσης. Επίσης, μια δυσκολία στην μέθοδο αυτή είναι ο έλεγχος του πάχους των νανολωρίδων.

Στην δεύτερη περίπτωση (με ηλεκτροχημικό τρόπο), επικρατούν ελεγχόμενες συνθήκες επιβολής τάσης με αποτέλεσμα τον ευκολότερο έλεγχο της οξείδωσης άρα και ακριβέστερης τομής. Και σε αυτήν την περίπτωση υποβαθμίζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος εξαιτίας της εισχώρησης ιόντων και μορίων του διαλύτη στο πλέγμα, είτε μέσω εμφωλιασμού είτε σε ελαττωματικά σημεία. [7]

#### 1.3.2.5 Άλλες μέθοδοι

Εκτός από τις παραπάνω ευρέως διαδεδομένες μεθόδους έχουμε αναπτυχθεί αρκετές ακόμη όπως: [7]

- Ανοδική συγκόλληση
- Εκτομή με laser και φωτοαποφλοίωση
- Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα
- Επίταξη με μοριακές δυνάμεις
- Χημική αποφλοίωση



Εικόνα 1.3.2: Συνοπτικά οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής γραφενίου [15]

## 1.4 Ιδιότητες γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα υλικό το οποίο λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων έχει κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον στον τομέα των υλικών και της φυσικής συμπυκνωμένης ύλης. Παρακάτω περιγράφονται οι κυριότερες ιδιότητες του. [8,9,10]

### 1.4.1 Φυσικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι ένα υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια ( $2,630\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), ανοιχτή πορώδη δομή και ελαστικότητα. Πρόκειται για ένα λεπτό και αδιαφανές υλικό. Τέλος, η πυκνότητά του έχει υπολογιστεί  $0,077\text{mg m}^{-2}$ .

### 1.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάτα υλικά. Το φυσικό γραφένιο είναι ένα ημι-μέταλλο. Οι φορείς φορτίων (ηλεκτρόνια και οπές) του γραφενίου παρουσιάζουν μοναδική συμπεριφορά. Γενικά, στην συμπυκνωμένη ύλη από άποψη φυσικής ισχύει η εξίσωση του Schrödinger η οποία είναι αρκετά επαρκής στην περιγραφή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών. Το

γραφένιο αποτελεί εξαίρεση επειδή οι φορείς φορτίου του μοιάζουν με σχετικιστικά σωματίδια και είναι πιο εύκολο να περιγραφούν να περιγραφούν ξεκινώντας με την εξίσωση Dirac.

Επίσης, οι κρύσταλλοι του γραφενίου έχουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες φανερώνονται σε ένα έντονο αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, στο οποίο οι φορείς του φορτίου εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις  $n$  έως  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπρόσθετα οι διαπιστωμένες κινητικότητες  $\mu$  εξαρτώνται ελάχιστα από την θερμοκρασία με αποτέλεσμα να επηρεάζονται από σκεδάσεις λόγω ακαθαρσιών.

#### 1.4.3 Μηχανικές Ιδιότητες

Το καθαρό γραφένιο είναι το πιο ισχυρό υλικό που έχει μελετηθεί εξαιτίας του ισχυρού δικτύου  $sp^2$  δεσμών που αναπτύσσονται στο πλέγμα του. Το μέτρο Young ολιγοστρωματικού γραφενίου μετρήθηκε πειραματικά με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης. Υπολογίστηκε ίσο με 1 TPa και η ονομαστική διάμετρος βρέθηκε ίση με 130 GPa. Συμπερασματικά από τα πειράματα παρατηρήθηκε ότι έχει την δυνατότητα επιμήκυνσης έως 20% του αρχικού μήκους του.

#### 1.4.4 Οπτικές ιδιότητες

Πέρα από τις εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και παρόλου που το γραφένιο έχει πάχος ενός ατόμου, έχει εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες σε ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος, από το υπέρυθρο έως το ορατό. Είναι σχεδόν διαφανές υλικό καθώς απορροφά περίπου το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός. Αυξάνοντας τον αριθμό των φύλλων γραφενίου τα οποία «στοιβάζονται» η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά.

#### 1.4.5 Θερμικές ιδιότητες

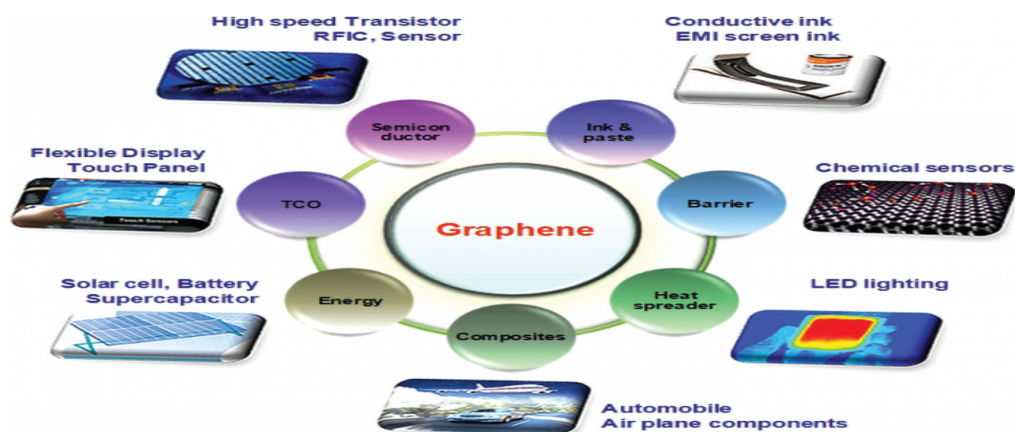
Αντίστοιχα, οι θερμικές ιδιότητες του γραφενίου παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον και είναι εξαιρετικές. Παρουσιάζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα (μέχρι και 5.000 w/mK) και μπορεί να διατηρήσει καλύτερη θερμική επαφή με το  $\text{SiO}_2$  συγκριτικά με άλλα υλικά άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν μηδαμινά στην θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου, επειδή η πυκνότητα καταστάσεων είναι χαμηλή. Οφείλεται κυρίως σε μεταφορά φωτονίων, αγωγή διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και βαλλιστική αγωγή

σε επαρκώς χαμηλή θερμοκρασία. Επίσης, ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι μεγάλος και αρνητικός. [8,9,10]

## 1.5 Εφαρμογές γραφενίου

Οι πολλαπλές και εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου είναι ο λόγος που μπορεί να αξιοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Είναι ένα υλικό που θα χρησιμοποιηθεί αρκετά στο μέλλον και θα βρει περισσότερες εφαρμογές. Μερικές από τις εφαρμογές που ήδη χρησιμοποιείται είναι οι εξής: [11,12]

- Αποθήκευση υδρογόνου
- Κατασκευή πυκνωτών με μεγάλη χωρητικότητα καθώς και μπαταρίες
- Κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής
- Χημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων ή ατόμων
- Κατασκευή βιο-διατάξεων για την ανίχνευση βακτηρίων καθώς και ως αισθητήρες DNA
- Κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων
- Διαφανή αγώγιμα ηλεκτρόδια στα φωτοβολταϊκά συστήματα



Σχήμα 1.5: Τομείς εφαρμογών του γραφενίου

#### 2.1 Εισαγωγή-Γενικά

Το οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) πρόκειται για ένα φυλλόμορφο υλικό, με την στρωματική δομή του να πλησιάζει αυτή του γραφίτη και παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη. Παρόλα αυτά, το οξείδιο του γραφενίου περιέχει μεγάλη ποσότητα οξυγόνου σε μορφή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες είναι OH, COOH και C-O-C οι οποίες προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα την διασπορά του στο νερό όπως και σε πολικούς οργανικούς διαλύτες.

Παρόμοια δομή έχει και το οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide). Παρόλα αυτά υπάρχει μια σημαντική διαφορά ανάμεσα στο οξείδιο του γραφίτη και στο οξείδιο του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφίτη έχει την δομή στοιβάξης του γραφίτη, όμως η απόσταση των επιπέδων είναι μεγαλύτερη εξαιτίας του εγκλωβισμού των μορίων του νερού στο γραφιτικό πλέγμα. Αντίθετα, το GO είναι αποφλοιωμένο σε ένα ή λίγα στρώματα μέσω μηχανικών ή θερμικών μεθόδων. Μια σημαντική ιδιότητα του οξειδίου του γραφενίου που κεντρίζει αρκετά το ενδιαφέρον είναι η δυνατότητα της μερικής αναγωγής του σε στρώματα γραφενίου μέσω απομάκρυνσης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, αποκαθιστώντας έτσι μια συζυγή δομή.

Οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου είναι υπεύθυνες για τη μεταβολή του  $sp^2$  υβριδισμού. Αυτό έχει ως αντίκρισμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του συγκριτικά με το γραφένιο. Όμως οι καλές επιφανειακές, ηλεκτρικές και μηχανικές του ιδιότητες το καθιστούν κατάλληλο για πολλές εφαρμογές.

Επιπρόσθετα, το GO παράγεται από απλές και ταυτόχρονα φτηνές χημικές μεθόδους χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη φτηνό γραφίτη. Ακόμα, σχηματίζει σταθερά κολλοειδή διαλύματα λόγω της υδροφυλικότητας του τα οποία ευνοούν την παραγωγή μικροσκοπικών δομών από διαδικασίες φτηνών διαλυμάτων. [14,16]

## 2.2 Μέθοδοι παραγωγής οξειδίου του γραφενίου

Η ιστορία του οξειδίου του γραφενίου εκτείνεται αρκετές δεκαετίες πριν σε μελέτες σχετικά με τη χημεία του γραφίτη.

Η πρώτη αναφορά έγινε από τον Βρετανό χημικό B.C. Brondie το 1859, ο οποίος κατά τη διάρκεια μελέτη της δομής και της χημικής δραστηριότητας του γραφίτη, εκτέλεσε αντίδραση οξείδωση του γραφίτη, προσθέτοντας χλωρικό κάλιο σε πολτοειδές διάλυμα γραφίτη μέσα σε αμιζόν νιτρικό οξύ. [17] Ο Brondie παρατήρησε πώς το προϊόν που παραγόταν αποτελούνταν από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής μάζας του γραφίτη. Η περιεκτικότητα του οξυγόνου αυξανόταν ως ένα όριο με συνεχόμενες οξειδωτικές αντιδράσεις. Διατύπωσε στην συνέχεια μια μοριακή φόρμουλα  $C_{2,19}H_{0,80}O_{1,00}$  η οποία βασίστηκε στην αναλογία C:H:O που καθόρισε ο Brondie 61,04: 1,85: 37,11 . Μετά από θέρμανση στους 220 °C η αναλογία C:H:O της σύστασης του υλικού μεταβλήθηκε σε 80,13 : 058 : 19,29  $C_{5,51}H_{0,48}O_{1,00}$ .

Σαράντα χρόνια μετά, ο L. Staudenmaier προσπάθησε να βελτιώσει την μέθοδο του Brondie. Για τον σκοπό αυτό πρόσθεσε στην αντίδραση πυκνό θειικό οξύ για να αυξήσει την οξύτητα του μίγματος. Επιπλέον, το χλωρικό κάλιο προστίθενται σε δόσεις και όχι με τη μία. Έτσι κατάφερε να πραγματοποιήσει με μια μόνο αντίδραση το τελικό ποσοστό της οξείδωσης (C : O~2:1). [19]

Σχεδόν εξήντα χρόνια μετά, οι Hummers και Offerman ανέπτυξαν μια εναλλακτική οξειδωτική μέθοδο με την αντίδραση του γραφίτη σε ένα μείγμα από υπερμαγγανικό κάλιο και πυκνό θειικό οξύ, επιτυγχάνοντας τα ίδια ποσοστά οξείδωσης. [18]

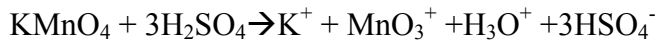
Οι παραπάνω μεθοδολογίες παραμένουν οι βασικές για τον σχηματισμό του GO ακόμα και εάν έχουν αναπτυχθεί ελαφρώς τροποποιημένες μεθοδολογίες. Οι δυο πρώτες μεθοδολογίες έχουν κοινό ότι και στις δυο χρησιμοποιείται  $KClO_3$  και νιτρικό οξύ.

Το νιτρικό οξύ είναι ένα οξειδωτικό μέσο το οποίο προσβάλλει ισχυρά τις αρωματικές ανθρακικές επιφάνειες, συμπεριλαμβανομένων και των νανοσωλήνων άνθρακα. Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα των σχηματισμό διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο (πχ. καρβοξύλια, λακτόνες, κετόνες). Το αποτέλεσμα της οξείδωση από  $HNO_3$



είναι η απελευθέρωση αερίου NO<sub>2</sub> και/ή N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Το KClO<sub>3</sub> είναι μια in situ πηγή διοξυγόνων, τα οποία δρουν ως αντιδρώντα στοιχεία.

Στη μέθοδο Hummers χρησιμοποιείται το υπερμαγγανικό κάλιο που είναι ένα κοινό οξειδωτικό, όμως στην πραγματικότητα το ενεργό είδος είναι το επτοξείδιο του μαγγανίου, ένα σκούρο κόκκινο έλαιο, το οποίο είναι προϊόν της αντίδρασης του υπερμαγγανικού καλίου και του θειικού οξέος σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



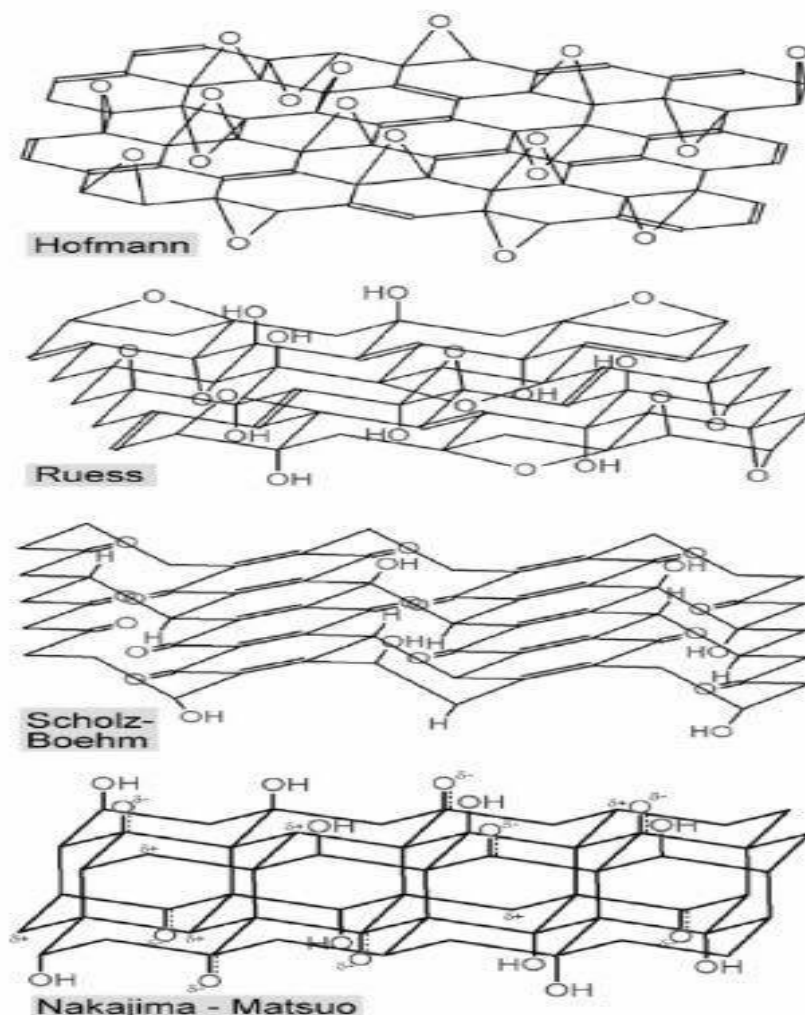
Ο γραφίτης σε μορφή νιφάδων αποτελεί την πιο κοινή πηγή γραφίτη, η οποία χρησιμοποιείται σε χημικές αντιδράσεις όπως και στην οξείδωσή του. Ο τύπος αυτός γραφίτη είναι φυσικό ορυκτό και καθαρίζεται για να απομακρυνθούν ετεροατομικές μολύνσεις. Επομένως περιέχει έναν ικανό αριθμό εντοπισμένων ατελειών στην π-δομή του, όπου λειτουργούν ως σημεία εκκίνησης της οξείδωσης. [16]

### 2.3 Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου

Η ακριβής χημική δομή του οξειδίου του γραφενίου δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως μέχρι και σήμερα. Παρόλα αυτά έχουν προταθεί ποικίλα μοντέλα που κάνουν προσπάθεια να την περιγράψουν ικανοποιητικά. Ο κύριος λόγος για αυτό το γεγονός αποτελεί η πολυπλοκότητα του GO, καθώς ακόμη και μεταξύ δειγμάτων παρουσιάζει διαφορές εξαιτίας της μερικώς άμορφης δομής του, τύπου berthollide (μη στοιχειομετρική ατομική σύσταση). Σε αυτό συμβάλει επίσης και η έλλειψη αναλυτικών τεχνικών για το χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών.

Τα περισσότερα μοντέλα εμπεριέχουν επαναλαμβανόμενα πλέγματα τα οποία αποτελούνται από διακριτές επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Αρχικά, η προτεινόμενη δομή των Hoffman και Holst αποτελείται από εποξυ-ομάδες διασκορπισμένες κατά πλάτος στα βασικά επίπεδα του γραφίτη, με μοριακή φόρμουλα C<sub>2</sub>O. Ο Ruess πρότεινε μια παραλλαγή αυτού του μοντέλου στην οποία ενσωμάτωσε υδροξυλομάδες στα βασικά επίπεδα με σκοπό να δικαιολογήσει την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του υδροξειδίου του γραφενίου. Επίσης, ο Ruess μετέτρεψε τον sp<sup>2</sup> υβριδισμό των επιπέδων σε sp<sup>3</sup> υβριδισμό στο μοντέλο που ανέπτυξε. Στην συνέχεια, το 1969, οι Scholz και Boehm πρότειναν μοντέλο από το οποίο απουσιάζαν οι επόξυ-

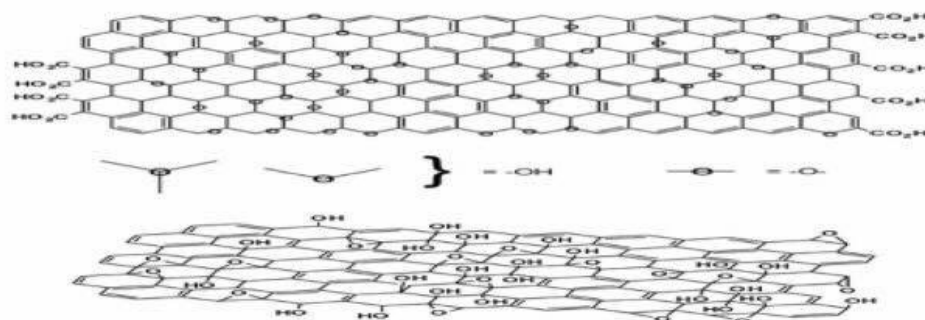
και αιθέρο- ομάδες. Ακόμα ένα πολύ σημαντικό μοντέλο προτάθηκε από το Nakajima και Matsuo και βασίστηκε στην ύπαρξη ενός πλαισίου πλέγματος το οποίο ήταν όμοιο με αυτό των πολυδικαρβονικών μονοφθοριούχων  $(C_2F)_n$ . [16]



Σχήμα 2.3.1: Σύνοψη των παλαιότερων κύριων δοκιμών μοντέλων του GO. [16]

Παρόλα αυτά τα πιο νέα μοντέλα που έχουν προταθεί έχουν απορρίψει τόσο την ύπαρξη πλέγματος όσο και την ύπαρξη επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων και έχουν επικεντρωθεί σε μια μη στοιχειομετρική, άμορφη εναλλακτική λύση. Το πιο γνωστό από τα νεότερα μοντέλα είναι αυτό των Lerf και Klinowski. Στις μελέτες που έκαναν, για τον χαρακτηρισμό του υλικό χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Τα προηγούμενα μοντέλα βασίζονταν στη χημική σύσταση, στη δραστηριότητα και στην περίθλαση ακτίνων X οπότε αυτή ήταν η πρώτη φορά έρευνας προς την συγκεκριμένη

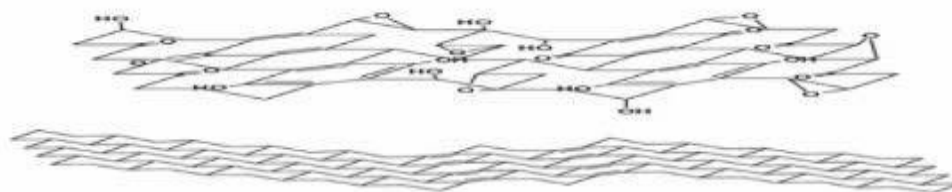
κατεύθυνση. Με τη μέθοδο CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Merroux σύμφωνα με το οποίο όλοι οι άνθρακες στο οξείδιο του γραφενίου είναι τεταρτοταγείς, απέδειξαν ότι οι άνθρακες των κύριων επιπέδων είναι συνδεδεμένοι με χαρακτηριστικές ομάδες υδροξυλίων, σχηματίζοντας τριτογενείς αλκοόλες, εποξειδία (1,2-αιθερο) καθώς και πολλά αλκένια. Επίσης, παρατηρήθηκε πως υπάρχουν καρβονυλικές ομάδες, στις άκρες των επιπέδων και ως οργανικά ελαττώματα εντός αυτών. Ακόμα, διαπιστώθηκε η παρουσία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των λειτουργικών αλκοολικών και επόξυ-ομάδων, οι οποίοι αποτελούν σημαντικό κομμάτι της διάταξης της δομής του GO. Οι παραπάνω μελετητές δεν κατάφεραν να αποσαφηνίσουν την κατανομή των χαρακτηριστικών ομάδων και συγκεκριμένα τη διασπορά των αλκενίων παρά το γεγονός ότι εκτέλεσαν πειράματα με μαλεϊκό ανυδρίτη και οξείδιο του δευτερίου και το χαρακτηρισμό των αποτελεσμάτων με NMR. Κατάφεραν όμως να αποδείξουν την ύπαρξη εγκλωβισμένων μορίων νερού, τα οποία σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες των πεταλίων του GO, εκτός από τους ανωτέρω δεσμούς μεταξύ των πεταλίων. Επιπρόσθετα, συμπέραναν ότι οι κυρίαρχες ομάδες είναι οι τριτοταγείς αλκοόλες και οι αιθέρες. Τα συμπεράσματα του συγκεκριμένου μοντέλου αποτέλεσαν την έναρξη για την περαιτέρω μελέτη της δομής του GO. [16]



Σχήμα 2.3.2: Παραλλαγές του μοντέλου των Lerf και Klinowksi οι οποίες επιδεικνύουν ασάφεια αναφορικά με την παρουσία (επάνω) ή όχι (κάτω) καρβοξυλικών οξέων στην περιφέρεια των βασικών επιπέδων του GO. [16]

Ο Lerf στην προσπάθειά του να αποσαφηνίσει τη δομή του GO έκανε νέα πειράματα αντιδράσεων με δραστικά είδη, από τα οποία συμπέρανε ότι οι διπλοί δεσμοί άνθρακα ήταν είτε αρωματικοί είτε συζευγμένοι. Εάν δεν ήταν τέτοιου είδους οι δεσμοί δεν θα άντεχαν στις ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες παραγωγής με τη μέθοδο Hummers. Μετά από αυτό έχουν προταθεί διάφορες τροποποιήσεις με τη βασικότερη αυτή του Dekany.

Ο Dekany εκσυγχρόνισε τα μοντέλα του Ruess και Scholz και Boehm εκφράζοντας ένα μοντέλο που αποτελείται από δύο περιοχές: η μια αποτελείται από trans-συνδεδεμένα κυκλοεξυλο-ειδή που είναι διασπαρμένα σε τριτοταγείς αλκοόλες και 1,3- αιθέρες, ενώ η άλλη αποτελείται από ένα συζευγμένο δίκτυο κετονών και κινουειδών δομών. Στο μοντέλο αυτό δεν υπάρχουν καρβοξύλια ενώ η περαιτέρω οξείδωση καταστρέφει τόσο τα αλκένια των κινονών με μετατροπή τους σε 1,2 αιθέρες όσο και αρωματικές δομές που αντέχουν τις οξειδωτικές συνθήκες παραγωγής.



Σχήμα 2.3.3: Το μοντέλο περιγραφής του GO, όπως διατυπώθηκε από τους Dekany et al. [16]

Ο όρος οξείδιο του γραφενίου είναι ρευστός και εύκολα παρερμηνεύσιμος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ποικιλία στο βαθμό οξείδωσης, που οφείλεται στα διαφορετικά αρχικά υλικά ή στο πρωτόκολλο οξείδωσης, προκαλεί μεταβολές στην τελική δομή και στις ιδιότητες του GO. [16]

## 2.4 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου

Το GO έχει παραπλήσια στρωματική δομή με τη δομή του γραφίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζει υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλό λόγω αναλογίας διαστάσεων. Όμως, οι χαρακτηριστικές ομάδες που υπάρχουν στο γραφιτικό του επίπεδο το καθιστούν υδροφιλικό και πλέον έχει την ικανότητα να σχηματίζει κolloειδή διαλύματα με διάφορους οργανικούς πολικούς διαλύτες. Το είδος του διαλύτη αλλά και ο βαθμός επιφανειακής τροποποίησης του που πραγματοποιείται στο στάδιο της οξείδωσης καθορίζουν τη διασπορά του GO σε διαλύματα. Πειράματα έδειξαν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η διασπορά. [20]

Η χημική δομή του GO καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αγωγιμότητά του και συνεπώς και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Η ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου οι

οποίες βρίσκονται κατά μήκος του γραφιτικού πλέγματος σπάνε τη συζευγμένη δομή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης και της κινητικότητας των φορέων. Επομένως, τα φύλλα του GO που συντίθεται συμπεριφέρονται ως μονωτές με αντίσταση ανά φύλλο της τάξης των  $10^{12} \Omega/\text{sq}$ . [21]

Οι μηχανικές ιδιότητες του GO είναι υποδεέστερες του γραφενίου παρόλα αυτά παραμένουν καλές. Η αντοχή του σε εφελκυσμό ελεύθερων φύλλων GO είναι υψηλή και ίση με 42 GPa. Η ελαστικότητα βρέθηκε ίση με σε μελέτη μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων ελεύθερων φύλλων πάχους 50-60 nm που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ηλεκτροφορετικής απόθεσης. [22]

## 2.5 Αναγωγή του Οξειδίου του Γραφενίου

Οι λειτουργικές ομάδες, που περιέχουν οξυγόνο αποχωρούν σε υψηλό ποσοστό με αποτέλεσμα να σχηματίζουν το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. (reduced graphene oxide, rGO). Αυτό συμβαίνει κατά τη διαδικασία της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου.

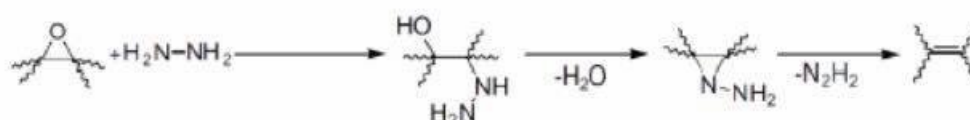
Για την αναγωγή χρησιμοποιούνται χημικές και θερμικές μέθοδοι. Οποιαδήποτε μέθοδος και εάν χρησιμοποιηθεί τα προϊόντα που θα παραληφθούν μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό με το καθαρό γραφένιο, κυρίως ως προς τις ιδιότητες και τη μορφολογική επιφάνεια. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο λόγος ατόμων C/O και τα οπτικά χαρακτηριστικά είναι τα κριτήρια που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της αναγωγής. Όσο αναφορά στα οπτικά χαρακτηριστικά το rGO θα πρέπει να έχει μεταλλική στιλπνότητα σε σχέση με το πρόδρομο GO, με αποτέλεσμα να έχει ένα καφέ χρώμα και μια σχετική ημιδιαφάνεια. Κατά την αναγωγή αποκαθίσταται η ηλεκτρονιακή δομή, για αυτό τον λόγο η ηλεκτρική αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι αυξημένη. Επίσης, ο λόγος ατόμων C/O πρέπει να είναι αυξημένος σε σύγκριση με το GO.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι από το σύνολο των μεθόδων που χρησιμοποιούνται.

### 2.5.1 Χημικές μέθοδοι

Η χημική αναγωγή του GO είναι δυνατόν να συμβεί με ποικίλους τρόπους. Αρχικά, πραγματοποιείται με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων τόσο σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος όσο και με επιβολή ήπιας θέρμανσης. Η αναγωγή του GO με αυτή τη μέθοδο γίνεται πιο απλή και χρησιμοποιείται στην μαζική παραγωγή του γραφενίου. Η χημική απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων σε αυτή τη διαδικασία είναι επιλεκτική και εξαρτάται από τη φύση του αντιδραστήριου. Το πιο αποτελεσματικό αντιδραστήριο έχει διαπιστωθεί ότι είναι η υδραζίνη. [23]



Σχήμα 2.5.1: Αντίδραση του GO με την υδραζίνη

Το κυριότερο μειονέκτημα των μεθόδων αυτών και κυρίως με τη χρήση υδραζίνης, είναι η ένταξη ετεροατομικών ακαθαρσιών στο πλέγμα. Εκτός από την υδραζίνη έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά αντιδραστήρια. Ένα από αυτά είναι το άζωτο, το οποίο είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του οξυγόνου παρόλα αυτά παραμένει ομοιοπολικά συνδεδεμένο στην επιφάνεια του GO, επηρεάζοντας έτσι την ηλεκτρονιακή δομή του γραφενίου. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί υβρίδια μετάλλων όπως του νατρίου ή του λιθίου αλουμινίου (LAH), τα οποία είναι καλοί αναγωγικοί παράγοντες, που όμως έχουν δραστικότητα με το νερό το οποίο είναι ο κύριος διαλύτης για την απολέπιση και την διασπορά του GO.

Η χημική αναγωγή του GO μπορεί να γίνει και μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων όπως το  $\text{TiO}_2$  με επιβολή UV ακτινοβολίας.

Εκτός από την παραπάνω διαδικασία αναγωγής του GO, μια άλλη μέθοδο πολλά υποσχόμενη είναι η ηλεκτροχημική μέθοδος. Εφαρμόζεται σε φύλλα ή λεπτά φιλμ GO σε κοινό ηλεκτροχημικό κελί με υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέθοδος βασίζεται στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στο GO και στα ηλεκτρόδια. Η μέθοδος αυτή είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί σε ευρεία κλίμακα παρασκευής όμως το πλεονέκτημά της είναι ότι χρησιμοποιούνται μη επικίνδυνα αναγωγικά αντιδραστήρια. [24]

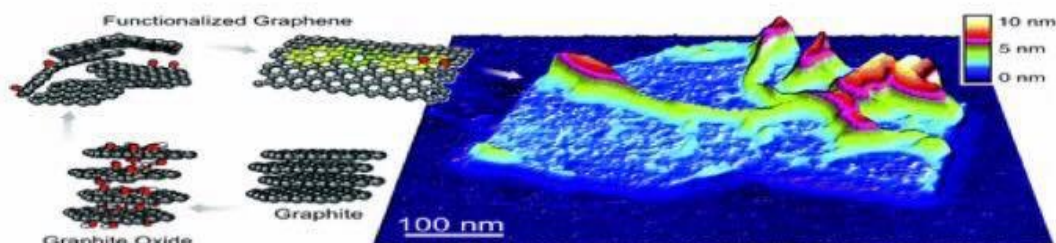
Τέλος, ένας ακόμα τρόπος αναγωγής αυτής της κατηγορίας είναι μέσω διαλυτοθερμικής κατεργασίας. Αυτή η διαδικασία γίνεται μέσα σε σφραγισμένο δοχείου αυτόκλειστου το οποίο υπόκειται σε θέρμανση. Παρατηρείται αύξηση της

πίεσης λόγω συνεχόμενης επιβολής θέρμανσης με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του διαλύτη να υπερβαίνει τη θερμοκρασία βρασμού του.

### 2.5.2 Θερμικές μέθοδοι

Η μέθοδος της θερμικής αναγωγής είναι αποδοτική οικονομική για παραγωγή γραφενίου το οποίο έχει υψηλή ειδική επιφάνεια. Θερμαίνοντας το οξείδιο του γραφενίου στους 1050 °C παρατηρείται αύξηση της πίεσης λόγω απολευθέρωσης CO<sub>2</sub>. Έχει παρατηρηθεί αύξηση της πίεσης κατά 40 MPa σε θερμοκρασία 300 °C και 130 MPa σε θερμοκρασία 1000 °C. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι όταν αυξάνεται η πίεση κατά 2.5 MPa γίνεται διαχωρισμός δύο φύλλα GO, γίνεται αντιληπτό ότι στις παραπάνω συνθήκες το υλικό υφίστανται πλήρη αποφυλλοποίηση. Η θέρμανση με ταχύ ρυθμό ανάγει, επίσης, τα ενεργοποιημένα φύλλα γραφενίου, αποσυνθέτοντας τις οξυγονούχες ομάδες. Το τελικό προϊόν είναι μικρό σε μέγεθος με πτυχώσεις.

Επιπρόσθετα, μέθοδοι θερμικής αναγωγής είναι με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας στην οποία παρατηρείται γρήγορη και ομοιομόρφη θέρμανση και με επιβολή φωτοακτινοβολίας. [50,51]



Σχήμα 2.5.2: Απεικόνιση προϊόντος θερμικής αναγωγής μέσω AFM

## 2.6 Ενεργοποίηση του Οξειδίου του Γραφενίου

Η ενεργοποίηση του οξειδίου του γραφενίου γίνεται με προσθήκη άλλων ομάδων στα φύλλα του οξειδίου που προσκολλούνται με ομοιοπολικό ή με μη ομοιοπολικό δεσμό. Στην πραγματικότητα με τη διεργασία αυτή αναστρέφεται η αναγωγή του GO. Το προϊόν το οποίο λαμβάνεται μετά την ενεργοποίηση του οξειδίου του γραφενίου ονομάζεται χημικά τροποποιημένο γραφένιο (Chemically Modified Graphene, CMG).

Αρχικά, ο πρώτος τρόπος τροποποίησης είναι με ομοιοπολική τροποποίηση. Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται αναφορά στις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των φύλλων του GO, δηλαδή των επόξυ-, υδροξύλ- και καρβοξυλικές ομάδες.

Ο δεύτερος τρόπος τροποποίησης είναι με μη ομοιοπολική τροποποίηση η οποία βασίζεται σε δημιουργία δεσμών van der Waals ή σε π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων των φύλλων του GO και πολυαρωματικών μορίων.

Τέτοιες τροποποιήσεις προσδίδουν επιπλέον λειτουργικότητα στις ήδη υπάρχουσες χαρακτηριστικές ομάδες και αποτελούν βασικό ρόλο στην αξιοποίηση των τελικών προϊόντων σε διάφορες εφαρμογές και στη συμπεριφορά του GO κατά την απολέπισή του. Επίσης, η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου με οργανικά ή ανόργανα μόρια επιδρά στις μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του. Η ενεργοποίηση του GO απαιτείται πριν την αναγωγή του, με σκοπό να εξασφαλιστεί σταθερή διασπορά σε οργανικούς διαλύτες. [27,28,29]

## **2.7 Εφαρμογές του Οξειδίου του γραφενίου**

Το οξείδιο του γραφενίου, λόγω της ικανότητάς του να αναχθεί προς γραφένιο αποτελεί χρήσιμο υλικό. Παρόλο, που το γραφένιο που προκύπτει από αναγωγή του οξειδίου του έχει υποβαθμισμένες ιδιότητες σε σχέση με το γραφένιο που προκύπτει από την μηχανική αποφλοίωση του, η απόδοση του δίνει την δυνατότητα για να παρασκευάσουν νέα υβριδικά υλικά τα οποία έχουν πολύ καλές ιδιότητες.

Επιπρόσθετα, λόγω της ιδιότητας του GO να μπορεί να εναποτεθεί υπό τη μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε υποστρώματα και εν συνεχεία να μετατραπεί σε γραφένιο, μας δίνεται η δυνατότητα παραγωγής διάφανων αγώγιμων υμενίων.

Επίσης, το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό σε νανοϋβριδικά υλικά με πολυμερική μήτρα τα οποία έχουν μεγάλο φάσμα εφαρμογών.

Τέλος, το GO μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων και έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νέων αντικαρκινικών φαρμάκων. [30,31]



## Κεφάλαιο 3

### Χαλκογενίδια και Σεληνιούχος Χαλκός

#### 3.1 Γενικά

Ο όρος χαλκογόνο προτάθηκε από τον Γερμανό Werner Fischer όταν εργαζόταν στην ομάδα έρευνας του Wilhelm Biltz στο πανεπιστήμιο του Ανόβερο, το 1930 και αναγνωρίστηκε από την IUPAC το 1938.

Τα χαλκογόνα (chalcogens) είναι τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται στην 16η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Η ομάδα αυτή αποτελείται από τα εξής χημικά στοιχεία: οξυγόνο (O), θείο (S), τελλούριο (Te), το ραδιενεργό στοιχείο πολώνιο (Po) και το συνθετικό στοιχείο λιβερμόριο (Lv). Αρκετές φορές, το οξυγόνο διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα στοιχεία αυτής της ομάδας λόγω της διαφορετικής χημικής συμπεριφοράς του από τα υπόλοιπα στοιχεία.

Όλα τα χαλκογόνα έχουν έξι ηλεκτρόνια σθένους, άρα τους λείπουν μόνο δύο ηλεκτρόνια για να έχουν 8 ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στιβάδα και να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου. Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί οξείδωσης των χαλκογόνων είναι -2,+2,+4 και +6. Έχουν σχετικά μικρές ατομικές ακτίνες.

Οι ενώσεις των χαλκογόνων στοιχείων με μέταλλα ή ημιμέταλλα ονόμαζονται χαλκογενίδια (chalcogenides). Αυτές περιλαμβάνουν οξείδια, σουλφίδια, σεληνίδια έως πιο πολύπλοκες ενώσεις ή συστήματα στερεών διαλυμάτων που μπορούν να περιέχουν διαφορετικά μεταλλικά ή χαλκογενή στοιχεία με διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης και με διάφορες αναλογίες.

Τα υλικά αυτά έχουν πολλές σημαντικές ιδιότητες τα οποία τα κάνουν αξιοποιήσιμα σε πλήθος εφαρμογών στην οπτική, στην ηλεκτρονική, σε κυψέλες καυσίμου, ως ανιχνευτές ιόντων, σε φωτοβολταϊκές διατάξεις κ.α. [32]

## 3.2 Το σελήνιο και ο ένυδρος χλωριούχος χαλκός

### 3.2.1 Σελήνιο

Σελήνιο ονομάζεται το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Se το οποίο έχει ατομικό αριθμό 34. Πρόκειται για ένα αμέταλλο με ιδιότητες οι οποίες είναι ενδιάμεσες μεταξύ των διπλανών χαλκογόνων στο περιοδικό σύστημα στοιχείων, δηλαδή ενδιάμεσες με τις αντίστοιχες του θείου και του τελλούριου. Σε ελεύθερο στοιχείο στη φύση το συναντάμε πολύ σπάνια. Ανακαλύφθηκε από τους J.J.Berzelius και J.G.Gahn το 1817 και η ονομασία του οφείλεται στην ελληνική λέξη σελήνη.

Το σελήνιο έχει αρκετές αλλοτροπικές μορφές με τις πιο χαρακτηριστικές: άμορφο, κρυσταλλικό με τριγωνική γεωμετρία(t-Se) και μονοκλινές(m-Se). Παρόλα αυτά σε θερμοκρασία δωματίου η σταθερότερη δομή είναι το κρυσταλλικό σελήνιο. Το μονοκλινές σε θερμοκρασίες πάνω από 110 °C μετατρέπεται σε κρυσταλλικό. Το άμορφο σελήνιο ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται έχει διαφορετική μορφή. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 31°C σχηματίζει μια σκληρή, εύθραση υαλώδη φάση σε κόκκινο χρώμα, ενώ μεταξύ 31-230 °C σχηματίζει μια υαλώδη φάση μαύρου χρώματος. Όμως σε θερμοκρασίες μεταξύ 70-120 °C μετατρέπεται αυθόρμητα σε κρυσταλλικό. [33]



Σχήμα 3.2.1: Σελήνιο μαύρο και κόκκινο [33]

### 3.2.2 Ένυδρος χλωριούχος χαλκός

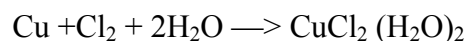
Ο χλωριούχος χαλκός( $\text{CuCl}_2$ ) είναι ένα στερεό καφέ χρώματος, που απορροφά την υγρασία και αποκτά ένα μπλε-πράσινο χρώμα. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιούμε ένυδρο χλωριούχο χαλκό. Ο χλωριούχος χαλκός είναι μία από τις πιο κοινές ενώσεις χαλκού μετά από τον θειικό χαλκό.

Ο άνυδρος  $\text{CuCl}_2$  έχει μια δομή στα οποία τα κέντρα χαλκού είναι σε οκταεδρική διάταξη. Αντίστοιχη περίπτωση έχουμε και στον ένυδρο  $\text{CuCl}_2$ , στον οποίο τα κέντρα του χαλκού περιβάλλονται από δύο συνδέτες νερού και 4 χλωρίων, τα οποία συνδέονται ασύμμετρα με άλλα κέντρα χαλκού.



Σχήμα 3.2.2: Άνυδρος (αριστερά) και ένυδρος (δεξιά) χλωριούχος χαλκός [34]

Ο ένυδρος χλωριούχος χαλκός παρασκευάζεται εμπορικά με τη δράση της χλωρίωσης του χαλκού.



Ο ίδιος ο χαλκός ως μέταλλο δεν μπορεί να οξειδωθεί από το υδροχλωρικό οξύ, αλλά βάσεις που περιέχουν χαλκό μπορούν να αντιδράσουν με υδροχλωρικό οξύ.

Μόλις παρασκευαστεί, ένα διάλυμα από  $\text{CuCl}_2$  μπορεί να καθαριστεί με κρυστάλλωση. Μια τυποποιημένη μέθοδος παίρνει το διάλυμα αναμεμειγμένο σε θερμό αραιό υδροχλωρικό οξύ και προκαλεί τον σχηματισμό των κρυστάλλων με ψύξη σε λουτρό πάγου  $\text{CuCl}_2$ . [34]

### 3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων CuSe

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζονται ποικίλες τεχνικές με τις οποίες μπορούν να παρασκευαστούν νανοσωματίδια CuSe. Οι τεχνικές αυτές προέρχονται από μελέτες που έγιναν για νανοϋβριδικά υλικά καδμιούχων χαλκογενιδίων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικές τεχνικές με τις οποίες γίνεται η σύνθεση νανοσωματιδίων CuSe.

#### 3.3.1 Υδροθερμική/ Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η μέθοδος αυτή είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται πιο συχνά για την σύνθεση νανοσωματιδίων CuSe. Με τον όρο υδροθερμική σύνθεση εννοούμε τις ετερογενείς και ομογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στο νερό, σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave), όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 100 °C και η πίεση πάνω από 1 bar. Διαλυτοθερμική ονομάζεται η μέθοδος που αντί για νερό χρησιμοποιείται κάποιος οργανικός διαλύτης. Τα τελικά χαρακτηριστικά των ανόργανων νανοσωματιδίων που σχηματίζονται μέσα στο διάλυμα εξαρτώνται από τα συστατικά που περιέχονται στο κλειστό σύστημα. [35]

#### 3.3.2 Με μικροκυματική ακτινοβολία (Microwave)

Η μέθοδος αυτή έχει επεκταθεί στη σύνθεση ανόργανων νανοϋλικών, εξαιτίας διαφόρων πλεονεκτημάτων. Κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μείωση του χρόνου πραγματοποίησης της αντίδρασης με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης, μείωση κόστους επεξεργασίας, αύξηση απόδοσης και μείωση παράπλευρων αντιδράσεων. Η ενέργεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια περιοχή συχνοτήτων 0,3-2,45 GHz θερμαίνει αποδοτικά την ύλη. Η διηλεκτρική πόλωση και η ιοντική αγωγιμότητα είναι οι δύο κύριοι μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η θερμική ενεργοποίηση που προσφέρει η ενέργεια των μικροκυμάτων σε μια ουσία. [36]

### 3.3.3 Καταβύθιση

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων σε πολικό διαλύτη σε χαμηλή θερμοκρασία παρουσία αναγωγικού μέσου. Τα μέταλλα ανάγονται με αποτέλεσμα να σχηματίζονται οι πυρήνες των νανοσωματιδίων. Αφού αναπτυχθούν κατακάθονται μέσα στο διάλυμα ως ίζημα το οποίο μπορεί να συλλεχθεί είτε με φυγοκέντρηση είτε με μαγνήτη σε περίπτωση μαγνητικού υλικού. Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης μπορούν να ελεγχθούν και αλλαχθούν μόνο κινητικοί παράγοντες. Αυτό καθιστά δύσκολο να ελεγχθεί το σχήμα των νανοσωματιδίων. Για να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων κατά το σχηματισμό των νανοσωματιδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σταθεροποιητικά μέσα. Ωστόσο το τελικό προϊόν παρουσιάζει υψηλή απόδοση.

### 3.3.4 Hot-injection μέθοδος

Στόχος της μεθόδου αυτής είναι ο προσωρινός διαχωρισμός του σταδίου της πυρηνοποίησης των νανοσωματιδίων και τη φάση της ανάπτυξης. Οι πρόδρομες ενώσεις εγχύονται σε ένα ζεστό διαλυτικό μέσο με σκοπό τη δημιουργία μιας «εκρηκτικής» πυρηνοποίησης. Το υπερκείμενο μονομερές υφίσταται μείωση κάτω από το όριο της πυρηνοποίησης κατά τη διαδικασία της πυρηνοποίησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη συνέχεια της αντίδρασης, οι φύτες που σχηματίζονται να αναπτύσσονται ομοιογενώς και να σχηματίζονται νανοσωματίδια. [37]

## **3.4 Σεληνιούχος Χαλκός (CuSe)**

Ο σεληνιούχος χαλκός είναι μια ανόργανη ένωση η οποία αποτελείται από χαλκό (Cu) και σελήνιο (Se). Έχει πολλές φάσεις και δομικές μορφές είτε στοιχειομετρικές CuSe, Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>3</sub>Se ή μη στοιχειομετρικές Cu<sub>2-x</sub>Se. Το CuSe αναφέρεται ως εξαγωγικό σε θερμοκρασία δωματίου και υφίσταται μετάβαση σε ορθορομβικό σε 48 °C και επιστρέφει σε εξαγωνική μορφή σε 120 °C. Είναι ένας ημιαγωγός τύπου p και αναπτύσσεται συχνά ως νανοσωματίδια ή άλλες νανοδομές. Η μορφολογία, η σύνθεση

και η κρυσταλλική δομή των σωματιδίων σεληνιδίου του χαλκού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες σύνθεσης.

Ο σεληνιούχος χαλκός (CuSe) χρησιμοποιείται συχνά σε ηλιακά στοιχεία, οπτοηλεκτρονική, αισθητήρες αερίου, υπερηχητικούς αγωγούς, θερμοηλεκτρικούς μετατροπείς και φωτοθερμική θεραπεία. Οι κρύσταλλοι υψηλής καθαρότητας του σεληνιούχου χαλκού είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για την κατασκευή αποδοτικών φωτοβολταϊκών κυττάρων μεγάλης διάρκειας. Στον ηλεκτρονικό κλάδο, τα αντιστρόφα σωματίδια του CuSe παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας του δυναμικού τους στην μικρογραφία των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. [67-70]

# Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO

### 4.1 Γενικά

Νανοϋβριδικά ονομάζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα συστατικά, ένα εκ των οποίων είναι σε κλίμακα νανομέτρων ( $10^{-9}$  m). Ο συνδυασμός των συστατικών αυτών έχει ως στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος που παράγεται.

Το γραφένιο όπως και τα παραγωγά του (GO, rGO) αποτελεί ένα πολύ καλό συστατικό για την σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς. Αυτό συμβαίνει λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων του, όπως για παράδειγμα η μεγάλη ειδική επιφάνεια του, η επίπεδη επιφάνεια του κ.α. Μέχρι τις μέρες μας λοιπόν έχουν γίνει πολλές μελέτες για την σχετικά νέα κατηγορία υλικών. [38]

### 4.2 Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου/GO- ανόργανων δομών

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί αρκετά ο κλάδος της σύνθεσης νανοϋλικών με γραφένιο και παραγώγων του το οποίο συνδυάζεται με διάφορες ανόργανες δομές. Διάφοροι τύποι ανόργανων δομών εναποτίθενται σε μορφή νανοσωματιδίων πάνω σε φύλλα γραφενίου και των παραγώγων του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία υλικών με ελεγχόμενο σχήμα, μέγεθος και κρυσταλλικότητα, τα οποία έχουν πολλές μελλοντικές εφαρμογές όπως σε χημικούς αισθητήρες, σε συστήματα ενέργειας και αποθήκευσης υδρογόνου και σε καταλύτες. [39]

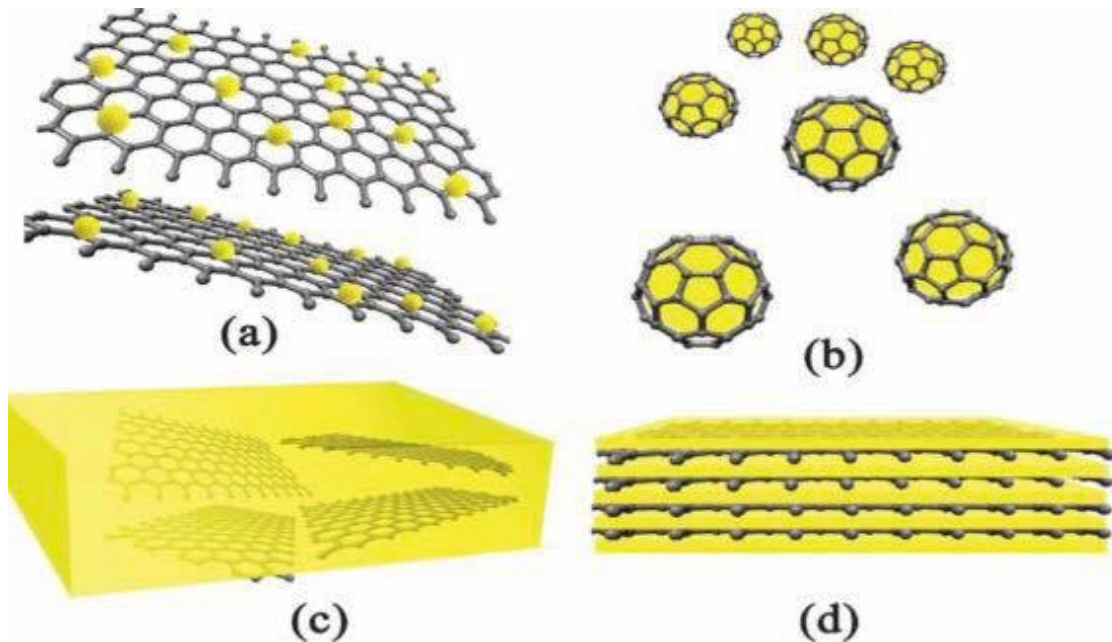
Ένας συνδυασμός που είχε πολύ θετικά αποτελέσματα, είναι ο συνδυασμός του γραφενίου με αλλοτροπικές δομές του άνθρακα όπως CNTs, φουλερένια κ.α. Ο σκοπός του συνδυασμού αυτού είναι η δημιουργία νέων υλικών άνθρακα με μεγάλες προοπτικές. Ο πιο σημαντικός συνδυασμός είναι αυτός τους γραφενίου με CNTs διότι και τα δύο παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές και δομικές ιδιότητες. Το νανοϋβριδικό υλικό που προκύπτει από τον συνδυασμό τους έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες.

Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον έχουν νανοϋβριδικά υλικά του γραφενίου και των παραγώγων του σε συνδυασμό με διάφορες μεταλλικές ενώσεις όπως οξείδια, νιτρίδια, ανόργανα υλικά και χαλκογενίδια. Μερικά χαλκογενίδια που έχουν αναφερθεί είναι ZnSe, CdSe, CdS, CuTe. Τα μαγνητικά και ημιαγώγιμα νανοϋλικά είναι αυτά που έχουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον από το μεγάλο εύρος των μεταλλικών ενώσεων που προαναφέρθηκαν. Αυτό το ενδιαφέρον οφείλεται στο γεγονός ότι πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου μεταξύ των γραφενικών επιπέδων και των ημιαγωγών ή μαγνητικών νανοσωματιδίων καθώς και στις ηλεκτρονικές ή μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν. Τα γραφενικά επίπεδα θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως ένα μεγάλο ποτάμι μεταφοράς ηλεκτρονίων, γεγονός το οποίο ενισχύει τις ιδιότητές τους. Τέλος, μη μεταλλικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό νανοϋβριδικών υλικών με το γραφένιο καθώς και με τα παράγωγά του.

Υπάρχουν τέσσερις τρόποι με τους οποίους τα μεταλλικά ή μη μεταλλικά σωματίδια μπορούν να αποτεθούν πάνω στο γραφενικό πλέγμα με σκοπό το σχηματισμό ενός νανοϋβριδικού υλικού. Στον πρώτο τρόπο, τα νανοσωματίδια του δεύτερου συστατικού υλικού επικάθονται πάνω στο γραφενικό πλέγμα. Το γραφενικό πλέγμα αποτελεί το υπόστρωμα που υποστηρίζει τα σωματίδια. Η ανάπτυξη αυτή του νανοϋβριδικού υλικού είναι ιδανική για υλικά τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες ή σε αισθητήρες. Ο δεύτερος τρόπος είναι αυτός κατά τον οποίο το γραφενικό πλέγμα περιβάλλει τα νανοσωματίδια του δεύτερου συστατικού. Τα γραφενικά φύλλα αποτελούν στρώματα ασφαλείας και έτσι αποφεύγεται η πιθανή συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του δεύτερου συστατικού. Στον τρίτο τρόπο τα φύλλα του γραφενίου λειτουργούν ως πληρωτικό νανοϋλικό και διασκορπίζονται στη μήτρα του δεύτερου υλικού. Αυτός ο τρόπος χρησιμοποιείται όταν το δεύτερο υλικό είναι πολυμερές ή κεραμικό. Τέλος, τέταρτος τρόπος πραγματοποιείται με σχηματισμό πολυεπίπεδης δομής που σχηματίζεται με εναλλάξ στοίβαξη νανοσωματιδίων των δυο



υλικών, τα οποία έχουν μορφή νανοφύλλων. Τέτοιου είδους υλικά είναι κατάλληλα για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. [40,41]



Σχήμα 4.2: Απεικόνιση διαφορετικών τρόπων ανάπτυξης νανουλικών με βάση το γραφένιο και τα παράγωγά του. [40]

### 4.3 Παρασκευή σύνθετων γραφενίου/GO και ανόργανων δομών

Όλες οι τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα βασίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, την *ex situ* υβριδοποίηση και την *in situ* κρυστάλλωση.

#### 4.3.1 *Ex situ* υβριδοποίηση

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την ανάμειξη γραφενικών φύλλων με νανοκρυστάλλους. Οι νανοκρυστάλλοι είτε έχουν συντεθεί εκ των προτέρων ή είναι εμπορικά διαθέσιμοι, σε κάποιο διάλυμα. Απαραίτητη είναι η επιφανειακή τροποποίηση των νανοκρυστάλλων ή των φύλλων γραφενίου ή και των δύο πριν την ανάμειξη. Ο σκοπός αυτής της τροποποίησης είναι η σύνδεση τους είτε ομοιοπολικά είτε μέσω χημικών δεσμών. Ο συγκεκριμένη μέθοδος αποδίδει νανοδομές με επιθυμητά χαρακτηριστικά. Όμως, μερικές φορές παρατηρείται χαμηλή πυκνότητα και μη ομοιόμορφη κάλυψη των γραφενικών φύλλων του GO και του rGO. [42]

#### 4.3.2 In situ κρυστάλλωση

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται πιο συχνά για τη σύνθεση ανόργανων νανοϋβριδικών υλικών με γραφένιο ή τα παράγωγά του. Ο λόγος που η in situ κρυστάλλωση είναι ευρέως διαδεδομένη είναι το γεγονός ότι καταλήγει σε ομοιόμορφη κάλυψη της γραφενικής επιφάνειας από νανοκρυστάλλους εξαιτίας της πυρηνοποίησης των νανοσωματιδίων. Επίσης, δίνει την δυνατότητα ελέγχου των θέσεων πυρηνοποίησης πάνω στο GO/rGO με κατάλληλη ενεργοποίηση της επιφάνειάς του. Οι χαρακτηριστικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου, χρησιμοποιούνται ως θέσεις πυρηνοποίησης στην επιφάνειά του, έτσι ώστε να ελεγχθεί το μέγεθος, η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα των ανόργανων δομών που θα αναπτυχθούν. [39]

Για την συγκεκριμένη μέθοδο υπάρχουν πολλές χημικές και φυσικές τεχνικές σύνθεσης. Οι τεχνικές αυτές είναι οι εξής:

- ❖ Εναπόθεση μέσω διαλυμάτων (χημική αναγωγή, ηλεκτροχημική εναπόθεση, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, φωτοχημική αναγωγή, εναπόθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, επιβολή υπερήχων)
- ❖ Μέσω υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής μεθόδου
- ❖ Εναπόθεση μέσω αέριας φάσης

Η πιο κοινή και διαδεδομένη από αυτές είναι η χημική αναγωγή. Πρόδρομες ουσίες ευγενών μετάλλων μπορούν να αναχθούν in situ από διάφορους αναγωγικούς παράγοντες όπως οι αμίνες, το  $\text{NaBH}_4$  και το ασκορβικό οξύ. Επίσης, η ηλεκτροχημική αναγωγή αποτελεί μια δημοφιλή τεχνική για την παρασκευή νανοϋβριδικών γραφενίου ή παραγώγων του. Τέλος, η ηλεκτρολυτική εναπόθεση, η οποία είναι παρόμοια με την ηλεκτροχημική εναπόθεση, είναι μια ικανή μέθοδος απόθεσης μεταλικών νανοσωματιδίων. Η μέθοδος αυτή, εκμεταλλεύεται την οξειδοαναγωγική διαφορά δυναμικού μεταξύ του υποστρώματος (γραφενικά φύλλα) και των μεταλλικών ιόντων χωρίς τη χρήση αναγωγικού μέσου. Η γαλβανική μετατόπιση μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων GO/rGO επιτρέπει την in situ αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, με αποτέλεσμα την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων πάνω στα νανοφύλλα των GO/rGO. [40,43,44]

#### **4.4 Εφαρμογές νανούβριδικών υλικών γραφενίου/GO-ανόργανων δομών**

Τα νανούβριδικά υλικά του γραφενίου και των παραγώγων του με ανόργανες δομές έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους.

Στις μέρες μας, τα υβριδικά υλικά που είναι βασισμένα στο γραφένιο θεωρούνται ως μια λύση με πολλές προοπτικές για υλικά ηλεκτροδίων σε διάφορες συσκευές που σχετίζονται με την ενέργεια. Αυτό συμβαίνει επειδή τα υλικά αυτά έχουν υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια, καλή χημική σταθερότητα και πολύ καλές μηχανικές αντοχές. Πρόσφατες μελέτες ερεύνησαν την εφαρμογή των νανούβριδικών υλικών σε συσκευές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας. Τέτοιες συσκευές είναι υπερπυκνωτές, μπαταρίες Li ιόντων, κελιά καυσίμου και φωτοβολταϊκά πάνελ.

Επιπρόσθετα, ένας κλάδος που βρίσκουν εφαρμογή τα νανούβριδικά υλικά είναι η αναλυτική χημεία. Προσφέρουν βελτιωμένες ιδιότητες και λειτουργίες σε αναλυτικά συστήματα ανίχνευσης όπως οι αισθητήρες αερίου και οι βιοαισθητήρες.

Επιπλέον, τα νανοσύνθετα του γραφενίου με ημιαγώγιμα σωματίδια βρίσκουν εφαρμογές στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής. Αυτό συμβαίνει διότι το γραφένιο έχει υψηλή αγωγιμότητα με αποτέλεσμα να μπορεί να λειτουργήσει σαν μήτρα μεταφοράς ηλεκτρονίων που επιβραδύνει τις αντιδράσεις επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και αυτό οδηγεί στη δημιουργία φωτορεύματος.

Τέλος, τα νανούβριδικά υλικά έχουν και βιολογικές εφαρμογές. Έχει σημειωθεί η παρασκευή βιοσυσκευής μονού βακτηρίου από rGO, αισθητήρας DNA και χημικό τρανζίστορ DNA/πρωτεΐνης και πολυηλεκτρολύτη. Ακόμα τα φύλλα GO μπορούν να μεταφέρουν φάρμακα καθώς είναι βιοσυμβατά. [39,40]

### Σύνθεση υποβοηθούμενη με μικροκύματα

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια συνεχόμενη στροφή στην πράσινη χημεία με σκοπό την αντιμετώπιση της ενεργειακής κρίσης και της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι Anastas και Warner δημοσίευσαν μια λίστα με τις 12 βασικές αρχές της πράσινης χημείας. Στις βασικές αρχές αυτής της λίστας συγκαταλέγονται η ελαχιστοποίηση της ενέργειας που απαιτείται για μια διεργασία και προς αποφυγή ατυχημάτων οι ασφαλέστερες συνθήκες διεξαγωγής αντιδράσεων. Με την χρήση μικροκυμάτων ικανοποιούμε τις παραπάνω βασικές αρχές. [45,46]

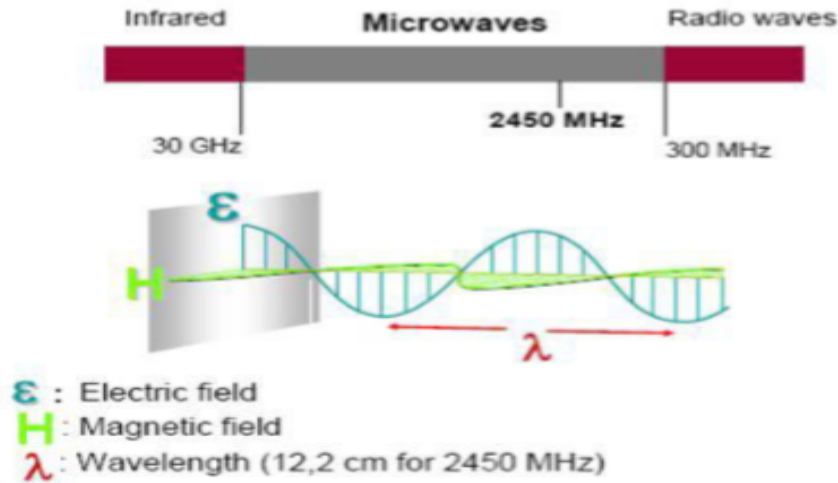
#### 5.1 Θέρμανση με μικροκύματα

Συγκρίνοντας την μέθοδο θέρμανσης με μικροκύματα με τις συμβατικές μεθόδους παρατηρούνται διάφορα πλεονεκτήματα. Τα πλεονεκτήματα είναι η μειωμένη κατανάλωση ενέργειας, οι μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης, η υψηλότερη απόδοση αντίδρασης, η χρήση ελεγχόμενης και ασφαλέστερης πηγής θέρμανσης και η βελτίωση της εκλεκτικότητας προϊόντος και της χημικής απόδοσης.

Ο Percy LeBaron Spencer, ένας αμερικανός μηχανικός και εφευρέτης ανακάλυψε τυχαία το 1945 την θερμική επίδραση των μικροκυμάτων. [47]

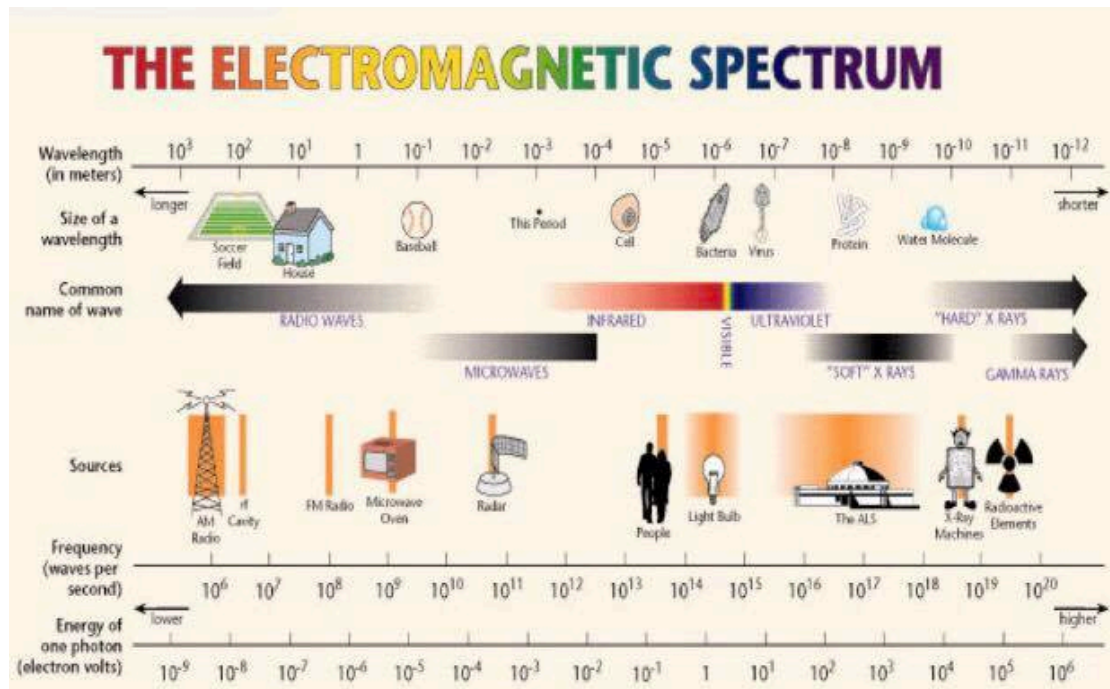
Τα μικροκύματα αποτελούν ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας με όρια συχνοτήτων από 300 έως 300.000 MHz τα οποία αντιστοιχούν σε μήκη κύματος μεταξύ 1 cm έως 1 m. Τα μικροκύματα λοιπόν, είναι ανάμεσα στην υπέρυθρη ακτινοβολία και τις ραδιοσυχνότητες. [48]

Τα μικροκύματα είναι μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας το οποίο σημαίνει ότι αποτελείται από μια ηλεκτρική συνιστώσα και μια μαγνητική συνιστώσα κάθετες μεταξύ τους. Όμως μόνο το ηλεκτρικό πεδίο μεταφέρει ενέργεια για θέρμανση. [49]



Εικόνα 5.1: Εύρος συχνοτήτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [49]

Τα μικροκύματα έχουν ποίκιλες εφαρμογές. Οι συχνότητες 915, 2450, 5800 και 22.125 MHz είναι υποχρεωτικά για βιομηχανική χρήση, επιστημονική έρευνα και ιατρικές εφαρμογές. Εξάιρεση αποτελεί η περίπτωση που η συσκευή προστατεύεται ώστε να μην συμβαίνει διαρροή ακτινοβολίας. Σε σπύτια και σε εργαστήρα για θέρμανση με μικροκύματα η συχνότητα που χρησιμοποιείται κυρίως είναι 2450 MHz. [47]



Εικόνα 5.1.1: Συχνότητες μικροκυμάτων και εφαρμογές

## 5.2 Βασικές αρχές Μικροκυματικής Χημείας

Η ενέργεια των μικροκυμάτων σε μια ουσία είναι η αιτία της θερμικής ενεργοποίησης. Η θερμική ενεργοποίηση βασίζεται σε δυο θεμελιώδεις μηχανισμούς: την ιοντική αγωγιμότητα και την διηλεκτρική πόλωση. Τα φορτισμένα σωματίδια του δείγματος συμβάλλουν στην ιοντική αγωγιμότητα ενώ τα δίπολα του μείγματος συμμετέχουν στην επίδραση της διηλεκτρικής πόλωσης.

Τα δίπολα και τα ιόντα έχουν την τάση να ευθυγραμμιστούν με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο όταν το δείγμα ακτινοβολείται με συχνότητες μικροκυμάτων. Κατά τη διάρκεια ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου τα μοριακά δίπολα τείνουν συνεχώς να ευθυγραμμιστούν με τις αλλαγές του πεδίου. Ταυτόχρονα κατά τη διαδικασία αυτή χάνεται ενέργεια υπό μορφή θερμότητας μέσω της τριβής μεταξύ των μορίων και των διηλεκτρικών απωλειών (διηλεκτρική θέρμανση). Η θέρμανση αυτή δεν επέρχεται όταν τα δίπολα δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο που χρειάζονται για να ευθυγραμμιστούν ή ευθυγραμμίζονται πολύ γρήγορα με το εφαρμοζόμενο πεδίο. [50]

Όσον αφορά στην ιοντική αγωγιμότητα, τα φορτισμένα σωματίδια που υπάρχουν σε ένα δείγμα τα οποία είναι διαλυμένα σε αυτό, ταλαντώνονται μπρός-πίσω κάτω από την επίδραση της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να συγκρούονται με γειτονικά μόρια ή άτομα. Οι συγκρούσεις αυτές προκαλούν κίνηση η οποία είναι ικανή να δημιουργήσει θερμότητα. [51,52]

### **Μικροκυματικά φαινόμενα**

Κατά τη χρήση των μικροκυμάτων με σκοπό την σύνθεση υλικών, διαπιστώθηκε ότι ο παρατηρούμενος ρυθμός επιτάχυνσης ήταν διαφορετικός από αυτόν που παρατηρούταν με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης στην ίδια θερμοκρασία. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι το προϊόν της αντίδρασης με τη χρήση μικροκυμάτων ήταν διαφορετικό από το προϊόν της αντίδρασης που είχε πραγματοποιηθεί με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Τα δύο αυτά γεγονότα οδήγησαν στην υποψία της ύπαρξης "μικροκυματικών" φαινομένων. Οι περισσότεροι επιστήμονες, θεωρούν ότι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, οι παρατηρούμενοι ρυθμοί επιτάχυνσης οφείλονται σε θερμικά/κινητικά φαινόμενα δηλαδή αποτελούν συνέπεια της υψηλής θερμοκρασίας

της αντίδρασης. Η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να επιτευχθεί πολύ γρήγορα όταν πολικά υλικά υπόκεινται σε μικροκυματική ακτινοβολία. [53,54,55]

Παρόλα αυτά, εκτός από τα θερμικά/κινητικά φαινόμενα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη φαινόμενα τα οποία προκαλούνται από την ύπαρξη των μηχανισμών της μικροκυματικής διηλεκτρικής θέρμανσης. Αυτά τα φαινόμενα, είναι γνωστά ως "ειδικά μικροκυματικά φαινόμενα" και ορίζονται ως οι ρυθμοί επιτάχυνσης οι οποίοι δεν μπορούν να επιτευχθούν με συμβατικούς τρόπους θέρμανσης, αλλά στην ουσία συνεχίζουν να αποτελούν θερμικά φαινόμενα. Η κατηγορία αυτών των φαινομένων περιλαμβάνει τα εξής χαρακτηριστικά παραδείγματα: [55,56]

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

### **5.3 Πλεονεκτήματα μικροκυματικής ακτινοβολίας**

Στη θέρμανση με συμβατικούς τρόπους (λύχνος Bunsen, ελαιόλουτρο, θερμαντικός μανδύας κ.α) η θερμότητα μεταφέρεται από μια εξωτερική πηγή στην αρχή στην επιφάνεια του δοχείου αντίδρασης και μετά οδεύει σταδιακά προς το εσωτερικό του μείγματος με τα αντιδρώντα συστατικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η θέρμανση να είναι αργή και η θερμοκρασία του δοχείου να είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία του μείγματος κατά τη θέρμανση. Αντίθετα στη θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία επικρατεί αποτελεσματικότερη εσωτερική θέρμανση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μικροκυματική ενέργεια αλληλεπιδρά άμεσα με τα μόρια του μείγματος της αντίδρασης. [48,49]

Τα δοχεία στα οποία γίνεται η αντίδραση υποβοηθούμενη με μικροκύματα είναι κατασκευασμένα από υλικά τα οποία είναι διαπερατά στην ακτινοβολία των μικροκυμάτων όπως χαλαζία ή τεφλόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πραγματοποιείται

ταχύτερα η μεταφορά ενέργειας διότι η ενέργεια μεταφέρεται κατευθείαν στα μόρια του μείγματος. Τέλος, δημιουργείται μια στιγμιαία τοπική υπερθέρμανση σε οτιδήποτε ανταποκριθεί στους δυο μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας από τα μικροκύματα στην ουσία που θερμαίνεται.

Η θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης όπως: [48,49]

- Ταχύτατη διεργασία
- Υψηλή ικανότητα θέρμανσης
- Υψηλότερη καθαρότητα τελικού προϊόντος
- Ομοιόμορφη θέρμανση σε όλο το υλικό
- Μείωση των απωλειών θερμότητας και ενέργειας
- Χαμηλό λειτουργικό κόστος



## Κεφάλαιο 6

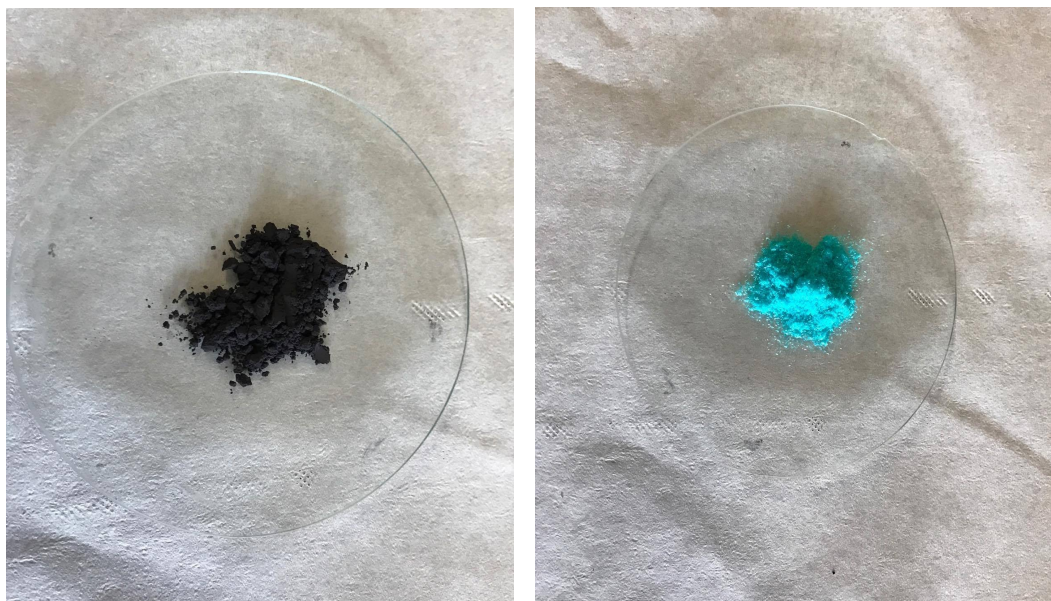
### Πειραματικό μέρος

Με σκοπό την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας στην Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, πραγματοποιήθηκε μελέτη στο εργαστήριο με σκοπό τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου με ενώσεις χαλκογενιδίων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε σελήνιο από την ομάδα των χαλκογενιδίων σε συνδυασμό με χαλκό. Το νανοϋβριδικό υλικό GO/Se-Cu παρασκευάστηκε με δύο μεθόδους, με χρήση αυτόκλειστου και με χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Στην συνέχεια ακολούθησε χαρακτηρισμούς των προϊόντων με μεθόδους ανάλυσης. Οι μέθοδοι αυτοί ήταν περίθλαση ακτίνων X, θερμοβαρυμετρική ανάλυση, φασματοσκοπία RAMAN, φασματοσκοπία υπερύθρου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται μια εκτεταμένη παρουσίαση των πειραματικών διατάξεων και μεθοδολογιών που χρησιμοποιήθηκαν για την συγκεκριμένη μελέτη καθώς και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των προϊόντων.

## 6.1 Πρώτες ύλες

Αρχικά, ως πηγή σεληνίου χρησιμοποιήθηκε σκόνη σεληνίου της εταιρίας Merck καθαρότητας 99%. Το σελήνιο είναι μια σκούρα γκρί σκόνη η οποία είναι αρκετά επικίνδυνη και τοξική για αυτό κατά το χειρισμό του χρησιμοποιήθηκαν γάντια, μάσκα και γυαλιά. Επίσης, ως πηγή χαλκού χρησιμοποιήθηκε γαλάζια σκόνη ένυδρου χλωριούχου χαλκού.



Εικόνα 6.1: Η σκόνη σεληνίου και η σκόνη χλωριούχου χαλκού που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διεργασίες

Για την δημιουργία του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη γραφίτης ο οποίος προμηθεύτηκε από την Alfa Aesar (~200 mesh). Το GO παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π με τη μέθοδο που περιγράφεται παρακάτω. Για τη σύνθεση του GO χρησιμοποιήθηκαν ακόμα υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ ) με μοριακό βάρος 158,04 g/mol, νιτρικό νάτριο ( $\text{NaNO}_3$ ) με μοριακό βάρος 69 g/mol, πυκνό θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) με μοριακό βάρος 98,08 g/mol και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) με μοριακό βάρος 34,01 g/mol.

Κατά την προετοιμασία του GO για τις αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1% CTAB και 1% PSS για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκε σκόνη Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) και Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) αντίστοιχα.

Ως βασικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αιθυνελογλυκόλη (Ethylene Glycol) με μοριακό βάρος 62,07 g/mol και χημικό τύπο  $C_2H_6O_2$ . Επίσης, κατά τις αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε sodium acetate (NaAc) και πολυ-αιθυνελογλυκόλη (Poly(ethylene Glycol)).

Τέλος, κατά τη διάρκεια των πλύσεων χρησιμοποιήθηκε καθαρή αιθανόλη (Ethanol absolute) με μοριακό βάρος 46,07 g/mol.

## 6.2 Πειραματικές διεργασίες και μεθοδολογία

### 6.2.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Το GO παρασκευάστηκε από σκόνη καθαρού γραφίτη ο οποίος προμηθεύτηκε από την Alfa Aesar (~200 mesh). Η παρασκευή του GO βασίστηκε στην τροποποιημένη μέθοδο του Hummers. Συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκαν 40 mL διαλύματος πυκνού θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ , 98%) και σε αυτό προστέθηκαν 0,5 g σκόνης γραφίτη και 0,375 g νιτρικού νατρίου ( $NaNO_3$ ). Το διάλυμα αφέθηκε υπό έντονη ανάδευση για 1 ώρα με βοήθεια μαγνητικής πλάκας σε λουτρό πάγου. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης προστέθηκαν σε δόσεις 2,25 g υπερμαγγανικού καλίου ( $KMnO_4$ ). Το διάλυμα παρέμεινε για ακόμα 2 ώρες σε λουτρό πάγου, το οποίο έψυχε το μείγμα κάτω από τους 10 °C. Στις 2 ώρες εκτελέστηκε συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας μέσω θερμομέτρου. Ο πάγος αποτελεί ένα μέτρο ασφαλείας, προκειμένου να αποφευχθεί η πιθανότητα έκρηξης λόγω της αντίδρασης των πολύ ισχυρών οξειδωτικών  $H_2SO_4$  και  $KMnO_4$ . Το μείγμα πήρε μια πράσινη καφέ απόχρωση και παρέμεινε σε ανάδευση για 5 ημέρες προκειμένου να διασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση του γραφίτη.



Σχήμα 6.2.1: Το διάλυμα στο λουτρό πάγου

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης προστέθηκαν στο μείγμα, το οποίο είχε πάρει ένα κεραμιδί χρώμα, 70 mL αραιού υδατικού διαλύματος 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  προκειμένου να διασπάσει το σχηματιζόμενο ίζημα αλάτων λόγω της οξειδωσης. Με την προσθήκη του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στο διάλυμα, προκαλείται εξώθερμη αντίδραση με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C. Όταν ολοκληρώθηκε η εξώθερμη αυτή αντίδραση το μείγμα θερμάνθηκε στους 98 °C με τη βοήθεια θερμαινόμενης πλάκας για 1 ώρα με ανάδευση και πήρε ένα γκρο-μαύρο χρώμα. Μετά από 1 ώρα σταμάτησε η παροχή θέρμανσης με σκοπό τη μείωση της θερμοκρασίας. Όταν το διάλυμα έφτασε σε θερμοκρασία 60 °C προστέθηκαν σε αυτό 2 mL υπεροξειδίου  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% και η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμα 2 ώρες.

Στη συνέχεια με σκοπό να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του  $\text{KMnO}_4$  και των οξέων παραγώγων του, όπως το  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία: Αρχικά, το μείγμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 4000 rpm, προκειμένου να απομακρυνθεί ο αρχικός διαλύτης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πλύσεις με υδατικό διάλυμα 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και 0,5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (600 mL) και κατόπιν τέθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά ώστε να αποφλοιωθεί το οξειδίου του γραφίτη σε νανόφυλλα GO. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε περίπου 7 φορές, έως ότου το διήθημα να είναι διαυγές και στο ίζημα να μην υπάρχει παρουσία λευκού άλατος. Το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και το  $\text{H}_2\text{O}_2$  προκαλούν αναγωγή του  $\text{KMnO}_4$  και του  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  σε  $\text{MnSO}_4$ , το οποίο είναι διαλυτό και άχρωμο, ενώ παράλληλα διασπούν τα άλατα-παραγώγα της αρχικής οξειδωσης.

Στη συνέχεια, το μίγμα πλένεται και καθαρίζεται με 150 mL υδατικού διαλύματος 3%  $\text{HCl}$  για 2-3 φορές με ανάμειξη και φυγοκέντρηση, ώστε να εξουδετερωθούν τυχόν

μεταλλικά ιόντα. Μετά πλένεται με αποσταγμένο νερό έως ότου αυξηθεί το όξινο λόγω του HCl, pH έως την τιμή 7 (4 φορές) και συνεπώς απομακρύνονται τυχόν εναπομείναντα όξινα μέρη. Τέλος, πλένεται με ακετόνη και ξηρένεται στους 60 °C σε φούρνο υπό κενό για 12 ώρες. Μετά την ξήρανση το GO λαμβάνεται υπό τη μορφή φλοιού και ακολουθεί λειοτριβήση, ζύγιση και συλλογή του προϊόντος. [57]

### 6.2.2 Σύνθεση νανοϋβρίδιων του Οξειδίου του Γραφενίου (GO)/CuSe

Για την σύνθεση των νανοδοματιδίων (GO)/CuSe χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικές μεθοδολογίες με σκοπό την εξαγωγή συγκριτικών αποτελεσμάτων τόσο για τα τελικά προϊόντα όσο και για τις ίδιες τις μεθόδους. Στην πρώτη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα και στη δεύτερη χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας μικροκυμάτων.

Πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές σειρές πειραμάτων κατά τις οποίες είχαμε διαφορετικές ποσότητες υλικών για την σύγκριση και μελέτη των διάφορων παραμέτρων οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την σύνθεση των τελικών προϊόντων. Οι ακριβείς ποσότητες των υλικών κάθε πειράματος θα παρουσιαστούν παρακάτω.

Η σύνθεση των νανοϋβρίδιων GO/CuSe περιλαμβάνει την παρασκευή ενός διαλύματος και την τοποθέτησή του είτε σε αυτόκλειστο είτε σε φούρνο μικροκυμάτων ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιούμε.

Αρχικά, ζύγιστηκαν οι ποσότητες των στερεών υλικών που χρησιμοποιούνται στην πειραματική διαδικασία. Με τη βοήθεια του αναλυτικού ζυγού ακριβείας ζυγίστηκε η ποσότητα του οξειδίου του γραφενίου (GO), του σεληνίου (Se) και του χλωριούχου χαλκού (CuCl<sub>2</sub>). Η ποσότητα του GO σε όλες τις πειραματικές σειρές είναι η ίδια σε όλες τις πειραματικές σειρές και ίση με 30 mg. Στην συνέχεια, πραγματοποιούμε την παρακάτω διαδικασία με σκοπό την ενεργοποίηση και αποφλοίωση των φύλλων του GO. Τα 30 mg του GO προστέθηκαν σε 40 mL διαλύματος CTAB 1% και τοποθετήθηκαν για 30 λεπτά σε λουτρό υπερήχων. Μετά το διάλυμα τοποθετήθηκε για φυγοκέντρωση για 10 λεπτά. Στην συνέχεια, προστέθηκαν 40 mL PSS αφού πρώτα αδειάστηκε το υπερκείμενο, και το διάλυμα τοποθετήθηκε για 30 λεπτά ακόμη στους υπέρυχους. Τέλος, το διάλυμα αφέθηκε για 12 ώρες σε ηρεμία.

Μετά το πέρας των 12 ωρών το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά. Εν συνεχεία αδειάστηκε το υπερκείμενο και το GO διασπρήθηκε ομοιογενώς σε 40 mL αιθυλενογλυκόλης με χρήση υπερήχων για 30 λεπτά με σκοπό την αποφλοΐωση του GO. Ύστερα, στο εναιώρημα προστέθηκαν σε κάθε πείραμα οι αντίστοιχες ποσότητες του σεληνίου (Se) και του χλωριούχου χαλκού ( $\text{CuCl}_2$ ) και το διάλυμα αφέθηκε για άλλα 10 λεπτά στο λουτρό των υπερήχων. Τέλος, προστέθηκαν 3,6 g NaAc και 1,0 g πολυαιθυλενογλυκόλης και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 λεπτά. Μετά το πέρας των 30 λεπτών ανάδευσης το διάλυμα τοποθετήθηκε είτε σε αυτόκλειστο είτε σε φούρνο μικροκυμάτων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι σύντηκες που επικρατούν στις δυο διαφορετικές περιπτώσεις.

#### 6.2.2.1 Σύνθεση νανοϋβριδίων GO/CuSe με χρήση αυτόκλειστου

Στην περίπτωση της σύνθεσης νανοϋβριδίων με χρήση αυτόκλειστου η αντίδραση διαρκεί 12 ώρες. Το αυτόκλειστο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 200 °C για 12 ώρες. Μετά το πέρας των 12 ωρών πραγματοποιήθηκε διήθηση υπο κενό. Το προϊόν ξεπλήθηκε με νερό και αιθανόλη. Ύστερα τοποθετήθηκε στο πυριατήριο υπό κενό για ξήρανση στους 60 °C. Τέλος, μετά την ξήρανση το υλικό που είχε χρώμα σκούρο γκρι λειοτριβήθηκε, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε φιαλίδιο.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε και στα 3 πειράματα με τη χρήση αυτόκλειστου.

#### 6.2.2.2 Σύνθεση νανοϋβριδίων GO/CuSe με τη χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων

Στην περίπτωση της σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών με χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων η αντίδραση διαρκεί 2h. Μετά το πέρας της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε διήθηση υπο κενό. Το προϊόν ξεπλήθηκε με νερό και αιθανόλη. Ύστερα τοποθετήθηκε στο πυριατήριο για ξήρανση στους 60 °C. Τέλος μετά την ξήρανση το υλικό που είχε χρώμα σκούρο γκρι λειοτριβήθηκε, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε φιαλίδιο.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε και στα 6 πειράματα με τη χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων.

## 6.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων τόσο των τελικών προϊόντων όσο και των ενδιάμεσων χρησιμοποιούνται πολλές πειραματικές τεχνικές χαρακτηρισμού. Στην συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιούμε τις εξής τεχνικές: περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM).

### 6.3.1 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η τεχνική περίθλασης των ακτίνων X είναι η πρώτη τεχνική χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της δομής των παραγόμενων νανοϋβριδικών υλικών. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X οφείλεται σε δυο διαδοχικά φαινόμενα της διάχυσης και της εποικοδομητικής συμβολής των ακτίνων X. Η διάχυση συμβαίνει όταν οι ακτίνες X αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων ενός υλικού. Τα ηλεκτρόνια στην συνέχεια αποκτούν συμπεριφορά σημειακής πηγής δευτερογενούς ακτινοβολίας X χωρίς κάποια αλλαγή στο μήκος κύματος η οποία εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Η ακτινοβολία X που διαχέεται από τα ηλεκτρόνια που εκπέμπουν τη δευτερογενή ακτινοβολία συνεχίζοντας τη πορεία της εντός του κρυστάλλου αλληλεπιδρά με τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσίαση φαινομένων συμβολής η οποία ανάλογα με το είδος της εποικοδομητική ή μη ενισχυτική οδηγεί σε ενίσχυση ή απόσβεση ακτίνων X. Μια κρυσταλλική ουσία εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία σε συγκεκριμένες διευθύνσεις εξαιτίας της περιοδικότητας των ατομών της, δηλαδή συμβαίνει περίθλαση ακτίνων X σύμφωνα με την συνθήκη του Bragg. Μια άμορφη ουσία είτε διαχέει είτε σκέδαζει τις ακτίνες X ομοιομόρφα στο χώρο. Η συνθήκη του Bragg εκφράζεται ως εξής:  $2d\eta\mu\theta=n\lambda$  όπου d η απόσταση μεταξύ των δύο πλεγματικών επιπέδων, θ η γωνία πρόσπτωσης και n η τάξη της περίθλασης.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X αποτελεί μια μη καταστροφική μέθοδο κατά την οποία το δοκίμιο τοποθετείται σε δειγματοφορέα στο κέντρο του γωνιομέτρου. Το γωνιόμετρο περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα στο επίπεδο ανάκλασης των ακτίνων X και δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία μέσω μονοχρωμάτων. Η μονοχρωματική ακτινοβολία περιθλάται μόνο στην περίπτωση που προσπέσει σε συγκεκριμένη

οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων, σύμφωνα με την συνθήκη του Bragg. Στο όργανο υπάρχει ανιχνευτής ο οποίος περιστρέφεται κατά γωνία  $2\theta$  ώστε να ανιχνεύει ανά πάσα στιγμή τις ανακλώμενες ακτίνες. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X προκύπτει από την καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$ . Για συγκεκριμένη οικογένεια επιπέδων ικανοποιείται η συνθήκη για την αντίστοιχη γωνία  $2\theta$  σε όλες τις κορυφές του. [58,59,60]

### 6.3.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο φαινόμενο της διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς διαπερνά μια διάφανη ουσία. Η τεχνική αυτή ασχολείται με την μεταβολή της συχνότητας όταν το φως σκεδάζεται από μόρια. Η μεταβολή αυτή είναι γνωστή ως συχνότητα Raman ενώ φάσμα Raman ονομάζεται το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων ενός σκεδάζοντος είδους. Όταν η συχνότητα μεταβάλλεται κατά  $\Delta\nu$  αυτό αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταβολή  $\Delta\nu/h$ . Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε κυματαριθμούς και όχι σε συχνότητες για πρακτικούς λόγους.

Η σκέδαση πραγματοποιείται είτε με ελαστική σκέδαση (Rayleigh) ή ανελαστική σκέδαση (Raman). Στην σκέδαση Rayleigh το σκεδαζόμενο φως έχει το ίδιο μήκος κύματος με την προσπίπτουσα δέσμη ενώ στην σκέδαση Raman έχουν διαφορετικό.

Το φαινόμενο Raman οφείλεται στην αλληλεπίδραση της δονητικής και περιστροφικής κίνησης των μορίων ή ατόμων ενός κρυστάλλου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Τα φωτόνια αποτελούν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Τα φωτόνια που προσπίπτουν αλληλεπιδρούν με την ύλη έτσι ώστε να κερδίζεται ή να χάνεται ενέργεια με αποτέλεσμα τα σκεδαζόμενα φωτόνια να μεταβάλλουν τη συχνότητα τους. Με αυτόν τον τρόπο εμφανίζονται κορυφές Stokes και anti-Stokes γύρω από την κορυφή Rayleigh. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ονομάζονται Stokes lines ενώ οι φασματικές γραμμές με μεγαλύτερη συχνότητα ονομάζονται anti-Stokes lines. Στην πρώτη περίπτωση δημιουργούνται λόγω της σύγκρουσης των φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση ενώ στην δεύτερη οφείλονται σε σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις.



Κατά τη σκέδαση Raman παρατηρείται μια μετατόπιση συχνότητας. Η μετατόπιση αυτή αποτελεί χαρακτηριστική των χημικών δεσμών του υλικού και μας δίνει πληροφορίες για τη δομή του καθώς και για φυσικές ιδιότητες του. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι αποτελεί μια γρήγορη μη καταστροφική τεχνική χωρίς να απαιτείται επεξεργασία των δειγμάτων.

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο μοιάζει κατά πολύ με αυτό που χρησιμοποιείται στην ορατή περιοχή του φωτός. Η βασική διαφορά είναι η πηγή της ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα οδηγείται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθαλσης. Η ακτινοβολία στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή του οποίου τα σήματα αφού ενισχυθούν καταγράφονται σε Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν και να ερμηνευθούν. Από το φάσμα αυτό λαμβάνονται πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων. [60,61,62]

### 6.3.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Fourier Transform IR Spectroscopy)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) είναι μια από τις βασικές φασματοσκοπικές τεχνικές. Η τεχνική αυτή στοχεύει στην ταυτοποίηση και στη διευκρίνιση της συντάξεως αγνώστων ενώσεων. Ένα φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό για το κάθε δείγμα, αποτελεί το δακτυλικό του αποτύπωμα με κορυφές απορρόφησης οι οποίες αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό. Ο ορισμός δακτυλικό αποτύπωμα χρησιμοποιείται για να τονίσει την μοναδικότητα του φασμάτος υπέρυθρου κάθε υλικού. Κάθε υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός των ατόμων, δεν υπάρχουν ενώσεις που να αποδίδουν ακριβώς το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου αποτελεί μια ποιοτική ανάλυση λόγω αυτής της μοναδικότητας του φασμάτος κάθε υλικού. Επίσης, το μέγεθος των κορυφών στο φάσμα μας αποδικνύει την ποσότητα του υλικού που υπάρχει στο δείγμα.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με την οποία μετράται ολόκληρο το φάσμα μόνο με μία σάρωση στην περιοχή του υπέρυθρου. Η ανάλυση αυτή είναι μια διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων οι οποίες ονομάζονται σειρές Fourier. Η οπτική συσκευή που

χρησιμοποιείται ονομάζεται συμβολόμετρο. Το συμβολόμετρο είναι μια διάταξη κατά την οποία η φωτεινή δέσμη προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης, που μεταδίδει ένα μέρος του φωτός και ένα άλλο μέρος ανακλά. Στην συνέχεια το συμβολόμετρο αποδίδει το αντίστοιχο ιντερφερογράφημα που δίνει τη γραφική παράσταση της έντασης του φωτός εξόδου ως προς την υστέρηση  $\delta$ . Η υστέρηση  $\delta$  είναι η διαφορά στο μήκος διαδρομής που ακολουθείται από δύο κύματα στο συμβολόμετρο. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην έξοδο του ιντερφερομέτρου και του ανιχνευτή. Το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Για αυτό το λόγο το ιντερφερογράφημα περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Στην αρχή καταγράφεται το ιντερφερογράφημα του δείγματος αναφοράς (δισκία KBr) το οποίο μετασχηματίζεται σε φάσμα και στην συνέχεια πάλι με μετασχηματισμό λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος που έχει διασπαρθεί σε σκόνη KBr. Το φάσμα μέσου υπερύθρου του υπό μελέτη δείγματος αποτελεί στην ουσία το πηλικό του δεύτερου φάσματος μετά από διαίρεση με το πρώτο. Το φάσμα υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier δίνει την διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας σε κυματάρια.

Το φασματοφωτόμετρο (FT-IR) παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με εκείνο της φασματοσκοπίας (IR) διότι έχει μεγαλύτερη ευαισθησία παρέχοντας βελτιωμένη αναλογία σήματος/θορύβου, ενώ παράλληλα η λήψη του φάσματος γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Τέλος, παρέχεται η δυνατότητα ενσωμάτωσης δεδομένων. [60,63]

#### 6.3.4 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται τόσο για χαρακτηρισμό υλικών όσο και για ποιοτική ανάλυση. Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση αποτελεί θερμική ανάλυση η οποία βασίζεται στην απώλεια μάζας μίας ουσίας η οποία μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η ουσία υποβάλλεται σε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό. Παρέχει πληροφορίες για φυσικά φαινόμενα όπως εξάτμιση, εξάχνωση και απορρόφηση καθώς και για χημικά φαινόμενα όπως χημιαπορρόφηση, αποδιαλυτοποίηση, αποσύνθεση και αντιδράσεις στερεού-αερίου. Η ατμόσφαιρα στα συγκεκριμένα πειράματα είναι οξειδωτική, αδρανής ή δραστική. Το μέγεθος του δείγματος είναι μικρό και οι μετρήσεις γίνονται με τη βοήθεια μικροζυγού ακριβείας σε κλίβανο στον οποίο η θερμοκρασία ελέγχεται απόλυτα. Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση δίνει πληροφορίες για την αρχική και τελική θερμοκρασία αντίδρασης όπως επίσης και για ποσοτική ανάλυση διαφορά βάρους.

Θερμογράφημα ονόμαζεται το διάγραμμα της μάζας ή το ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας. [64]

#### 6.3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM)

Το FESEM είναι μικροσκόπιο το οποίο λειτουργεί με ηλεκτρόνια, που ελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και σαρώνουν τα αντικείμενα, τα οποία θέλουμε να αναλυθούν, με ένα σχέδιο zig-zag. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την απεικόνιση πολύ μικρών τοπογραφικών λεπτεμερειών της επιφάνειας αντικειμένων, αφού μπορούν να παρατηρηθούν δομές μεγέθους μέχρι και 1 nm.

Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και επιταχύνονται σε υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Μέσα σε στήλη υψηλού κενού τα πρωτογενή ηλεκτρόνια βομβαρδίζουν το δείγμα. Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια όμως πριν έχουν εστιαστεί και εκτραπεί από ηλεκτρονικούς φακούς έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια στενή δέσμη σάρωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα από κάθε σημείο του δείγματος το οποίο σαρώνεται να εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, όπου η γωνία και η ταχύτητά τους σχετίζεται με την επιφανειακή δομή του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δεσμεύονται από ανιχνευτή ο οποίος δημιουργεί ηλεκτρικό σήμα το οποίο ύστερα από ενίσχυση και μετατροπή σε εικόνα σάρωσης αναπαραγεται σε μια οθόνη ή σε ψηφιακή εικόνα. Επιπλέον, ένα αντικείμενο για να παρατηρηθεί με αυτή την τεχνική πρέπει πρώτα να καταστεί αγωγίμο. Αυτό γίνεται με την επικάλυψη των δειγμάτων από ένα λεπτό στρώμα χρυσού, της τάξης 1,5-3 nm. [65]

### **6.4 Πειραματικές σειρές**

Όπως αναφέραμε αναλυτικά παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν δυο μεθοδολογίες στην παρούσα έρευνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων. Στην συνέχεια περιγράφονται οι σειρές πειραμάτων καθώς και ποια παράμετρος μελετάται σε κάθε περίπτωση.

### 1η πειραματική σειρά

Η πρώτη σειρά πειραμάτων αναφέρεται στην σύνθεση του νανοϋβριδίου GO/CuSe με τη χρήση αυτόκλειστου δοχείου. Σε αυτή την σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας χαλκού και σεληνίου και της θερμοκρασίας αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα σε αυτόκλειστο σε θερμοκρασία 200 °C με την ίδια ποσότητα GO 30 mg. Σε κάθε πείραμα άλλαζε η ποσότητα του Cu και του Se. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τις αντίστοιχες ποσότητες σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 6.1: Στοιχεία 1ης πειραματικής σειράς

	Ποσότητα GO (mg)	Ποσότητα Cu (mg)	Ποσότητα Se (mg)	Θερμοκρασία (°C)
Sample 1	30	50	50	200
Sample 2	30	100	100	200
Sample 3	30	50	65	200

### 2η πειραματική σειρά

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων αναφέρεται στη σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/CuSe με τη χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας χαλκού και σεληνίου και της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα και στα 6 πειράματα σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα GO 30 mg. Για τις 3 αναλογίες Cu και Se μελετήθηκαν δυο θερμοκρασίες, 150 °C και 200 °C. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 6.2: Στοιχεία 2ης πειραματικής σειράς

	Ποσότητα GO (mg)	Ποσότητα Cu (mg)	Ποσότητα Se (mg)	Θερμοκρασία (°C)
Sample 4 4	30	50	50	150
Sample 5	30	50	50	200
Sample 6	30	100	100	150
Sample 7	30	100	100	200
Sample 8	30	130	100	150
Sample 9	30	130	100	200

## 6.5 Πειραματικά δεδομένα

### 6.5.1 Παρασκευή GO

Για την παρασκευή του GO πραγματοποιήθηκε δυο φορές η πειραματική διαδικασία. Και στις δυο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 0,5 g γραφίτη, ενώ οι ποσότητες που λήφθηκαν ήταν 0,43 g και 0,4 g. Πραγματοποιήθηκε λοιπόν αρκετά υψηλή απόδοση οξειδίου του γραφενίου (GO) με ποσοστό πάνω από 80% και στις δυο περιπτώσεις.

### 6.5.2 Σύνθεση υβριδικών νανοδομημάτων GO/CuSe

Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με τις ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα, οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων καθώς και οι ποσότητες των υλικών που λήφθηκαν στο τέλος κάθε διεργασίας.

Πίνακας 6.3: Οι ακριβείς ποσότητες των υλικών κατά την χρήση αυτόκλειστου

	GO (mg)	Se (mg)	CuCl <sub>2</sub> (mg)	T (°C)	t (h)	Τελικό προϊόν (mg)
Sample 1	30	50,1	50	200	12	100
Sample 2	30	100,3	100,1	200	12	180
Sample 3	30,1	50,1	65	200	12	110

Πίνακας 6.4: Οι ακριβείς ποσότητες των υλικών κατα την χρήση μικροκυμάτων

	GO (mg)	Se (mg)	CuCl <sub>2</sub> (mg)	T(°C)	t(min)	Τελικό προϊόν (mg)
Sample 4	30,3	50,1	50	150	105	104
Sample 5	30	50,2	50,3	200	130	98
Sample 6	30,1	100	100,1	150	105	178
Sample 7	30,3	100,2	100	200	130	170
Sample 8	30,2	130	100,3	150	105	205
Sample 9	30	130,1	100,2	200	130	195

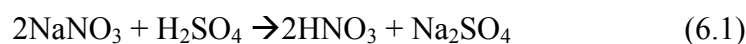
## 6.6 Μηχανισμοί αντιδράσεων

### 6.6.1 Μηχανισμός οξείδωσης του γραφίτη και παρασκευής του οξειδίου του γραφενίου

Ο μηχανισμός της οξείδωσης του γραφίτη προς παρασκευή οξειδίου του γραφενίου δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως εξαιτίας της πολυπλοκότητας του υλικού και για αυτό δεν μπορεί να παρουσιαστεί ο πλήρης μηχανισμός. Ωστόσο, είναι δυνατόν να παρουσιαστούν οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται βάσει των οξειδωτικών μέσων

που προστίθενται για το σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου (GO) από σκόνη γραφίτη με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers.

Η πρώτη αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι αυτή του άλατος του νιτρικού νατρίου καθώς αντιδρά με το διάλυμα του πυκνού θειικού οξέος:



Το νιτρικό οξύ που παράγεται είναι ένα οξειδωτικό μέσο το οποίο προσβάλλει ισχυρά τις αρωματικές ανθρακικές επιφάνειες με αποτέλεσμα των σχηματισμό διαφόρων ειδών που περιέχουν οξυγόνο (καρβοξύλια, κετόνες).

Στην συνέχεια, με την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου στο διάλυμα του πυκνού θειικού οξέος πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:

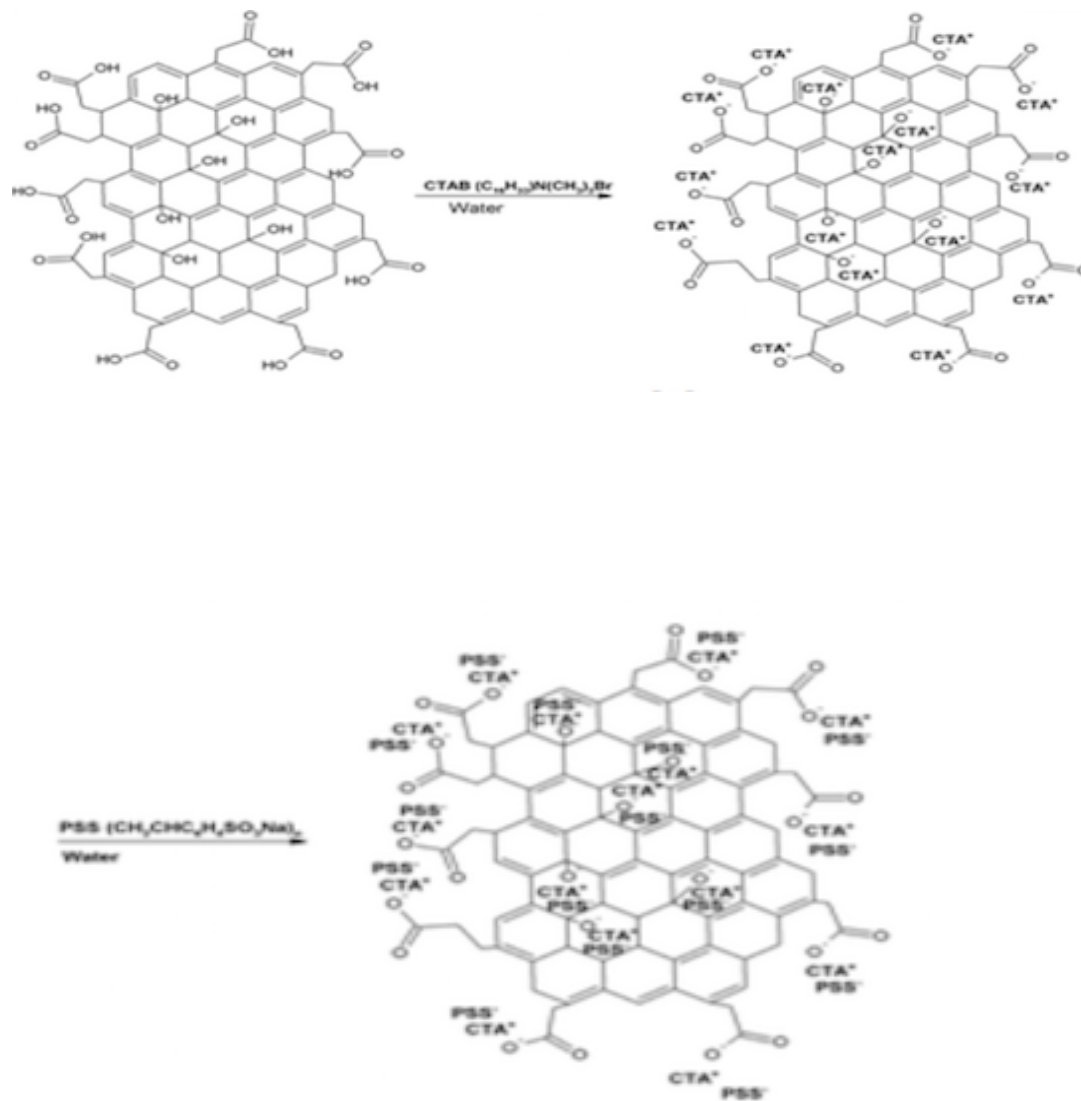


Το διμεταλλικό επτοξειδίο που παράγεται κατά την αντίδραση (6.3) είναι πιο δραστικό από το μονομεταλλικό τετροξειδίο ομολόγό του. Το  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  εκρήγνυται κατά τη θέρμανσή του σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 55 °C. [66]

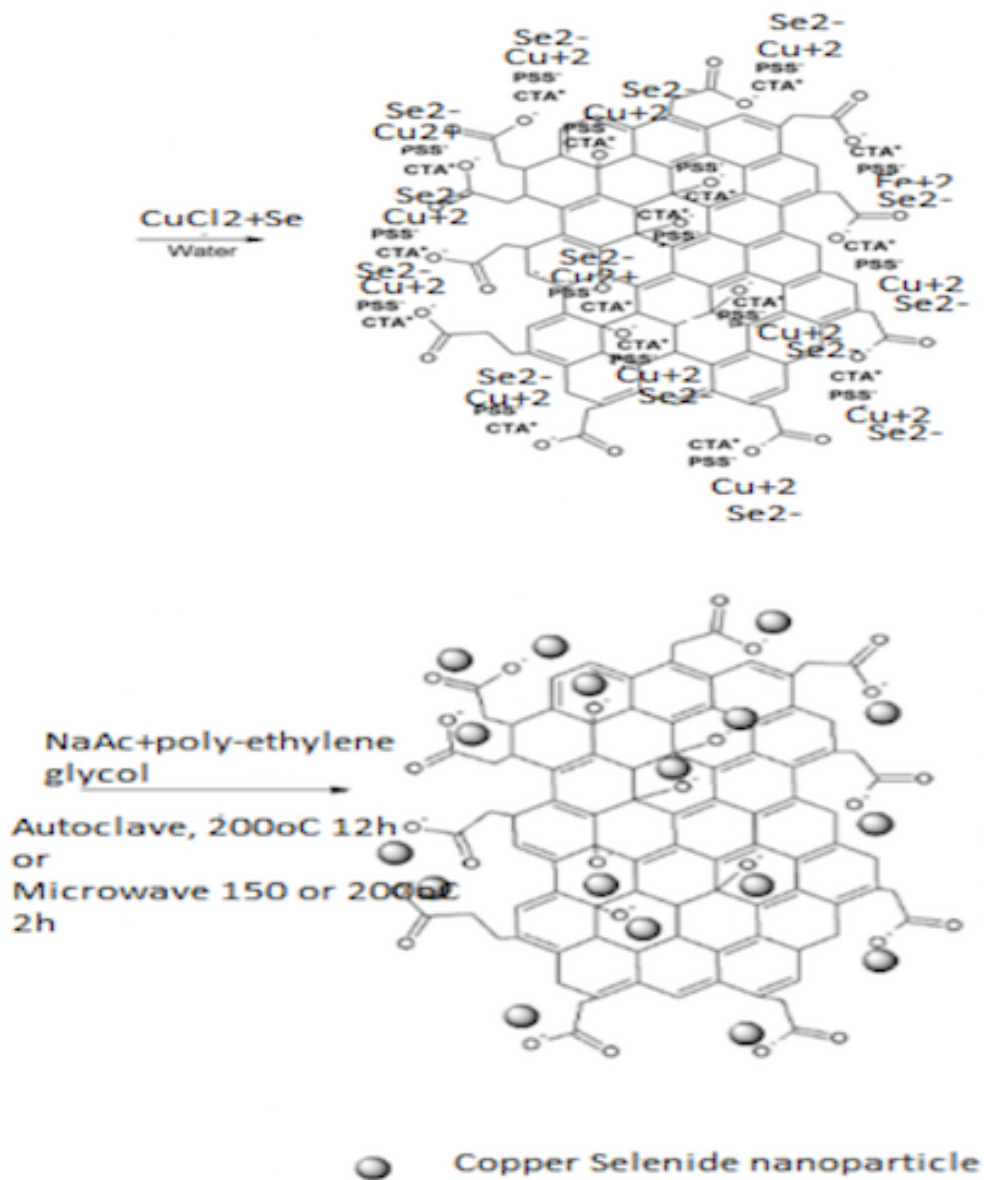
#### 6.6.2 Μηχανισμός σύνθεσης υβριδικών νανοσωματιδίων GO/CuSe

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων εξαρτάται κατά μεγάλο ποσοστό στην ενεργοποίηση του GO καθώς τα μεταλλικά ιόντα προσροφούνται σε συγκεκριμένες θέσεις. Οι θέσεις αυτές αποτελούν κέντρα έναρξης της πυρηνοποίησης για το σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων και είναι ατέλειες των φύλλων του GO. Οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου (υδροξύλια, καρβοξύλια) αποτελούν τις θέσεις αυτές. Το GO καλύφθηκε αρχικά με τον κατιοντικό ηλεκτρολύτη CTAB (cetyl-trimethylammonium-bromide) και στην συνέχεια με τον πολυανικό ηλεκτρολύτη PSS (poly-sodium-4-styrenesulfonate) με σκοπό να αποτελέσει μια αρνητικά φορτισμένη βάση πάνω στην οποία θα δημιουργηθούν τα νανοσωματίδια μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. Τα κατιόντα του CTAB συνδεόνται με τις χαρακτηριστικές ομάδες του οξυγόνου των φύλλων του GO με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης επιφάνειας και στην συνέχεια στην επιφάνεια αυτή προσκολούνται τα ανιόντα PSS με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας. Στην επιφάνεια αυτή προσκολούνται τα

κατιόντα χαλκού( $\text{Cu}^{+2}$ ) και μετά τα ανιόντα σεληνίου ( $\text{Se}^{2-}$ ) . Τέλος, η αντίδραση πραγματοποιείται σε αυτόκλειστο ή σε φούρνο μικροκυμάτων κατά την οποία δημιουργούνται τα νανοϋβρίδια GO/CuSe. Ο μηχανισμός σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών GO/CuSe απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα. (Σχήμα 6.6) [67]







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

## Κεφάλαιο 7

### Αποτελέσματα

Σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τις δυο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με στόχο το χαρακτηρισμό της χημικής κρυσταλλικής τους δομής, της θερμικής τους σταθερότητας, της μορφολογίας τους και το βασικότερο της πιστοποίησης της επιτυχημένης παρασκευής των νανοϋβριδικών υλικών GO/CuSe.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων.

- Περίθλαση Ακτίνων –X (X-Ray Diffraction)
- Φασματοσκοπία σκέδασης microRaman
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)
- Φασματομετρία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)
- Θερμοβαρυντική Ανάλυση (ThermoGraphic Analysis, TGA)

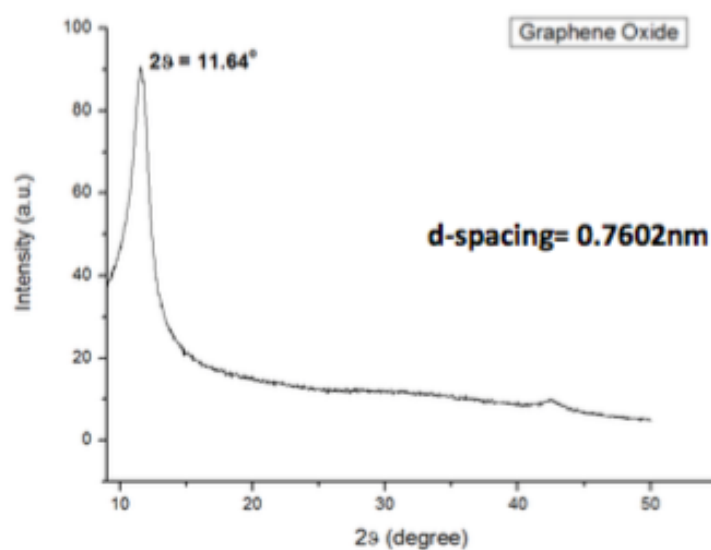
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται και σχολιάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο.

#### 7.1 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων –X (XRD)

Οι αναλύσεις XRD πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν. Χρησιμοποιήθηκε 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  $2\theta$  από  $9^\circ$  έως  $80^\circ$  με βήμα  $0,04^\circ/0,8$  s.

### Διάγραμμα XRD του Οξειδίου του γραφενίου (GO)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται έντονη κορυφή περίθλασης για γωνία  $2\theta$  ίση με  $11,64^\circ$ , η οποία σύμφωνα με την βιβλιογραφία αντιστοιχεί στην ανάκλαση των ακτίνων-X από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (001). Επίσης, μια ασθενής κορυφή παρατηρείται για γωνία  $2\theta$  ίση με  $42,57^\circ$ , η οποία αντιστοιχεί στην ανάκλαση των επιπέδων (100). Συμπαιρνούμε ότι έχει πραγματοποιηθεί επιτυχώς η σύνθεση ολιγοστρωματικού GO.

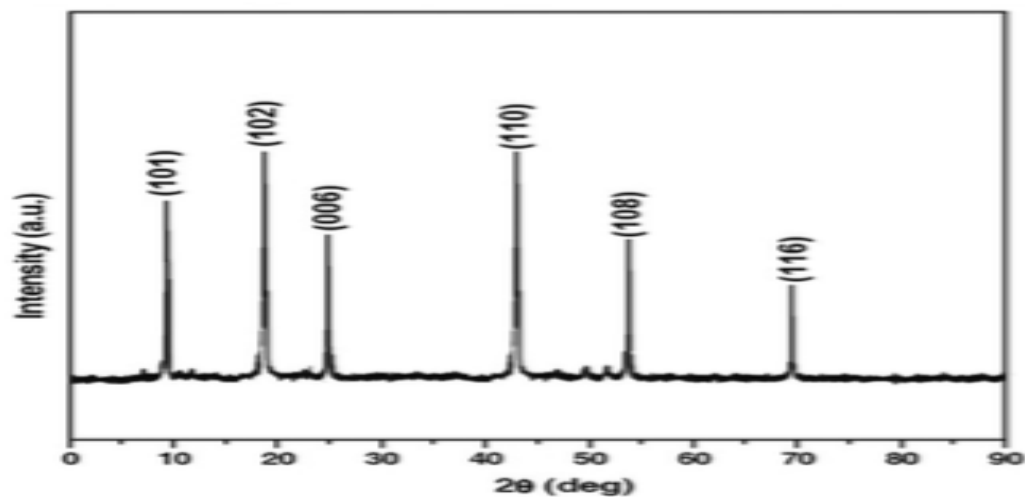


Διάγραμμα 7.1: Διάγραμμα XRD ανάλυσης του GO

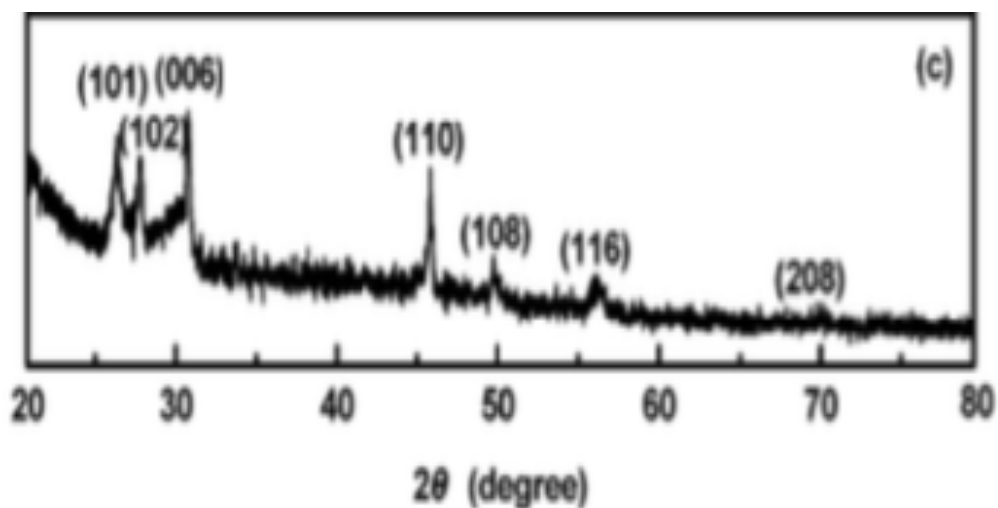
Η απόσταση των επιπέδων (d-spacing) του GO υπολογίστηκε μέσω της συνθήκης Bragg ότι ισούται με 0,7602 nm. Παρατηρούμε ότι η απόσταση των επιπέδων του GO είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη (d-spacing γραφίτη=0,3312). Επομένως, η στοίβαξη του GO να είναι πιο αραιή και πιο χαλαρή. Η στοίβαξη αυτή υπάρχει εξαιτίας των χαρακτηριστικών λειτουργικών οξυγονούχων ομάδων και των ελαττωματικών περιοχών που προκαλούνται στην επιφάνεια του GO κατά την οξείδωση.

### Διάγραμμα XRD του Σεληνιούχου Χαλκού (CuSe)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD του σεληνιούχου χαλκού από βιβλιογραφικές πηγές για λεπτά φιλμ CuSe και νανόπλακες CuSe.



Διάγραμμα 7.2: Διάγραμμα XRD λεπτών φιλμ CuSe [71]



Διάγραμμα 7.3: Διάγραμμα XRD νανοπλακών CuSe [69]

## Διαγράμματα XRD των νανοϋβριδικών υλικών GO/CuSe

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που λήφθηκαν κατά την ανάλυση XRD των δειγμάτων. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την χρήση του αυτόκλειστου εμφανίζονται οι εξής κορυφές σε γωνίες  $2\theta$ :

Sample 1:

$2\theta$	
$26,46^\circ$	CuSe $\beta$
$27,8^\circ$	CuSe $\gamma$
$30,72^\circ$	CuSe $\gamma$
$44,54^\circ$	Cu <sub>18</sub> Se Berzolianiate
$45,78^\circ$	CuSe $\gamma$
$49,74^\circ$	CuSe Klockmannite
$56,21^\circ$	CuSe $\gamma$

Sample 2:

$2\theta$	
$26,46^\circ$	CuSe $\beta$
$28,02^\circ$	CuSe Copper Selenide
$31,02^\circ$	CuSe Copper Selenide
$32,53^\circ$	CuSe <sub>2</sub> Pyrite
$35,81^\circ$	CuSe <sub>2</sub> Pyrite
$44,5^\circ$	CuSe $\beta$
$45,8^\circ$	CuSe Copper Selenide
$49,8^\circ$	CuSe Copper Selenide
$53,87^\circ$	CuSe Copper Selenide
$56,41^\circ$	CuSe Copper Selenide

Sample 3:

$2\theta$	
$24,94^\circ$	CuSe $\beta$
$26,46^\circ$	CuSe Copper Selenide
$28,02^\circ$	CuSe Copper Selenide
$31,02^\circ$	CuSe Copper Selenide
$44,64^\circ$	Cu <sub>0</sub> 87Se Klockmannite
$45,88^\circ$	CuSe Copper Selenide
$49,88^\circ$	Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> Copper Selenide
$51,21^\circ$	CuSe $\beta$
$56,47^\circ$	CuSe Copper Selenide

Παρατηρείται ότι στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση αυτόκλειστου παρουσιάζονται διαφορετικές μορφές του GO/CuSe. Οι κορυφές που εμφανίζονται στο Sample 1 και Sample 3 μοιάζουν αρκετά ενώ στο Sample 2 παρατηρήθηκε ότι εμφανίζονται περισσότερες κορυφές. Οι κορυφές στο Sample 2 είναι επίσης, πιο

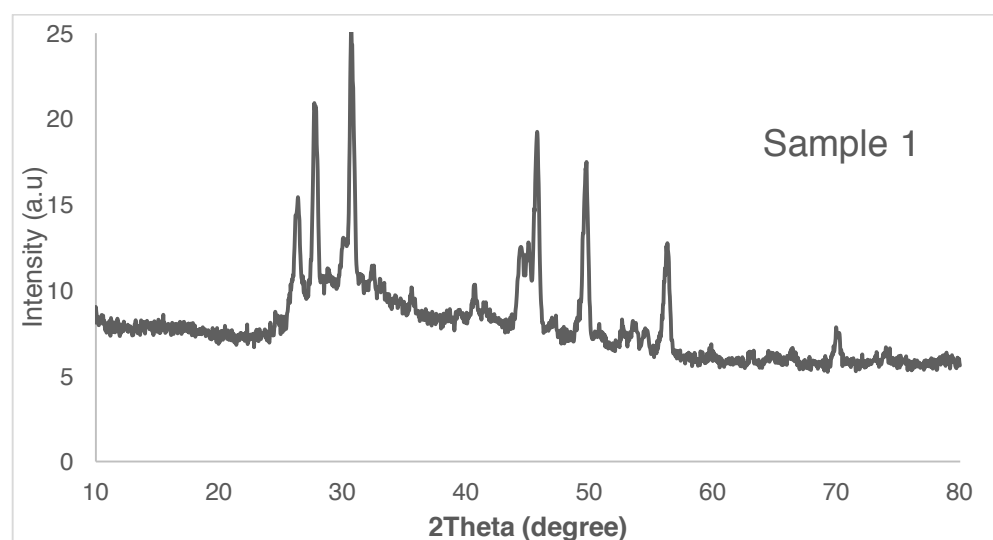
έντονες, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομης ουσίας στο συγκεκριμένο δείγμα.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων με χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων αρχικά παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα (Sample 4-9) εμφανίζεται μια κορυφή σε γωνία  $2\theta$   $23,5^\circ$  η οποία αντιπροσωπεύει το σελήνιο. Επιπλέον, στα δείγματα 4,6,7 και 9 εμφανίζεται και μια άλλη κορυφή που αντιπροσωπεύει το σελήνιο σε γωνία  $2\theta$   $29,7^\circ$ .

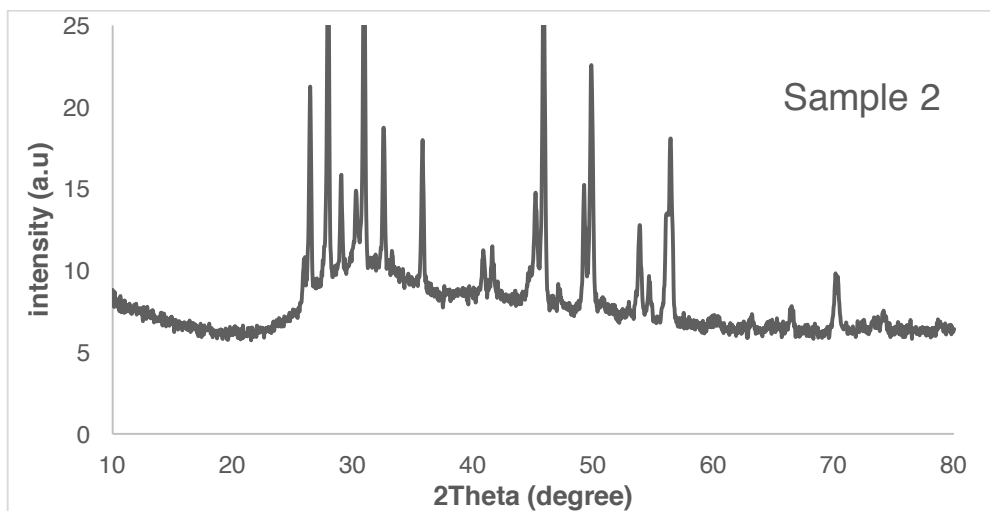
Στην συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων στους  $200^\circ\text{C}$  εμφανίζουν παρόμοιες κορυφές με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την χρήση αυτόκλειστου (οι κορυφές ελαφρώς μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες συχνότητες).

Επίσης, στους  $150^\circ\text{C}$  με χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων παρατηρήθηκε ότι εμφανίζονται περισσότερες κορυφές από ότι στους  $200^\circ\text{C}$ .

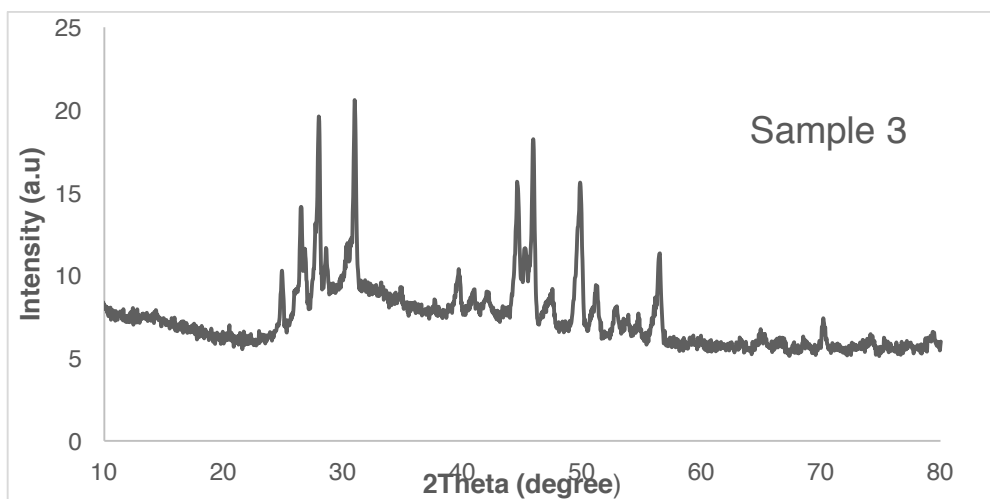
Τέλος, σε όλα τα δείγματα οι κορυφές περίθλασης είναι σχετικά ευρείες, γεγονός που υποδηλώνει το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις διαφορετικές μορφές GO/CuSe.



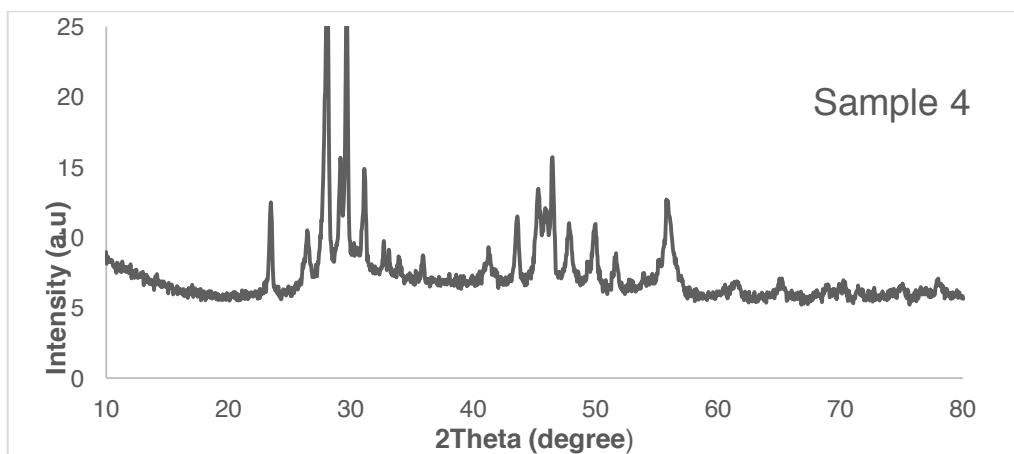
Διάγραμμα 7.4: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 1



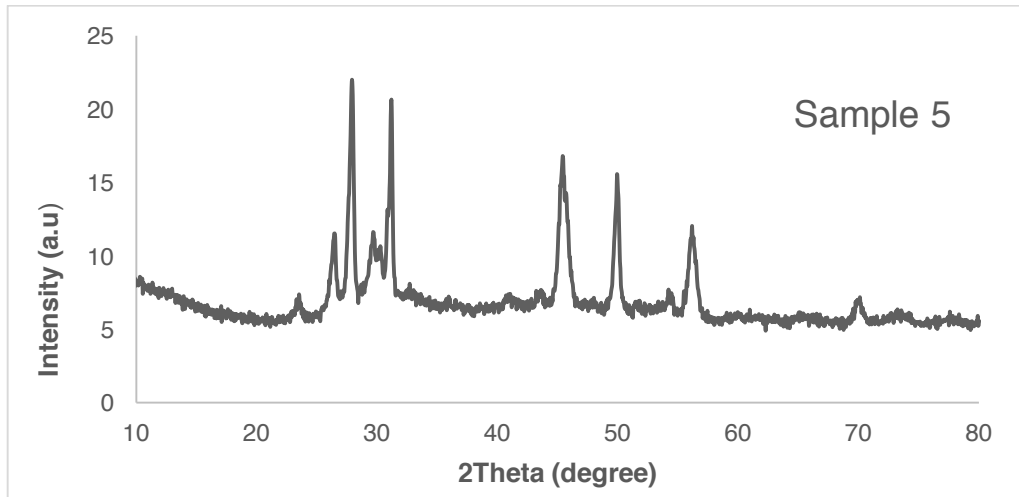
Διάγραμμα 7.5: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 2



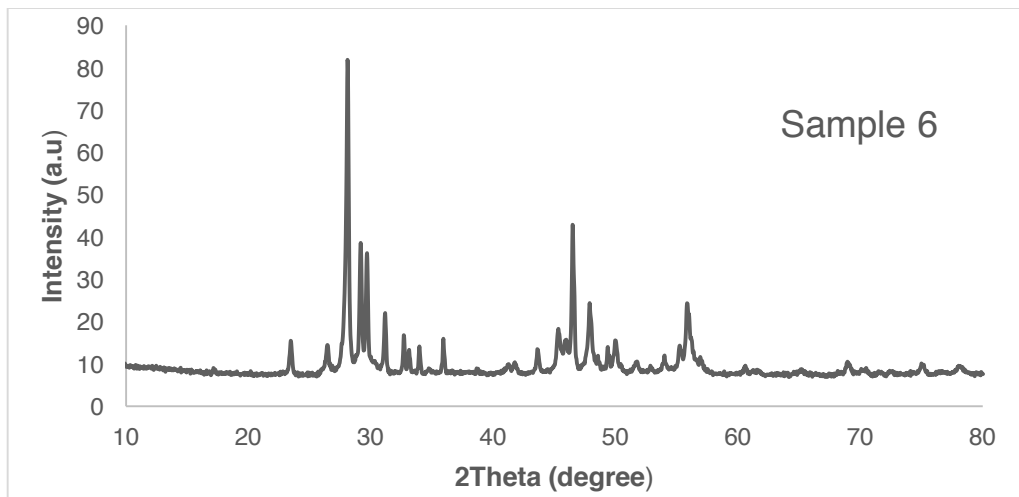
Διάγραμμα 7.6: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 3



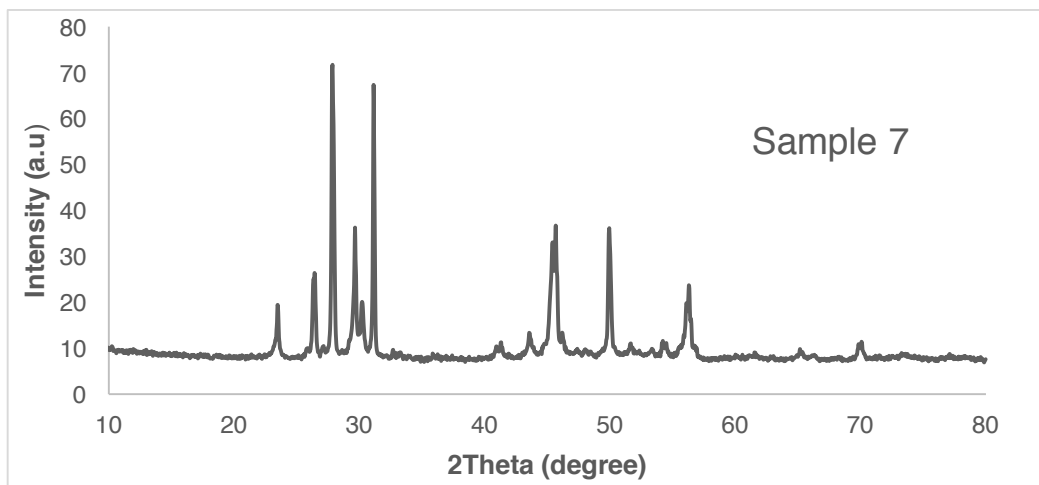
Διάγραμμα 7.7: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 4



Διάγραμμα 7.8: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 5

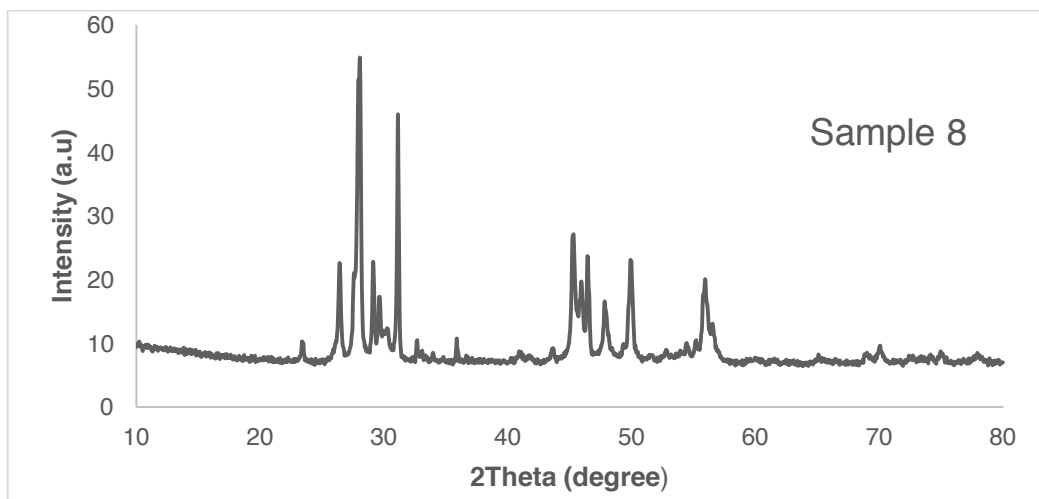


Διάγραμμα 7.9: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 6

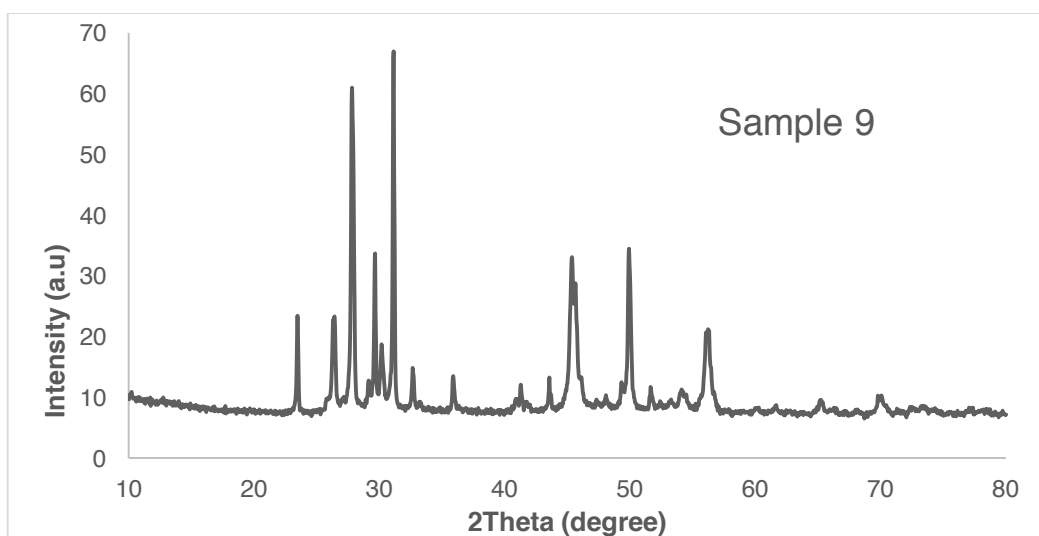


Διάγραμμα 7.10: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 7





Διάγραμμα 7.11: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 8

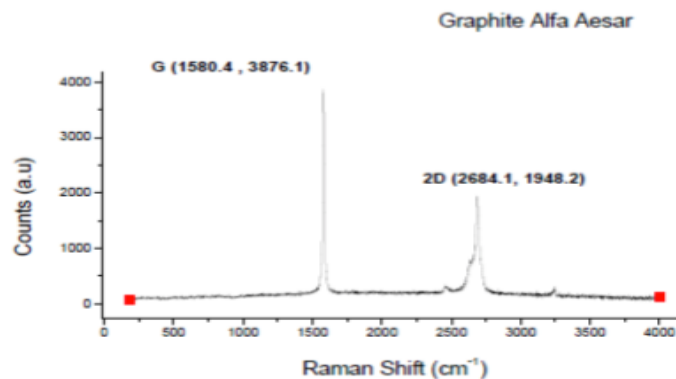


Διάγραμμα 7.12: Διάγραμμα XRD του GO/CuSe\_Sample 9

## 7.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας σκέδασης Raman

Με σκοπό τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο microRaman της εταιρείας Renishaw Ramanscope 100®, με εύρος κυματαριθμών που κυμαίνονται από 180 έως 4000  $\text{cm}^{-1}$ , με μονοχρωματική δέσμη λέιζερ He-Ne με μήκος κύματος 532 nm και ένταση λέιζερ 5%.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 7.13) παρουσιάζεται το φάσμα Raman της σκόνης γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε.



Διάγραμμα 7.13: Φάσμα Raman του γραφίτη

Παρατηρούμε ότι εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του γραφίτη G και 2D στα 1580,4 cm<sup>-1</sup> και 2684,1 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

#### Φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου

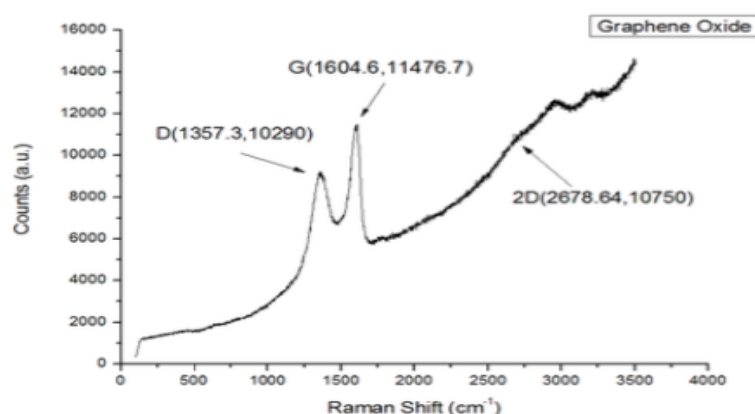
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στο φάσμα σκέδασης Raman του οξειδίου του γραφενίου εμφανίζονται οι εξής τρεις χαρακτηριστικές κορυφές:

- Η κορυφή D η οποία εμφανίζεται στα 1350-1360 cm<sup>-1</sup>. Η συγκεκριμένη κορυφή αποδεικνύει την ύπαρξη ελαττωματικών περιοχών στο γραφενικό δίκτυο εξαιτίας της παρουσίας των υδρόξυ- και επόξυ ομάδων.
- Η κορυφή G η οποία εμφανίζεται στην περιοχή των 1570-1580 cm<sup>-1</sup> και οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών C-C.
- Η κορυφή 2D η οποία εμφανίζεται στα 2500-2800 cm<sup>-1</sup> και αντιστοιχεί σε υψηλής ενέργειας διαδικασία δεύτερης τάξης.

Μέσω της φασματοσκοπίας Raman είναι δυνατόν να παρατηρηθούν οι μεταβολές της δομής του GO κατά την αναγωγή του αλλά και κατά τη διαδικασία ενσωμάτωσης στην επιφάνειά του των νανοσωματιδίων. Το φάσμα σκέδασης Raman μεταβάλλεται όταν αυξάνει ο αριθμός των στρωμάτων. Πιο αναλυτικά με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων, η κορυφή 2D εμφανίζεται σε υψηλότερες συχνότητες με ευρεία κατανομή ενώ η κορυφή G μεταβαίνει σε χαμηλότερες συχνότητες και η ένταση παρουσιάζεται αυξημένη. Επίσης, η επιτυχής ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του

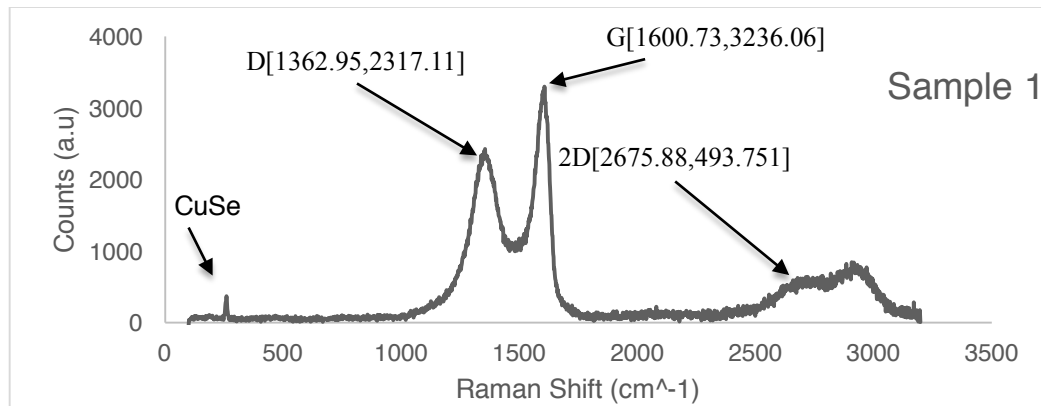
οξειδίου του γραφενίου, μπορεί να πιστοποιηθεί μέσω αυτής της ανάλυσης με την μεταβολή των εντάσεων και των θέσεων των κορυφών σε συνδυασμό με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα του γραφενίου. Τέλος, ο λόγος  $I_D/I_G$  που σχετίζεται με τις εντάσεις των κορυφών D και G μας παρέχει συμπεράσματα όσον αφορά το βαθμό αταξίας του γραφενίου και της ύπαρξης ελαττωματικών  $sp^3$  περιοχών σε αυτό.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 7.14) παρουσιάζεται το φάσμα σκέδασης Raman του GO, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των νανούβριδικών υλικών GO/CuSe. Παρατηρούμε την ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής D στα  $1357,3\text{ cm}^{-1}$ , η οποία είναι απόδειξη της παρουσίας ελαττωματικών  $sp^3$  περιοχών, οι οποίες προκλήθηκαν από την οξείδωση του γραφίτη στην επιφάνεια και στα άκρα του γραφενικού δικτύου. Η κορυφή G του GO παρατηρείται σε υψηλότερη συχνότητα και με χαμηλότερη ένταση από αυτήν του γραφίτη. Συμπαιρνούμε λοιπόν, ότι το GO που παράχθηκε από την οξείδωση του γραφίτη είναι ολιγοστρωματικό. Επιπρόσθετα, η κορυφή 2D εμφανίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα από αυτή του γραφίτη και με ευρεία κατανομή. Η ευρεία αυτή κατανομή είναι ακόμα ένα στοιχείο που μας επιτρέπει να συμπαιρνούμε ότι το GO είναι ολιγοστρωματικό. Ακόμα, ο λόγος  $I_D/I_G$  ο οποίος είναι ενδεικτικός τόσο της ύπαρξης ελαττωματικών  $sp^3$  περιοχών όσο και των διαταραχών στο  $sp^2$  γραφενικό δίκτυο του GO σύμφωνα με τα αποτελέσματα του φάσματος Raman είναι 0,89.

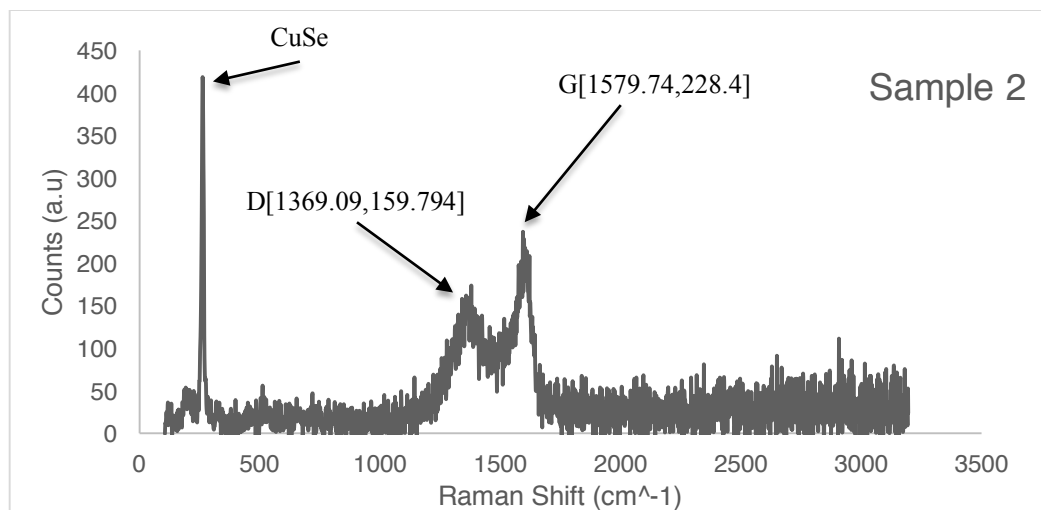


Διάγραμμα 7.14 : Φάσμα Raman του GO

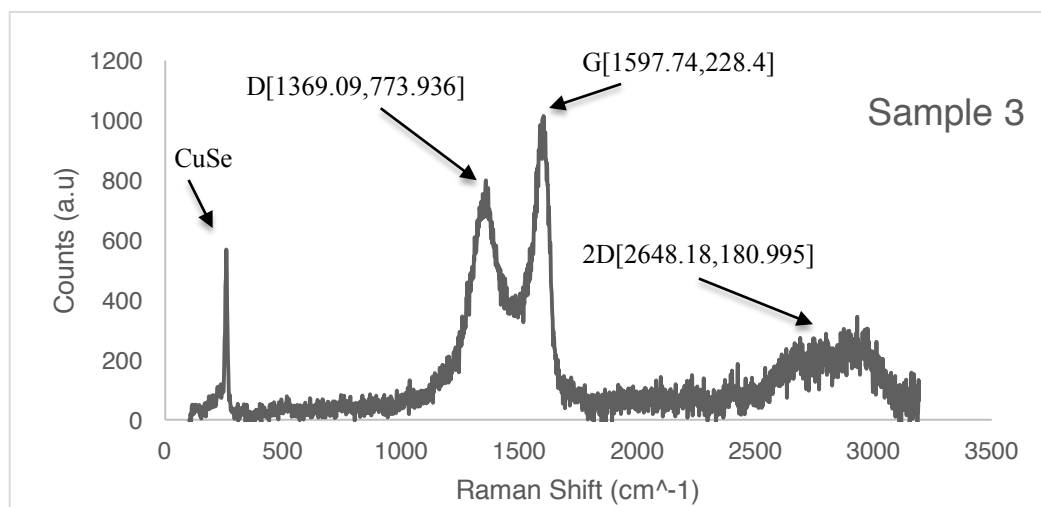
## Φάσματα Raman των νανοϋβριδικών υλικών GO/CuSe



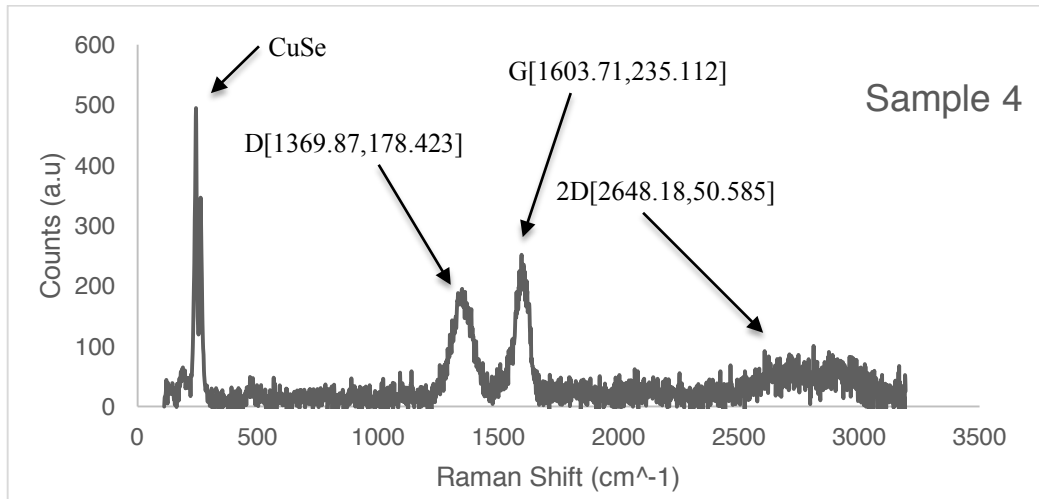
Διάγραμμα 7.15: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 1



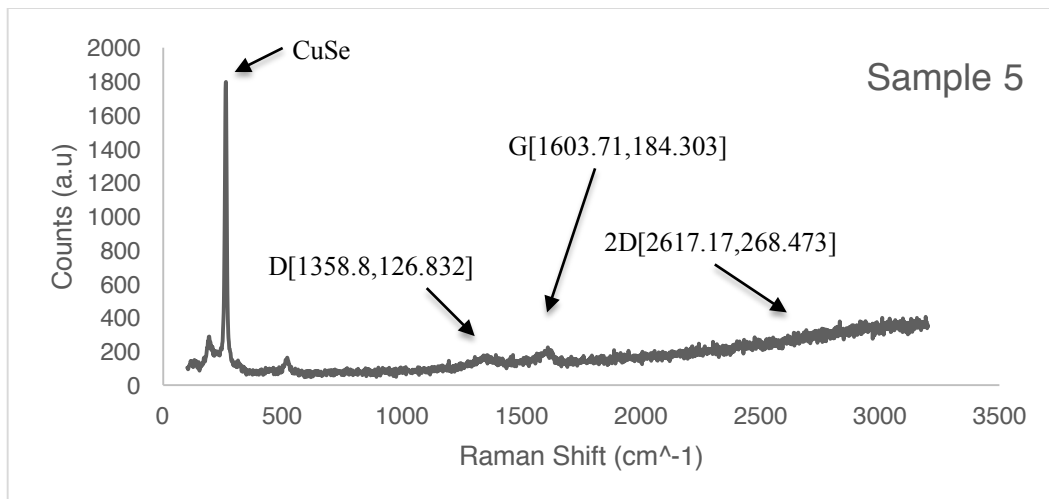
Διάγραμμα 7.16: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 2



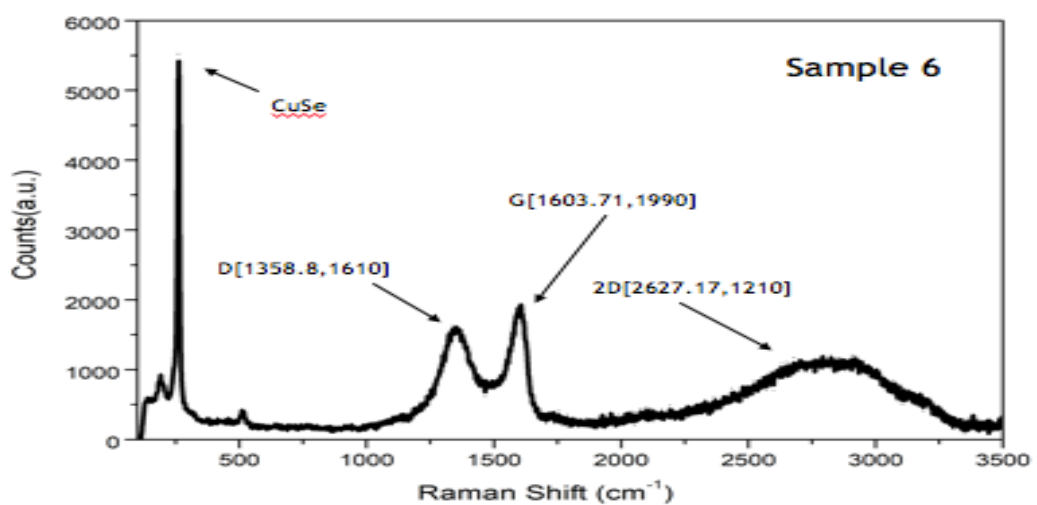
Διάγραμμα 7.17: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 3



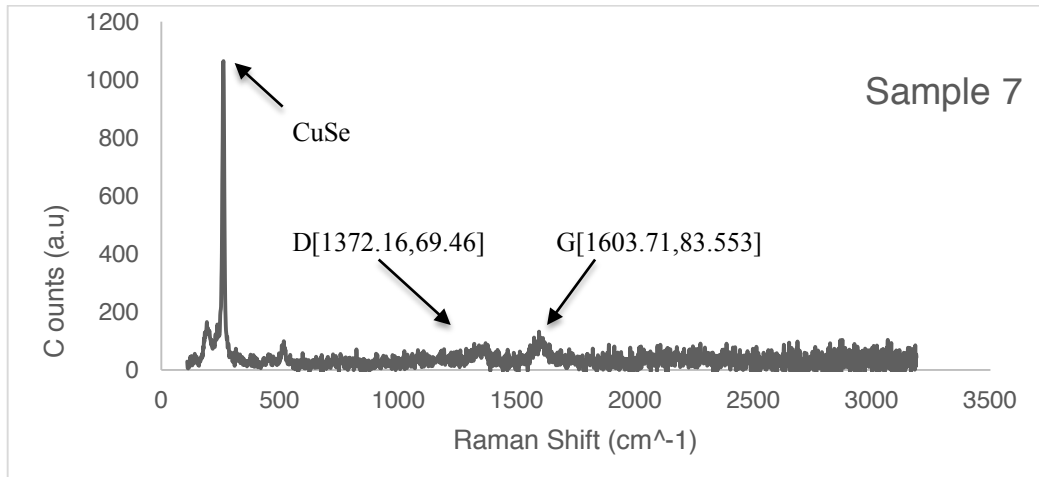
Διάγραμμα 7.18: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 4



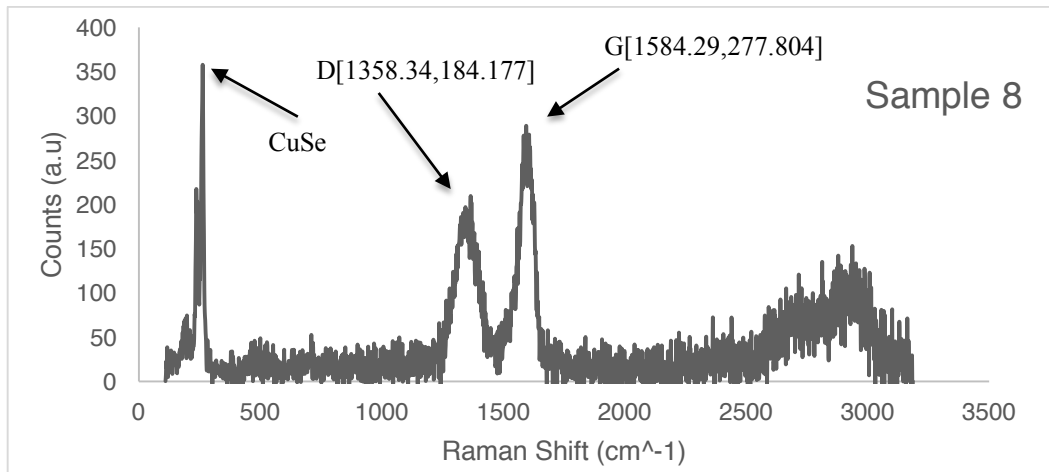
Διάγραμμα 7.19: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 5



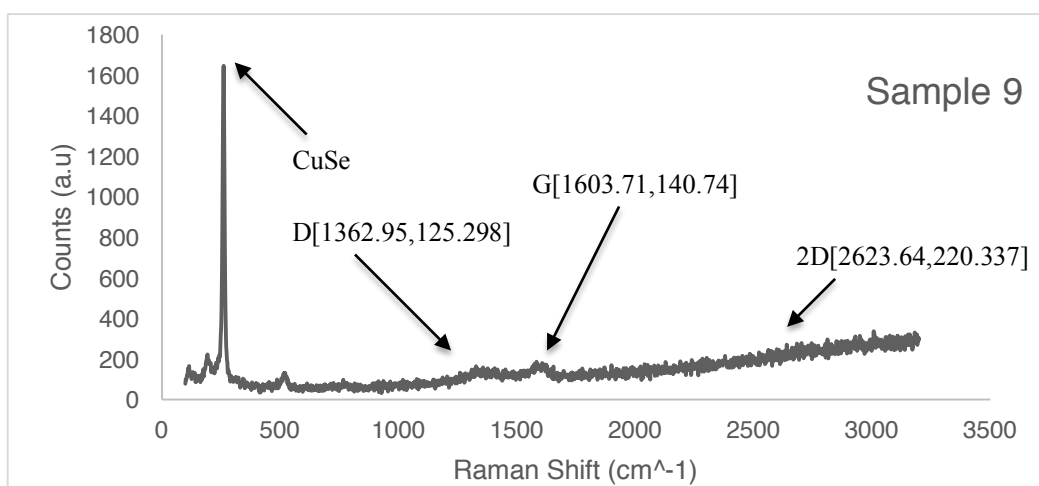
Διάγραμμα 7.20: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 6



Διάγραμμα 7.21: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 7



Διάγραμμα 7.22: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 8



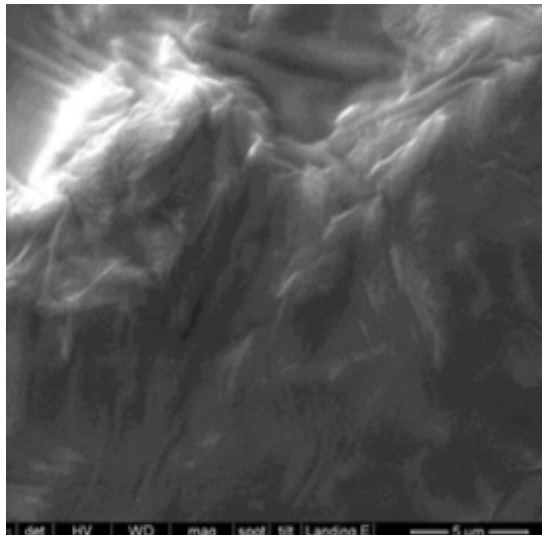
Διάγραμμα 7.23: Φάσμα Raman του GO/CuSe\_Sample 9

Τα παραπάνω φάσματα (Διάγραμματα 7.15-7.23) προέκυψαν από την ανάλυση Raman των νανοσωματιδίων GO/CuSe τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, με αυτόκλειστο ή με αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Τα διαγράμματα 7.15-7.17 είναι από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση αυτόκλειστου και τα διαγράμματα 7.18-7.23 είναι από τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Σε όλα τα παραπάνω δείγματα παρατηρούμε και με αυτήν την μέθοδο την επιτυχή ανάπτυξη των νανοσωματιδίων CuSe πάνω στην επιφάνεια του GO. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουμε από την παρουσία των τριών ευδιάκριτων χαρακτηριστικών κορυφών που αφορούν το GO, τις κορυφές D, G και 2D, αλλά της κορυφής του CuSe που εμφανίζεται στα 241-262  $\text{cm}^{-1}$ . Η μετατόπιση της κορυφής αυτής παρατηρήθηκε ότι συμβαίνει με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Επίσης, με την χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ένταση στην κορυφή. Ακόμα, η ένταση της κορυφής αυξάνεται με την αύξηση της πρόδρομης ουσίας. Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές κορυφές του GO, υπάρχει μετάβαση της D κορυφής στα δείγματα σε υψηλότερες συχνότητες σε ένα εύρος από 1 έως 15  $\text{cm}^{-1}$  και η ένταση της κορυφής συγκριτικά με την ένταση της G κορυφής είναι μικρότερη και ευρείας κατανομής. Η G κορυφή συγκριτικά με το φάσμα του GO παρατηρείται μετατοπισμένη σε χαμηλότερες συχνότητες σε ένα εύρος από 1 έως 20  $\text{cm}^{-1}$ . Παρόλα αυτά για όλα τα δείγματα η G κορυφή παραμένει σε υψηλότερες συχνότητες από αυτή του γραφίτη, με αποτέλεσμα να προκύπτει το συμπέρασμα πως όλα τα δείγματα είναι ολιγοστρωματικά. Επίσης, η κορυφή 2D παρατηρείται σε όλα τα δείγματα μετατοπισμένη σε χαμηλότερες συχνότητες από αυτήν του γραφίτη. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα 5,7 και 9 το CuSe έχει κάτσει στην επιφάνεια του GO και την έχει καλύψει. Επιπρόσθετα, ο λόγος  $I_D/I_G$  για τα παραπάνω φάσματα έχει τις τιμές 0,72, 0,70, 0,78, 0,76, 0,69, 0,9, 0,83, 0,66 και 0,89. Από τους λόγους αυτούς μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει σημαντικά το γραφενικό δίκτυο. Τέλος, σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μερική αναγωγή του GO εξαιτίας της διαλυτοθερμικής μεθόδου.

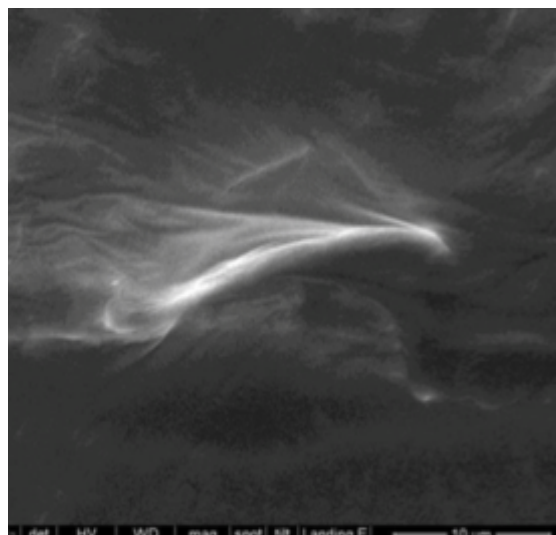
### 7.3 Απεικονίσεις Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης (FESEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη μορφολογική μελέτη μερικών δειγμάτων. Κατά την ανάλυση αυτή μελετήθηκαν τα εξής δείγματα: Sample 1, Sample 2, Sample 4, Sample 5, Sample 6 και Sample 7. Τα δείγματα αρχικά επιχρυσώθηκαν και στην συνέχεια έγινε η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έντασης πεδίου NOVA NanoSEM της εταιρείας FEI με τάση λειτουργίας 10 kV για τη μελέτη του GO και 3kV για την μελέτη των νανοϋβριδικών υλικών GO/CuSe.

#### Απεικόνιση του Οξειδίου του Γραφενίου



Εικόνα 7.1 Απεικόνιση FESEM του GO

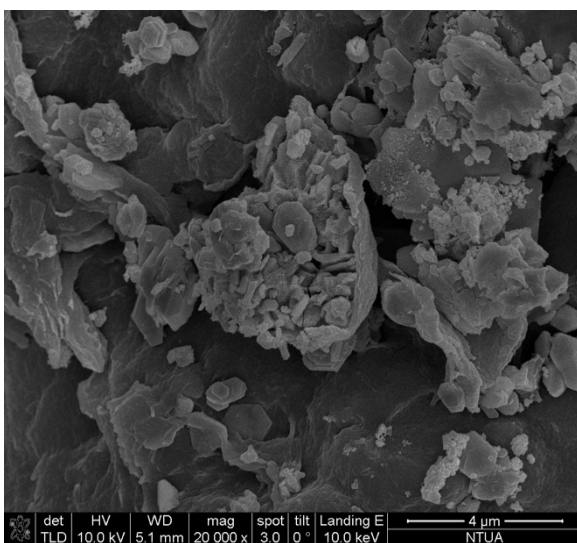


Εικόνα 7.2: Απεικόνιση FESEM του GO

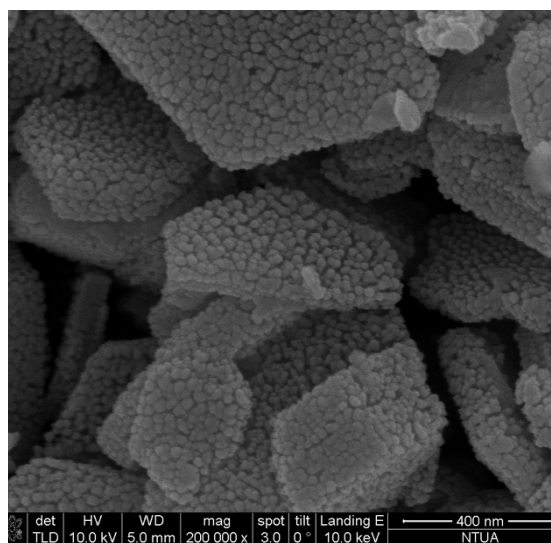
Οι εικόνες 7.1 και 7.2 είναι χαρακτηριστικές του GO που λαμβάνεται από την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το GO είναι ολιγοστρωματικό κάτι το οποίο ταυτοποιείται και από αυτή την μέθοδο. Το GO είναι σαν ένα φύλλο με μεγάλο πάχος και λεία επιφάνεια.



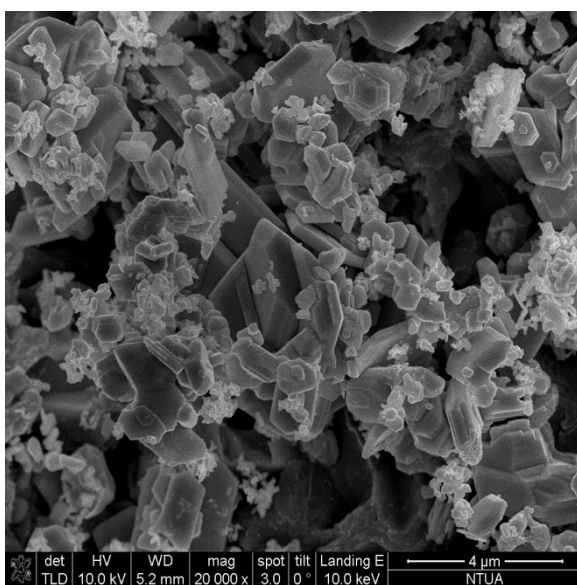
## Απεικονίσεις των νανοϋβριδικών υλικών GO/CuSe



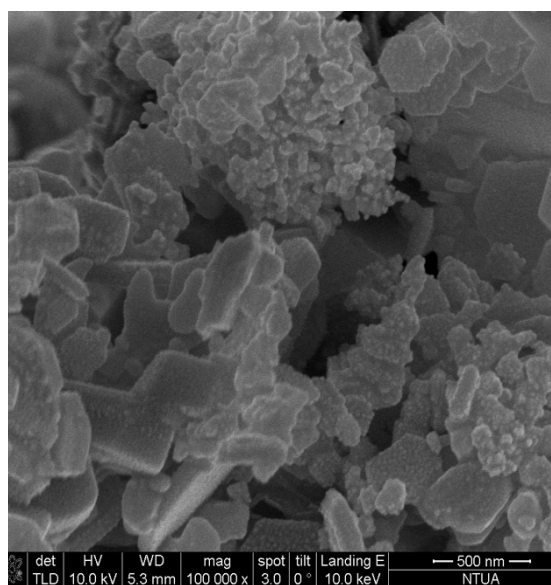
Εικόνα 7.3: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample 1, μεγέθυνση 20000x



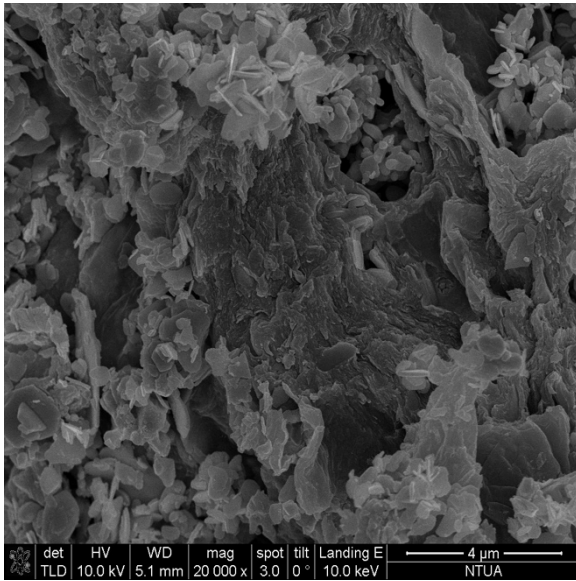
Εικόνα 7.4: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample 1, μεγέθυνση 200000x



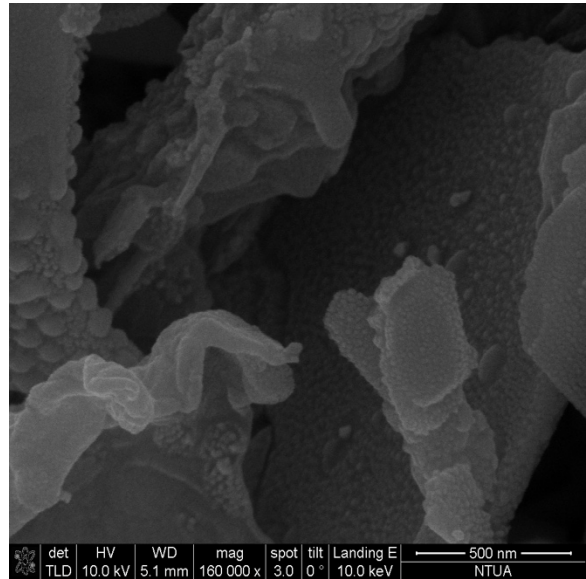
Εικόνα 7.5: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample 2, μεγέθυνση 20000x



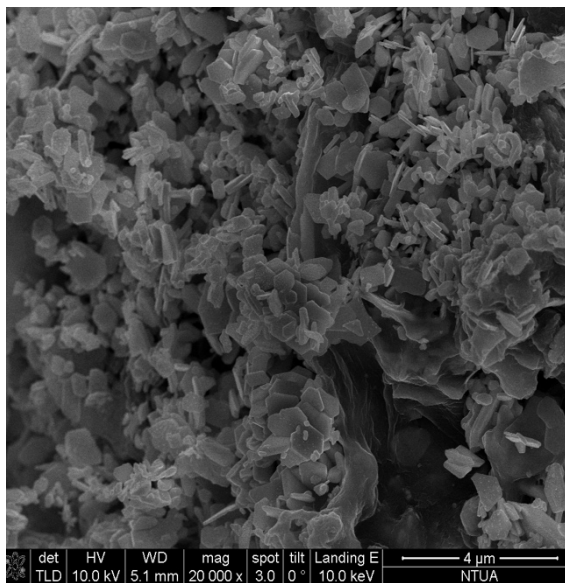
Εικόνα 7.6: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample 2, μεγέθυνση 100000x



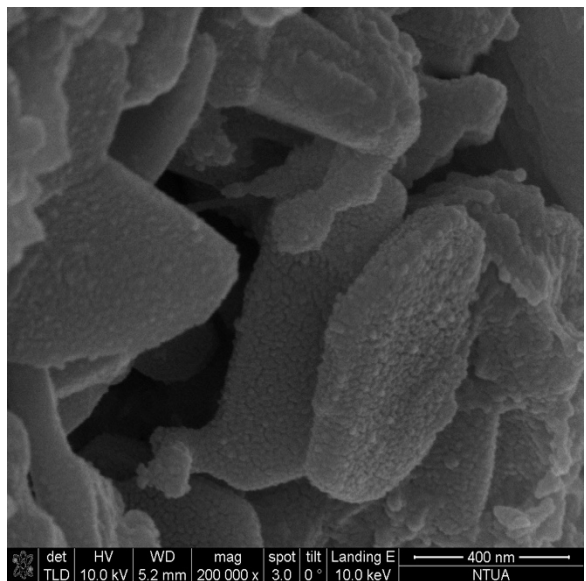
Εικόνα 7.7: Απεικόνιση FESEM του  
GO/CuSe\_Sample 4, μεγέθυνση 20000x



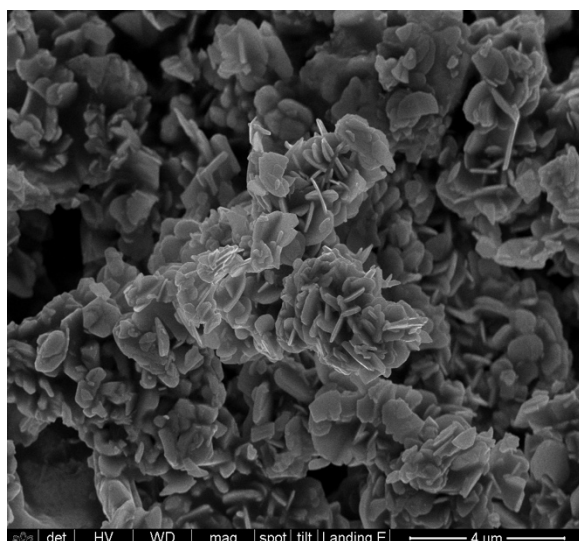
Εικόνα 7.8: Απεικόνιση FESEM του  
GO/CuSe\_Sample 4, μεγέθυνση 160000x



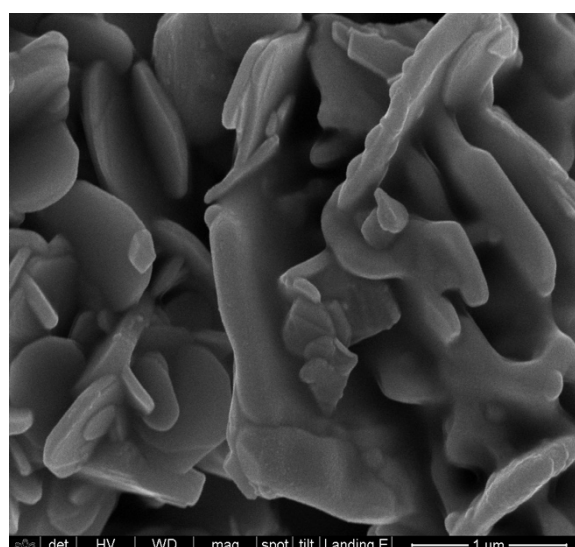
Εικόνα 7.9: Απεικόνιση FESEM του  
GO/CuSe\_Sample 5, μεγέθυνση 20000x



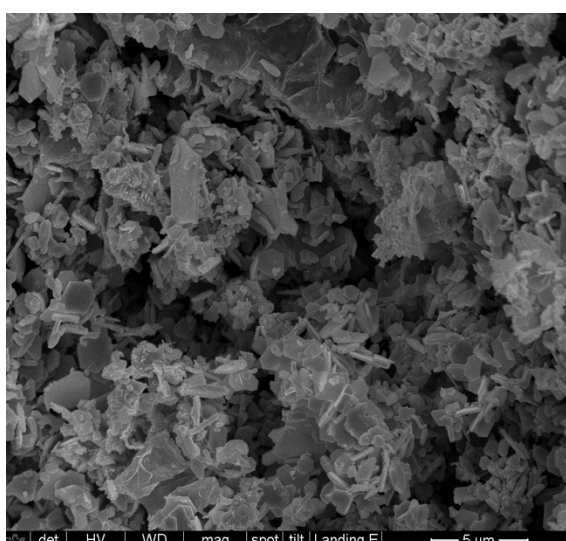
Εικόνα 7.10: Απεικόνιση FESEM του  
GO/CuSe\_Sample 5, μεγέθυνση 200000x



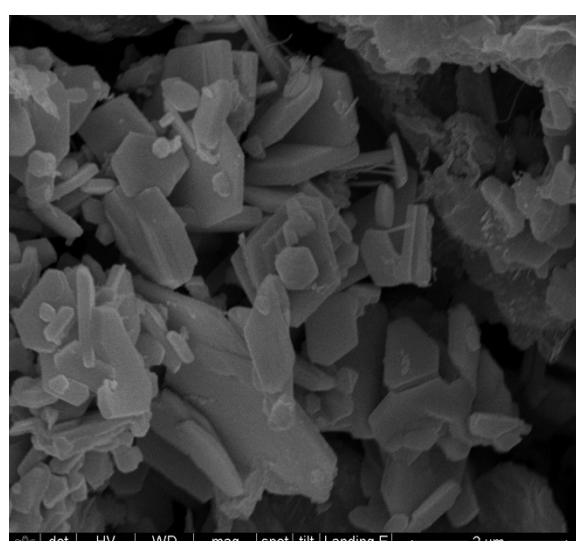
Εικόνα 7.11: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample 6, μεγέθυνση 20000x



Εικόνα 7.12: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample6, μεγέθυνση 80000x



Εικόνα 7.13: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample7, μεγέθυνση 10000x



Εικόνα 7.14: Απεικόνιση FESEM του GO/CuSe\_Sample7, μεγέθυνση 40000x

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάστηκαν οι απεικονίσεις FESEM ορισμένων δειγμάτων σε διαφορετικές μεγεθύνσεις για τα νανοϋβριδικά υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν είτε με τη χρήση αυτόκλειστου είτε με την χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Στις εικόνες αυτές πιστοποιείται σε ορισμένα δείγματα ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων CuSe πάνω στα νανοφύλλα του GO. Στα δείγματα

1 και 2 που παρασκευάστηκαν με τη χρήση αυτόκλειστου δοχείου παρατηρούμε μεγαλύτερη ανάπτυξη νανοσωματιδίων. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη χρονική διάρκεια παρασκευής με την χρήση αυτόκλειστου. Η μεγαλύτερη χρονική διάρκεια έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων ελαττωματικών θέσεων πάνω στην επιφάνεια του GO, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν ως θέσεις έναρξης ανάπτυξης των νανοσωματιδίων.

Σημαντικό ρόλο φαίνεται να έχει η ποσότητα της πρόδρομης ουσίας CuSe τόσο στον αριθμό των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων όσο και στην μορφολογία τους. Όπως προκύπτει από τα δείγματα 1 και 2 παρατηρείται ότι με την αύξηση της πρόδρομης ουσίας είναι εμφανής ο πυκνότερος σχηματισμός νανοσωματιδίων πάνω στην γραφενική επιφάνεια του GO.

Επιπρόσθετα, είναι δυνατόν να παρατηρήσουμε ότι με την χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων η θερμοκρασία των 150 °C φαίνεται να είναι πιο κατάλληλη για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων στην συγκεκριμένη μελέτη.

#### **7.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR)**

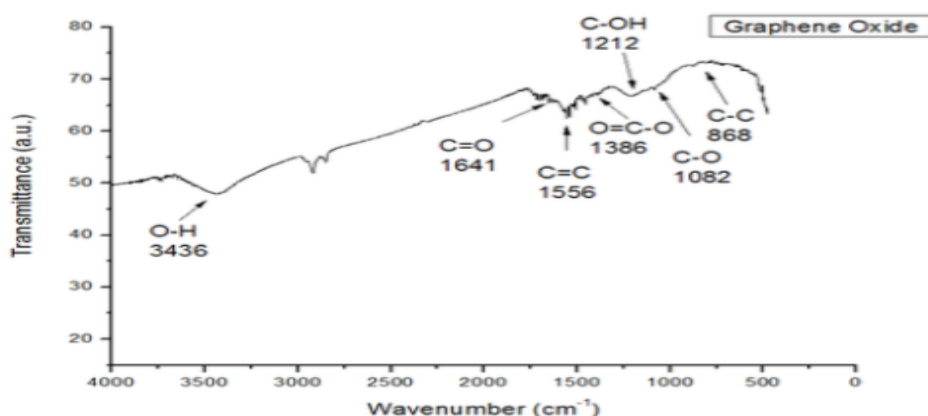
Η ανάλυση FTIR πραγματοποιήθηκε με την χρήση του φασματόμετρου FTIR JASCO 4200, με δισκία KBr, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη βοήθεια πρέσας. Στόχος της συγκεκριμένης ανάλυσης είναι η διερεύνηση των λειτουργικών ομάδων που αποτελούν τη δομή των νανοϋβριδικών υλικών που συντέθηκαν. Η περιοχή σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν μεταξύ 350 και 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

##### **Φάσμα FTIR του Οξειδίου του Γραφενίου**

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 7.24) παρουσιάζεται το φάσμα FTIR οξειδίου του γραφενίου. Από το διάγραμμα αυτό είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί η επιτυχής οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου διότι εμφανίζονται κορυφές διαπερατότητας οι οποίες αποδίδονται σε διαφορετικές λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο. Όπως σημειώνεται και στο διάγραμμα παρατηρούνται οι εξής κορυφές:

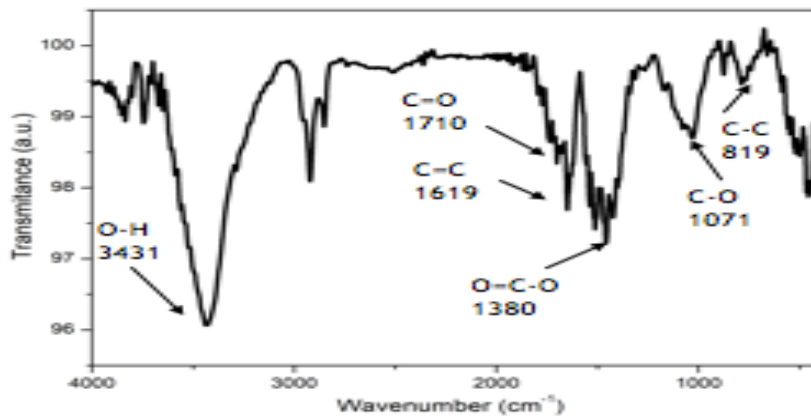
- Η ευρεία κορυφή στα 3436  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H των υδροξυλομάδων καθώς και των προσροφημένων μορίων νερού που περιέχονται στα γραφιτικά φύλλα του GO.

- Η κορυφή στα  $1641\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O των καρβοξύλ- ή των καρβονύλ- ομάδων.
- Η κορυφή στα  $1556\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση τάσης των αρωματικών δεσμών C=C του  $sp^2$  ανθρακικού δικτύου. Λόγω των δεσμών αυτών συμπαιρένεται ότι υπάρχει η κύρια δομή των γραφιτικών φύλλων παρόλο που οξειδώθηκε ο γραφίτης.
- Η κορυφή στα  $1386\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη συμμετρική απορρόφηση κάμψης του συμπλόκου O=C-O των καρβοξυλίων.
- Η κορυφή απορρόφησης στα  $1212\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-OH των καρβοξύλ- ομάδων.
- Η κορυφή απορρόφησης στα  $1082\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των C-O των επόξυ- και αλκόξυ- ομάδων.
- Η ασθενής κορυφή στα  $868\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε σκελετικές δονήσεις των δεσμών C-C.

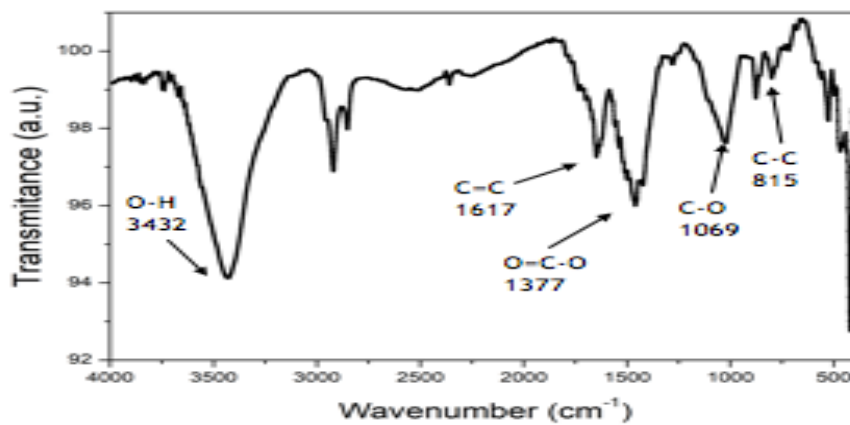


Διάγραμμα 7.24: FTIR φάσμα του GO

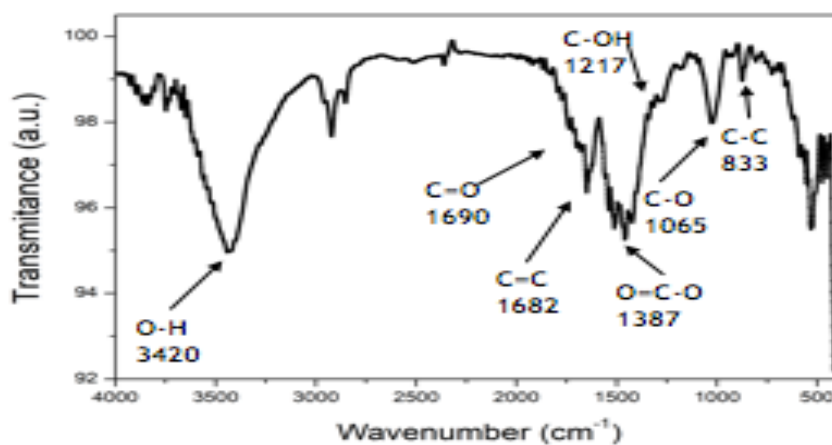
## Φάσματα FTIR των νανοϋβριδικών GO/CuSe



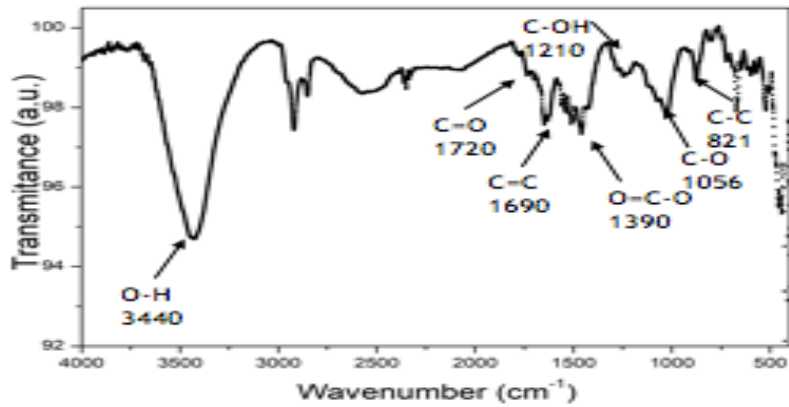
Διάγραμμα 7.25: FTIR φάσμα του Sample 1



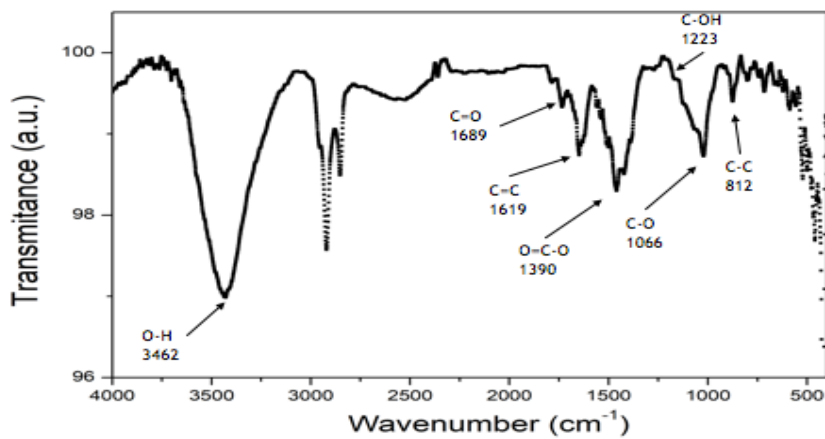
Διάγραμμα 7.26: FTIR φάσμα του Sample 2



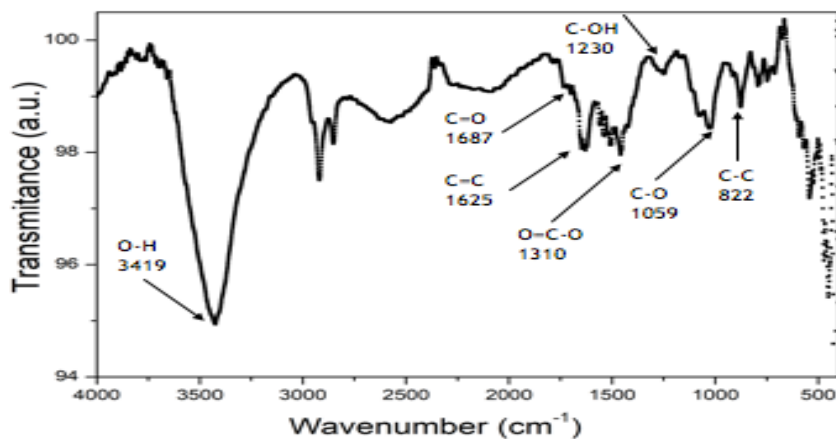
Διάγραμμα 7.27: FTIR φάσμα του Sample 3



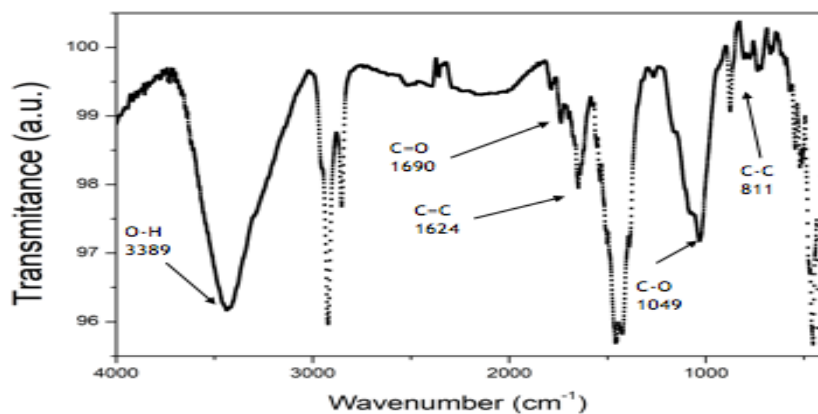
Διάγραμμα 7.28: FTIR φάσμα του Sample 4



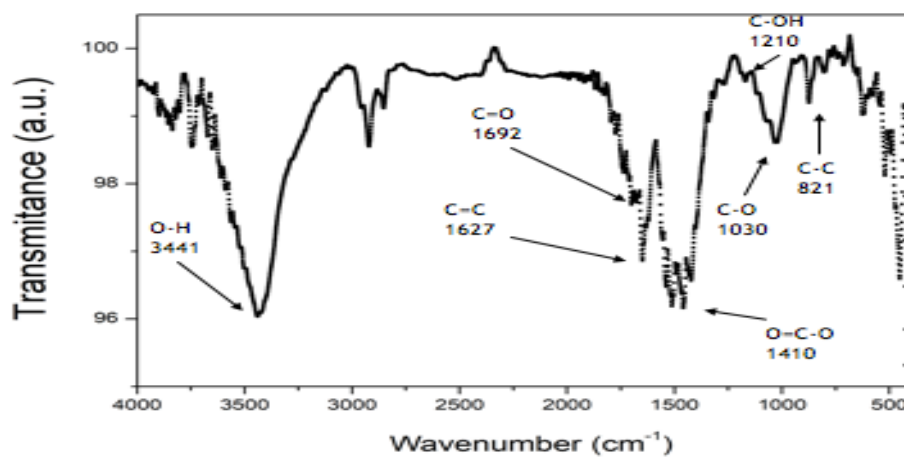
Διάγραμμα 7.29: FTIR φάσμα του Sample 5



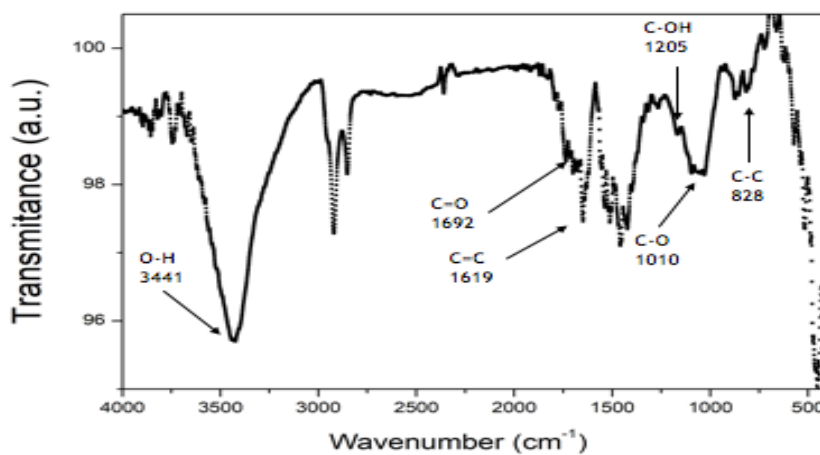
Διάγραμμα 7.30: FTIR φάσμα του Sample 6



Διάγραμμα 7.31: FTIR φάσμα του Sample 7



Διάγραμμα 7.32: FTIR φάσμα του Sample 8



Διάγραμμα 7.33: FTIR φάσμα του Sample 9



Τα παραπάνω διαγράμματα (7.25-7.33) αποτελούν τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν κατά την ανάλυση για τα νανοϋβριδικά υλικά GO/CuSe. Τα διαγράμματα 7.25-7.27 είναι τα φάσματα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την χρήση αυτόκλειστου δοχείου ενώ τα διαγράμματα 7.28-7.33 είναι τα φάσματα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Η γενικότερη εικόνα αυτών των φασμάτων μοιάζει με αυτή του GO. Η μόνη διαφορά που παρατηρήθηκε είναι μια έντονη κορυφή μετά την περιοχή των  $500\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στη δόνηση μεταξύ του δεσμού CuSe. Η παρουσία της νεας αυτής κορυφής πιστοποιεί για ακόμη μια φορά τον επιτυχημένο σχηματισμό των νανοσωματιδίων CuSe πάνω στην επιφάνεια των νανοφύλλων GO. Στα φάσματα FTIR παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφή που αντιστοιχεί στις δονήσεις του δεσμού CuSe επηρεάζεται από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διαδικασία της σύνθεσης. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση αυτόκλειστου δοχείου παρατηρούμε ότι η κορυφή αυτή είναι πιο έντονη σε σύγκριση με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Επίσης, μεγαλύτερη ένταση παρουσιάζει η κορυφή όταν η ποσότητα της πρόδρομης ουσίας είναι μεγαλύτερη.

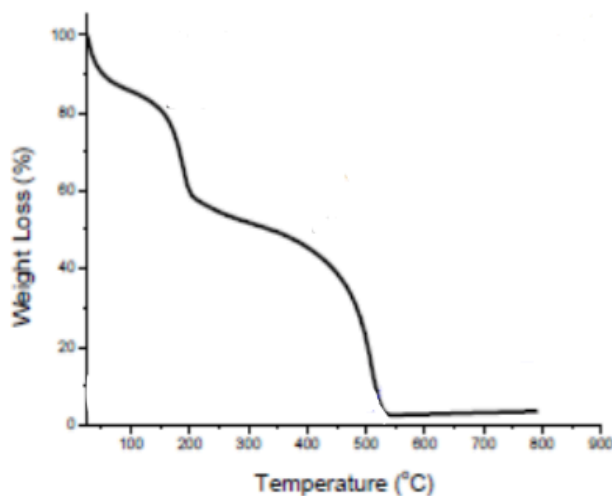
Όσο αναφορά τις υπόλοιπες κορυφές που αφορούν την φάση του οξειδίου του γραφενίου παρατηρείται ότι εμφανίζονται σε διαφορετικές τιμές. Αυτό σχετίζεται με τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων CuSe πάνω στην επιφάνεια του GO. Παρατηρήθηκε πως κατά τη διαδικασία της σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών επηρεάζονται κυρίως οι απλοί ασθενείς δεσμοί που είτε σπάζουν είτε μετατρέπονται μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε διπλούς δεσμούς. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η αποκατάσταση του γραφενικού πλέγματος καθώς οι δεσμοί C=C παρουσιάζονται ενισχυμένοι.

## 7.5 Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA)

Με σκοπό τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας του GO και των νανούβριδικών υλικών που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις σε θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Ο ρυθμός θέρμανσης επιλέχθηκε χαμηλός ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) με σκοπό την αποφυγή της ταχείας διεύρυνσης των φύλλων του GO, η οποία ακολουθεί παρόμοιο μηχανισμό με αυτόν της θερμικής αναγωγής του. Το εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής που μελετήθηκε ήταν από 0 έως  $800^{\circ}\text{C}$  και η ροή αέρα  $50\text{ mL}/\text{min}$ .

Στην συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των θερμοβαρυμετρικών αναλύσεων για το GO και τα δείγματα 3, 8 και 9.

### Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης του GO

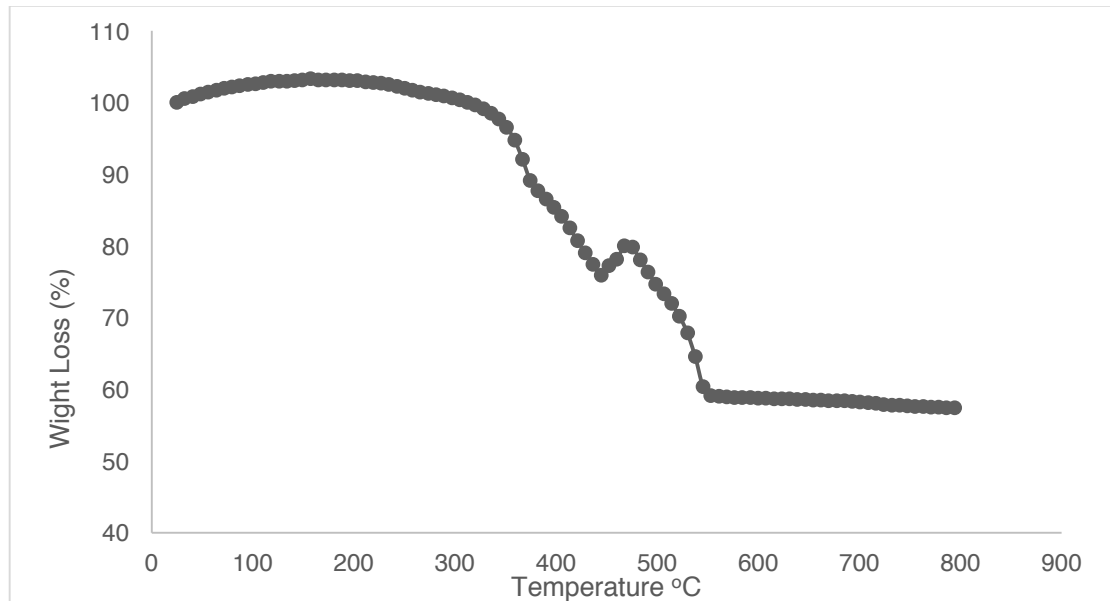


Διάγραμμα 7.34: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) του GO

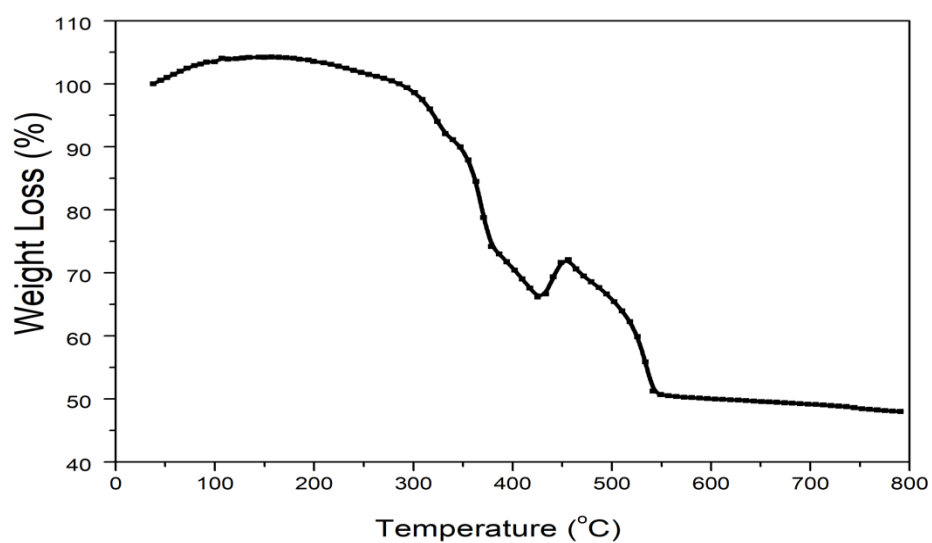
Αρχικά, με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο δείγμα του GO όπως παρατηρούμε και στο παραπάνω διάγραμμα έως τους  $150^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται μια απώλεια μάζας της τάξης του 20%. Η απώλεια μάζας αυτή μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων διαλύτη καθώς και σε μόρια νερού που περιέχονται στο GO. Στην συνέχεια με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους  $400^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται μια ακόμη απώλεια μάζας της τάξης του 30%. Η απώλεια αυτή συμβαίνει λόγω της διάσπασης

των χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, οι οποίες περιέχονται στην επιφάνεια και στα άκρα του GO. Τέλος, μέχρι τους 540 °C έχει πραγματοποιηθεί η πλήρης θερμικής αποδόμηση της γραφενικής δομής του οξειδίου του γραφενίου, λόγω της οξείδωσης. Στο σημείο αυτό παρατηρείται και η ολική απώλεια μάζας του GO.

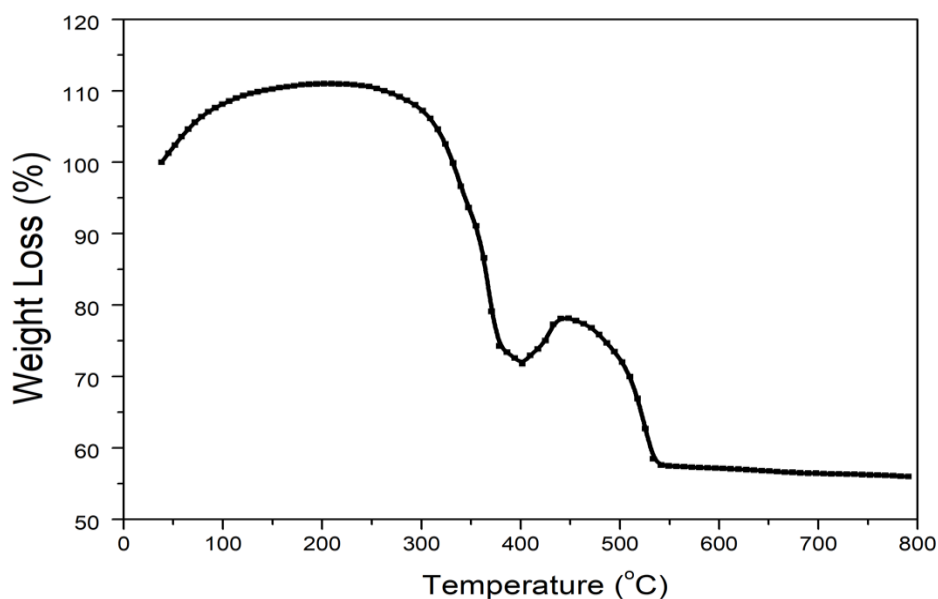
### Αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης των νανοϋβριδικών GO/CuSe



Διάγραμμα 7.35: Αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης(TGA) του Sample 3



Διάγραμμα 7.36: Αποτελέσματα θερμοβαρυσμικής ανάλυσης (TGA) του Sample 3



Διάγραμμα 7.37: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) του Sample 9

Τα παραπάνω διαγράμματα αποτελούν αποτέλεσμα της μελέτης της θερμικής σταθερότητας των νανοϋβριδικών υλικών GO/CuSe.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης TG ανάλυσης για το Sample 3 το οποίο παρασκευάστηκε με την χρήση αυτόκλειστου δοχείου παρατηρείται μια σταδιακή απώλεια μάζας της τάξης του 15% μέχρι τους 374 °C. Η απώλεια αυτή συνδέεται με την απομάκρυνση των μορίων νερού που περιέχονται στο GO και την εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων του διαλύτη. Στην συνέχεια ακολουθεί μια απότομη απώλεια μάζας της τάξης του 33% μέχρι τους 549 °C. Κατά την απώλεια μάζας αυτή πραγματοποιείται η ταυτόχρονη απδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής. Στην διάρκεια αυτής της απώλειας μάζας παρατηρείται στο διαγράμμα μια φαινομενική αύξηση της μάζας από τους 436 έως τους 451 °C. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην πιθανή δημιουργία οξειδίου του χαλκού ο οποίος βέβαια στην συνέχεια διασπάται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από τους 549 °C και έπειτα, δεν υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή μάζας, επομένως το ποσοστό το οποίο αποδίδεται στα νανοσωματίδια CuSe αντιστοιχεί σε 52%.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης TG ανάλυσης για το Sample 8 το οποίο παρασκευάστηκε με την χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων παρατηρείται μια σταδιακή απώλεια μάζας της τάξης του 11% μέχρι τους 350 °C. Η απώλεια αυτή

συνδέεται με την απομάκρυνση των μορίων νερού που περιέχονται στο GO και την εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων του διαλύτη. Στην συνέχεια ακολουθεί μια απότομη απώλεια μάζας της τάξης του 40% μέχρι τους 549 °C. Κατά την απώλεια μάζας αυτή πραγματοποιείται η ταυτόχρονη απδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής. Στην διάρκεια αυτής της απώλειας μάζας παρατηρείται στο διαγράμμα μια φαινομενική αύξηση της μάζας από τους 436 έως τους 451 °C. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην πιθανή δημιουργία οξειδίου του χαλκού ο οποίος βέβαια στην συνέχεια διασπάται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από τους 549 °C και έπειτα, δεν υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή μάζας, επομένως το ποσοστό το οποίο αποδίδεται στα νανοσωματίδια CuSe αντιστοιχεί σε 49%.

Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης TG ανάλυσης για το Sample 9 το οποίο παρασκευάστηκε με την χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων παρατηρείται μια σταδιακή απώλεια μάζας της τάξης του 9% μέχρι τους 340 °C. Η απώλεια αυτή συνδέεται με την απομάκρυνση των μορίων νερού που περιέχονται στο GO και την εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων του διαλύτη. Στην συνέχεια ακολουθεί μια απότομη απώλεια μάζας της τάξης του 45% μέχρι τους 549 °C. Κατά την απώλεια μάζας αυτή πραγματοποιείται η ταυτόχρονη απδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής. Στην διάρκεια αυτής της απώλειας μάζας παρατηρείται στο διαγράμμα μια φαινομενική αύξηση της μάζας από τους 436 έως τους 451 °C. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην πιθανή δημιουργία οξειδίου του χαλκού ο οποίος βέβαια στην συνέχεια διασπάται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από τους 549 °C και έπειτα, δεν υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή μάζας, επομένως το ποσοστό το οποίο αποδίδεται στα νανοσωματίδια CuSe αντιστοιχεί σε 46%.

## Κεφάλαιο 8

### Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη με στόχο τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των νανοϋβριδικών υλικών αποτελούμενων από οξείδιο του γραφενίου (GO) και νανοσωματιδίων χαλκού και σεληνίου (CuSe). Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε με διαλυτοθερμική μέθοδο με χρήση είτε αυτόκλειστου είτε αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της πρόδρομης ουσίας χαλκού και σεληνίου στη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού. Στις παραπάνω ενότητες, παρουσιάστηκαν αναλυτικά οι πειραματικές μεθοδολογίες και διατάξεις καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν 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 την ανάλυση Raman.
- Η δομή του παραγόμενου GO έρχεται σε συμφωνία με τα προτεινόμενα μοντέλα, αφού όπως εξακρυβώθηκε και από τα φάσματα IR και Raman, χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη  $sp^2$  δικτύου άνθρακα, πάνω στο οποίο είναι συνδεδεμένες οι χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, (επόξυ-, υδρόξυλ- και καρβοξυλ-ομάδες) και  $sp^3$  ελαττωματικών περιοχών που προκαλούνται από την οξείδωση.
- Μέσω της XRD ανάλυσης, αποδείχτηκε πως η απόσταση των επιπέδων του GO είναι αρκετά μεγάλη, με αποτέλεσμα η στοιβάξη του GO είναι αρκετά αραιή και χαλαρή, εξαιτίας των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και των ελαττωματικών περιοχών.

## Σχετικά με τα νανοϋβριδικά υλικά GO/Cu-Se

- Η επιτυχής ενσωμάτωση των νανოსωματιδίων πάνω στα νανόφυλλα GO πιστοποιήθηκε για όλα τα δείγματα από όλες τις μεθόδους ανάλυσης με την χρήση είτε αυτόκλειστου δοχείου είτε αντιδραστήρα μικροκυμάτων.
- Μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου με τη χρήση αυτόκλειστου ανοξείδωτου χάλυβα, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν εμφανίζουν πυκνή παρουσία σφαιρικών και ομοιόμορφων σχηματιζόμενων σωματιδίων CuSe και όχι πολλές κενές περιοχές επί των νανόφυλλων του GO. Παρατηρήθηκε η ανάπτυξη συσσωματώματων, το μέγεθος των οποίων είναι σχετικά μεγάλο. Η μεγάλη χρονική διάρκεια της αντίδρασης (12h) δίνει τη δυνατότητα στα συσσωματώματα των σωματιδίων να αναπτυχθούν σε μεγάλο βαθμό.
- Η μεγάλη χρονική διάρκεια της αντίδρασης με χρήση αυτόκλειστου έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αναγωγή του GO, η οποία επιφέρει περισσότερες ελαττωματικές θέσεις πάνω στην επιφάνεια του, οι οποίες λειτουργούν ως θέσεις εκκίνησης της πυρηνοποίησης των νανოსωματιδίων. Σε αυτό οφείλεται η πυκνή ανάπτυξη νανοςωματιδίων CuSe στα δείγματα.
- Η μικρή χρονική διάρκεια της αντίδρασης με χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων (2h), δεν επιτρέπει την περαιτέρω αναγωγή του GO με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται αύξηση των θέσεων πυρηνοποίησης των νανοςωματιδίων. Έτσι σύμφωνα με τις απεικονίσεις από την ανάλυση FESEM, τα νανοϋβριδικά υλικά, GO/Cu-Se που παρασκευάζονται με τη χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων, χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό σχηματιζόμενων νανοςωματιδίων και μεγάλο ποσοστό κενών επιφανειών.
- Η αύξηση της ποσότητας της πρόδρομης ουσίας Cu και Se έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των σχηματιζόμενων νανοςωματιδίων της ένωσης χαλκού και σεληνίου τα οποία επικαλύπτουν τα νανοςωματίδια του GO.
- Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία σύνθεσης νανοϋβριδικών GO/CuSe. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία των 200°C λειτουργεί καλύτερα από τη θερμοκρασία των 150 °C στην συγκεκριμένη μελέτη, καθώς παρατηρείται ο σχηματισμός πιο ομοιόμορφων σχηματιζόμενων σωματιδίων Cu και Se.

- Όσον αναφορά την θερμική σταθερότητα των δειγμάτων, με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία εκκίνησης απώλειας μαζών πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτήν του GO.



## Βιβλιογραφία

1. "Biological Abundance of Elements". The Internet Encyclopedia of Science. Retrieved 2008-10-09.
2. [https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes\\_of\\_carbon](https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon)
3. M.H. Nazaré, A.J. Neves (eds.), Properties, Growth and Applications of Diamond, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, London, 2001.
4. Grochala, Wojciech (2014-04-01). "Diamond: Electronic Ground State of Carbon at Temperatures Approaching 0 K". *Angewandte Chemie International Edition*. 53 (14): 3680–3683
5. P. Delhaés, Graphite and Precursors, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 2001.
6. T.W. Ebbesen, Carbon Nanotubes: Preparation and Properties, Chemical Rubber, Boca Raton, 1997
7. "Graphene: synthesis and applications", Phaedon Avouris, Christos Dimitrakopoulos
8. "Introduction to Graphene Electronics-A New Era of Digital Transistors and Devices, K.C Yung, W.M. Wu, M.P Pierpoint and F.V Kusmartsev
9. <https://el.wikipedia.org/wiki/Γραφένιο>
10. Γραφένιο: Ατομική Δομή και καταστάσεις ηλεκτρονίων, Ραπτάκης.Γ.Αντώνης
11. V. Singh, D. Joung, L. Zhai et al., Graphene based material: Past, present and future, *Progress in Material Science*, 56, 2011, 1178-1271.
12. Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Geng, D., et al., Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery. *Chemical Communications* 2011, 47, (33), 9438-9440
13. 21. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.*, 6, 2007, 183-191.
14. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications, Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, Rodney S. Ruoff
15. Francesco Bonaccorso, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Luigi Colombo, and Andrea C. Ferrari. Production and processing of graphene and 2d crystals
16. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide *Chem. Soc. Rev.* 39, (2010), 228-240
17. Production methods of graphene and resulting materials properties, Urszula Kosidlo, Marta Arias Ruiz de Larramendi, Friedemann Tonner, Hye Jin Park, Carsten Glanz, Viera Skakalova, Siegmur Roth, Ivica Kolaric
18. Hummers, W. S. & Offeman, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1958, 1339
19. Staudenmaier L., *Chem. Ges.* 31, (1898), 1481
20. Ying Li, Jia Chu, Jingyao Qi, Xin Li, *Applied Surface Science* 257, (2011), 6059–6062
21. S.H Kang, T.H Fang, Z.H Hong, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, (2013), 1783–1793
22. S.H Kang, T.H Fang, Z.H Hong, C.H. Chuang, *Diamond and Related Materials* 38, (2013), 73–78

23. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45, 1558–1565.
24. Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Zhai, J., et al., Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal* 2009, 15, (25), 6116-6120.
25. McAllister, M. J., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 2007, 19, 4396-4404.
26. Schniepp, H. C., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 8535-8539.
27. T Kuila et al., *Progress in material* 57,2012, 1061-1105. 53. Sun, Z. Z.; Kohama, S.; Zhang, Z. X.; Lomeda, J. R., et al., Soluble graphene
28. through edge-selective functionalization. *Nano Research* 2010, 3, (2), 117-125. 54. Liu, Y.; Yu, D. S.; Zeng, C.; Miao, Z. C., et al., Biocompatible Graphene Oxide-
29. Oxide. *Nanoscale Research Letters* 2011, 6.
30. Wang, Y.; Li, Z.; Wang, J.; Li, J., et al., Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology* 2011, 29,(5), 205-212. 57.
31. Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H., PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, (33), 10876-10877.
32. M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides, Monographs in Electrochemistry*, Springer
33. <https://en.wikipedia.org/wiki/Selenium>
34. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)\\_chloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_chloride)
35. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials, Richard I. Walton
36. Microwave Synthesis of Microstructured and Nanostructured Metal Chalcogenides from Elemental Precursors, Kunlun Ding, Hong Lu, Yichi Zhang, Matthew L. Snedaker, Deyu Liu, Juan Antonio Macia-Agullo and Galen D. Stucky
37. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals, Celso de Mello Donega Dr., Peter Lijeroth Dr., Daniel Vanmaekelbergh Prof.
38. P. Henrique, C. Camargo, K.G. Satyanarayana\*, F. Wypych, *Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities*, *Materials Research*, Vol. 12, No. 1, 1-39, 2009.
39. X. Huang, X. Qi, F. Boeyab, H. Zhang, Graphene-based composites, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 666–686
40. S. Bai, X. Shen, Graphene-inorganic nanocomposites, *The Royal Society of Chemistry, RSC Adv.* 2, 2012, 64-98.
41. X. H. Li, J. S. Chen, X. C. Wang, J. H. Sun and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8074–8077.
42. X. B. Meng, D. S. Geng, J. A. Liu, R. Y. Li and X. L. Sun, *Nanotechnology*, 2011, 22, 165602.
43. G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh and J. Gracio, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 4796–4802.

44. H. Chang, H. Wu, Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications, Energy & Environmental Science, RSC Adv. 2013
45. P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University, New York, 1998.
46. <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>
47. Α.Ι. Μαρούλης, Κ.Π. Χατζηαντωνίου, Δ.Α. Χατζημιμίκου, “Μικροκυματική χημεία και μικροκυματική ακτινοβολία. Πόσο πράσινη είναι;” Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
48. D. Gangrade, S.D. Lad, A.L. Mehta, Overview on microwave synthesis- Important tool for green Chemistry, Int. J. Res. Pharm. Sci. 2015, 5(2); 37-42.
49. S. Ravichandran, E. Karthikeyan, Microwave synthesis- A potential tool for Green Chemistry, International Journal of ChemTech Research, Vol. 3, No. 1, 466-470, 2011.
50. C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 213
51. C.O. Kappe, D. Dallinger, S.S. Murphree, Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists—Strategies, Instruments, and Protocols, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
52. C. O. Kappe, Angew. Chem. 2004, 116, 6408; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6250.
53. M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P.D. Cozzoli, C.O. Kappe, Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11312 – 11359
54. C. O. Kappe, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1127.
55. B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, Chem. Eur. J. 2010, 16, 12182.
56. D. Dallinger, M. Irfan, A. Suljanovic, C. O. Kappe, J. Org. Chem. 2010, 75, 5278.
57. M.M. Stylianakis, G.D. Spyropoulos, E. Stratakis, E. Kymakis, Solution-processable graphene linked to 3,5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices, Carbon 50, 2012, 5554-5561.
58. Ακτίνες X-(XRD), Γ. Στεργιούλης
59. Introduction to X-Ray Powder Diffraction, Data Analysis, Scott A. Speakman, PhD
60. Φασματομετρικές μέθοδοι, Γ' έκδοση, Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου Καθηγήτρια ΕΜΠ
61. “Raman spectroscopy in the analysis of food and pharmaceutical nanomaterials”, Ying- Sing Li, Jeffrey Church
62. “Raman spectroscopy- Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse”, Gurvinder Singh Bumbrah, Rakesh Mohan Sharma
63. “FTIR- spectroscopy in microbial and material analysis” Jürgen Schmitt, Hans-Curl Flemming
64. [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric\\_analysis](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis)
65. “Information on the FESEM (Field-emission Scanning Electron Microscope), University Nijmegen, Classroom Biology

66. G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, Q. Wu, Graphene Oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation, *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 4400-4409.
67. “Solution synthesis of copper selenide nanocrystals and their electrical transport properties”, Guanjun Xiao, Jiajia Ning, Zhaoyang Liu, Bo Zou
68. “Physical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature”, S.R.Gosavi, N.G. Deshpande, Y.G Gudage, Ramphal Sharma
69. “Solution synthesis of copper selenide nanocrystals and their electrical transport properties”, Guanjun Xiao, Jiajia Ning, Zhaoyang Liu, Yongming Sui, Yingnan Wang, Qingfeng Dong, Wenjing Tian, Bingbing Liu, Guangtian Zou and Bo Zou
70. Li W, Zamani R, Ibáñez M, Cadavid D, Shavel A, et al. (2013) Metal ions to control the morphology of semiconductor nanoparticles: copper selenide nanocubes. *J Am Chem Soc.*
71. «Investigation of the Structural, Optical and Electrical Properties of Copper Selenide Thin Films», Soundarajan Thirumavalavan, Kolandavel Mani, Suresh Sagadevan