

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ



Διπλωματική Εργασία

***ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΪΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ
ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ***

Καλαμαρά-Γεροθανάση Ελευθερία

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:
Χ.-Σ. Καραγιάννη

ΑΘΗΝΑ 2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια Χάιδω Καραγιάννη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την συγκεκριμένη εργασία. Η καθοδήγηση, η υποστήριξη και η βοήθειά της αποτέλεσαν σημαντικές σταθερές για την υλοποίηση της. Θα ήθελα εξίσου, να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή Κωσταντίνο Κορδάτο, για την εξαιρετική συνεργασία, την εμπιστοσύνη και την προθυμία που έδειξε απέναντι στην εκπόνηση της εργασίας μου όλο αυτό το διάστημα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσα άτομα της πολυτεχνειακής κοινότητας συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, με την πραγματοποίηση των αναλύσεων. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την διδάκτορα Λήδα Γκιβάλου για την πολύτιμη στήριξη και βοήθεια που μου προσέφερε, καθ'όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής της εργασίας.

Τελος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους για την στήριξη, την κατανόηση και την ενθάρρυνση καθόλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου σταδιοδρομίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΜΕΡΟΣ Ι	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	8
1.1 Ο Άνθρακας	8
1.2 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα	8
1.2.1 Διαμάντι (Αδάμας)	9
1.2.2 Γραφίτης	10
1.2.3 Φουλερένια	11
1.2.4 Νανοσωλήνες άνθρακα	11
1.2.5 Άμορφος Άνθρακας	13
1.3 Γραφένιο	13
1.3.1 Ηλεκτρονιακή Δομή Γραφενίου	14
1.3.2 Ιδιότητες Γραφενίου	16
1.3.3 Μέθοδοι Παραγωγής Γραφενίου	19
1.3.4 Εφαρμογές Γραφενίου	22
1.4 Οξείδιο του Γραφενίου(GO)	23
1.4.1 Μέθοδοι Παραγωγής Οξειδίου Γραφίτη	24
1.4.2 Από το Οξείδιο του Γραφίτη στο Οξείδιο του Γραφενίου	25
1.4.3 Μέθοδοι Αναγωγής Οξειδίου Γραφενίου (rGO)	26
1.4.4 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ	29
2.1 Κβαντικές τελείες Γραφενίου (GCD)	29
2.2 Νανοϋβριδικά Υλικά	30
2.2.1 Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου και παραγώγων του με ανόργανες δομές	31
2.2.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/GO και ανόργανων δομών	33
2.2.3 Εφαρμογές Νανοϋβρικών Υλικών Γραφενίου και Παραγώγων του	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ	38

3.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο	38
3.2 Ηλιακή Κυψελίδα	39
3.2.1 Δομή Ηλιακής Κυψελίδας	39
3.2.2 Λειτουργία ηλιακής κυψελίδας - Ημιαγωγοί p-n	40
3.3 Τύποι Φωτοβολταϊκών Στοιχείων	42
3.3.1 Φωτοβολταϊκά Λεπτού Υμενίου	43
3.3.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	43
3.3.3 Ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με χρωστικές ουσίες (DSSCs).....	44
3.3.4 Ευαισθητοποιημένες με κβαντικές τελείες ηλιακές κυψελίδες (QDSSCs)	45
3.4 Εφαρμογή Γραφενίου σε Φωτοβολταϊκά	47
3.4.1 Ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο	48
3.4.2 Το γραφένιο ως αντιανακλαστικό επίστρωμα.....	48
3.4.3 Ηλιακά κελιά ανόργανων νανοσύνθετων υλικών γραφενίου	49
ΜΕΡΟΣ II	51
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	52
4.1 Παραγωγή Οξειδίου του Γραφενίου (GO)	52
4.2 Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	57
5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman	57
5.2 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	64
5.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	68
5.4 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM)	74
5.5 Αποτελέσματα Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυση (TGA).....	80
5.6 Αποτελέσματα Γραμμικής Βολταμμετρίας Σάρωσης (LSV)	84
5.7 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS).....	86
5.8 Αποτελέσματα Ηλεκτρικών Μετρήσεων με χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V με γραμμική βολταμμετρία σάρωσης (LSV).....	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	96
Ηλεκτρονικοί Σύνδεσμοι :	104

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου (GO) με ενώσεις χαλκογενιδίων, συγκεκριμένα με χαλκό (Cu) και κοβάλτιο (Co), που προστέθηκαν υπό την μορφή των αλάτων CuCl_2 και CoCl_2 αντίστοιχα, καθώς και με θειούχες ενώσεις των ίδιων μετάλλων με την πρόσθηση θειοθειϊκού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Επιπλέον, μελετήθηκε η καταλληλότητα τους και κατ' επέκταση η εφαρμογή τους ως ηλεκτρόδια καθόδου σε φωτοβολταϊκά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες.

Τόσο το γραφένιο όσο και τα παράγωγά του (GO, rGO) έχουν συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον στον τομέα των ηλιακών κυψελίδων, που αποτελούν τη βάση των φωτοβολταϊκών συστημάτων, εξαιτίας των εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων του. Οι ιδιότητες αυτές αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην υψηλή αγωγιμότητά του και στο άμεσο ενεργειακό διάκενο που διαθέτει ως ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, το οποίο αυξάνει την ικανότητα απορρόφησης φωτονίων συγκριτικά έναν κοινό ημιαγωγό. Επιπλέον, ο μονοστρωματικός χαρακτήρας του γραφενίου το καθιστά ιδανικό ως αντανάκλαστικό επίστρωμα σε ηλιακά κελιά ώστε να εμποδίζει το εισερχόμενο φως να αντανάκλαται πίσω στην ατμόσφαιρα.

Τα νανοϋβριδικά υλικά αποτελούμενα από GO και χαλκογενείς ή θειούχες μεταλλικές ενώσεις (CuS , CoS), διαθέτουν ιδιότητες που καθιστούν ιδιαίτερα σημαντική τη χρήση τους σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως σε αισθητήρες, στη φωτοκατάλυση, σε οπτοηλεκτρονικές και φωτοχημικές εφαρμογές.

Η σύνθεση του GO πραγματοποιήθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, κάνοντας χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων και εν συνεχεία, ο σχηματισμός των μεταλλικών και θειούχων μεταλλικών σωματιδίων, σε διαφορετικές ποσότητες, πάνω στα νανοφύλλα του GO έλαβε χώρα με διαλυτοθερμική μέθοδο κάνοντας χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων σε 2 διαφορετικές θερμοκρασίες. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ενόργανες χημικές μέθοδοι ανάλυσης, όπως Φασματοσκοπία Raman, Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Εκπομπής Πεδίου (FESEM) καθώς και Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις με χαρακτηριστικά διαγράμματα LSV και J-V και Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS). Με τις παραπάνω μετρήσεις πιστοποιήθηκε ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων Co, Cu, CoS και CuS

στα νανόφυλλα GO και λήφθηκαν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή και το μέγεθος των σωματιδίων, τη δομή, τη σύσταση, τη μορφολογία και τη θερμική σταθερότητα των νανοϋβριδικών τελικών προϊόντων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση των νανοϋβριδικών υλικών ως ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες, τα οποία παρουσίασαν εξαιρετική απόδοση που φθάνει το 9,26 %.

ABSTRACT

The objective of this thesis is the synthesis and characterization of nanohybrid materials consisting of graphene oxide (GO) with chalcogenide particles, specifically of copper (Cu) and cobalt (Co), which were added as the CuCl_2 and CoCl_2 respectively, and also with sulfur compounds of the same metals, which were added as $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. In addition, their suitability and consequently, their application as cathode in quantum dot solar sensitized cells, were studied.

Both graphene and its derivatives (GO, rGO) have concentrated the scientific interest in the field of solar cells, which are the basis of the photovoltaic systems, due to its excellent optical properties. These properties are mainly attributed to its high conductivity and its direct energy gap as a zero gap semiconductor, which increases the photon absorption capacity in comparison to a common semiconductor. Moreover, the one-layered characteristic of graphene makes it ideal as an anti-reflective sheet in solar cells, in order to prevent the incoming light from reflecting back to the atmosphere.

GO nanohybrid materials with chalcogenide particles or sulphide metal compounds (CuS, CoS), have properties that make its use particularly important in a wide range of applications, such as sensors, photocatalysis, optoelectronic and photochemical applications.

The composition of GO was carried out by the modified Hummers method, by oxidation of graphite using strong oxidizing reagents, and then the formation of metallic and sulphide metal particles, in different amounts, onto the GO nanosheets, was carried out by the solvothermal method using a microwave reactor at 2 different temperatures. The samples' characterization occurred by various instrumental chemical methods of analysis, such as Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy – Field Emission (SEM-FESEM), Electrical Measurements with characteristics diagrams J-V and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The successful formation of Co, Cu, CoS and CuS nanoparticles onto GO nanosheets was verified by the above methods analysis' results and significant data about distribution and size of particles, chemical structure, morphology and thermal stability of the final material were collected. Finally, nanohybrid materials

were incorporated as cathode electrodes in quantum dots solar sensitized cells, which showed an excellent efficiency of 9.26%.

ΜΕΡΟΣ Ι

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

1.1 Ο Άνθρακας

Ο άνθρακας συμβολίζεται με C από τον λατινικό όρο «carbo» που σημαίνει ξυλάνθρακας (charcoal) και αποτελεί ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την αρχαιότητα. Κατέχει ατομικό αριθμό 6 και είναι μέλος της δεύτερης περιόδου και της 14ης (πρώην IVA) ομάδας του περιοδικού πίνακα. Πρόκειται για ένα μη μεταλλικό τετρασθενές στοιχείο που υπάρχει στη φύση με δύο σταθερές ισοτροπικές μορφές ως ¹²C και ¹³C. Ο πυρήνας του μεγαλύτερου σε ποσότητα ισότοπου του άνθρακα ¹²C αποτελείται από έξι πρωτόνια και έξι νετρόνια. Το ουδέτερο άτομο άνθρακα είναι τετρασθενές και διαθέτει συνολικά έξι ηλεκτρόνια με τέσσερα από αυτά να καταλαμβάνουν το εξωτερικό τροχιακό επίπεδο ($2s^2 2p^2$) και να είναι διαθέσιμα να σχηματίσουν ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς [1].

Ο άνθρακας είναι το 15ο στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της Γης και το τέταρτο του σύμπαντος μετά από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Στο ανθρώπινο σώμα η κατά μάζα περιεκτικότητα του είναι περίπου 18,5% γεγονός που το καθιστά δεύτερο σε αφθονία στοιχείο μετά το οξυγόνο. Οι μεγαλύτερες πηγές «ανόργανου άνθρακα» (στη Γη) είναι ο ασβεστόλιθος, οι δολομίτες και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), αλλά υπάρχουν και σημαντικές ποσότητες οργανικής προελεύσεως αποθέματα κάρβουνου, τύρφης, πετρελαίου, φυσικού αερίου καθώς και μεθανυδρίτες. Ο άνθρακας σχηματίζει το μεγαλύτερο αριθμό χημικών ενώσεων, διαθέτοντας σχεδόν 10.000.000 καθαρές οργανικές ενώσεις που έχουν περιγραφεί προς το παρόν, οι οποίες αποτελούν ταυτόχρονα ένα πολύ μικρό μόλις κλάσμα των θεωρητικά πιθανών οργανικών ενώσεων που μπορούν να υπάρξουν, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, ο άνθρακας συχνά αναφέρεται ως "βασιλιάς των στοιχείων" [1].

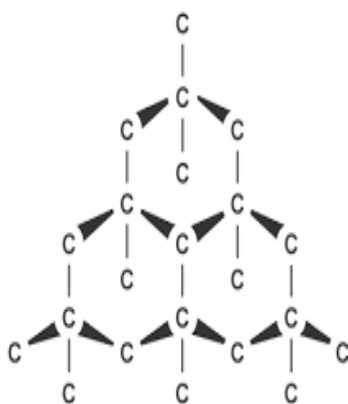
1.2 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα

Ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα διακρίνουμε τις διάφορες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Οι διαφορετικές διαμορφώσεις άνθρακα, οι οποίες διαιρούνται σε φυσικές και τεχνητές, οφείλονται στο σθένος του που δίνει την δυνατότητα σύνδεσης στο χώρο με άλλα άτομα άνθρακα κατά μοναδικό τρόπο. Όσον αφορά τις φυσικές του μορφές, ο άνθρακας εμφανίζεται ως άμορφος άνθρακας, ως γραφίτης και ως διαμάντι, ενώ οι κυριότερες τεχνητές μορφές είναι τα φουλερένια (foullerenes), οι

νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) και το γραφένιο. Όλα τα αλλότροπα του άνθρακα, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι στερεά, ενώ οι φυσικές ιδιότητες τους διαφέρουν πολύ. Παρακάτω αναφέρουμε ορισμένα στοιχεία για τις σημαντικότερες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.

1.2.1 Διαμάντι (Αδάμας)

Η ονομασία διαμάντι (diamond) ανάγεται στην ελληνική λέξη «αδάμας», η οποία σημαίνει αδάμαστος, εκφράζοντας τη σκληρότητα που διαθέτει ως υλικό, ενώ έχει χαρακτηριστεί από την αρχαιότητα ως πολύτιμος λίθος εξαιρετικής ομορφιάς και λαμπρότητας. Το διαμάντι έχει κρυσταλλική δομή, στην οποία το κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται μέσω ομοιοπολικών δεσμών με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο μια τετραεδρική δομή στο χώρο [1]. Η δομή αυτή σχηματισμού του άνθρακα, της οποίας η διαμόρφωση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και πολύ υψηλές πιέσεις (150 χιλιόμετρα κάτω από τη γήινη επιφάνεια), κάνει το διαμάντι να υπερτερεί όλων των υπολοίπων υλικών χάρη στις τέλειες ιδιότητες του. Πρόκειται για το σκληρότερο γνωστό υλικό, εξαιρετικά δύσκαμπτο και ελάχιστα συμπιέσιμο. Αποτελεί τον καλύτερο θερμικό αγωγό διαθέτοντας εξαιρετικά χαμηλή θερμική διαστολή, παρουσιάζοντας ταυτόχρονα χημική αδράνεια στα περισσότερα οξέα και αλκάλια. Επιπλέον, λόγω του ότι εμφανίζει ενεργειακό χάσμα $E_g = 5.5 \text{ eV}$, το διαμάντι είναι οπτικά διαφανές από το βαθύ υπεριώδες (UV) έως το ορατό και το άπω υπέρυθρο (IR). Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδανικό για ένα τεράστιο εύρος βιομηχανικών εφαρμογών. Επιπρόσθετα, υπάρχουν και τα συνθετικά διαμάντια τα οποία και αυτά βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία, και κυρίως μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα ολοκληρωμένα κυκλώματα ημιαγωγών μικρής κλίμακας, αφού επιτυγχάνεται καλύτερος σκεδασμός θερμότητας [3],[5].

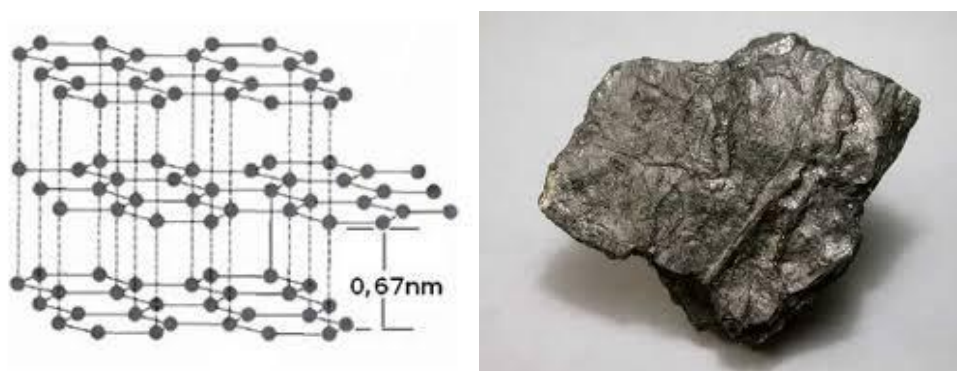


Εικόνα 1.1

Αδάμας. Αριστερά η κρυσταλλική δομή.

1.2.2 Γραφίτης

Το όνομα για το υλικό «γραφίτης» προέρχεται από το ελληνικό ρήμα «γράφειν» και χρησιμοποιείται ως υλικό γραφής από τα μέσα του 15ου αιώνα. Κάθε άτομο άνθρακα στον κρύσταλλο του γραφίτη δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς με τρία γειτονικά άτομα άνθρακα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο του κάθε ατόμου χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ενός π-δεσμού και μπορεί να κινείται ελεύθερα κατά μήκος του επιπέδου. Η κίνηση του ελεύθερου ηλεκτρονίου προσδίδει ηλεκτρική αγωγιμότητα στο γραφίτη, μόνο όμως σε παράλληλη προς τα επίπεδα των ατόμων κατεύθυνση. Πρόκειται για ένα διαστρωματωμένο υλικό όπου τα φύλλα των ατόμων άνθρακα, διευθετημένων σε εξάγωνα βρίσκονται σε πολύ μικρές αποστάσεις και διατηρούνται σε συνοχή με ασθενείς δυνάμεις van der Waal's, γεγονός που τα κάνει να αποφλοιώνονται εύκολα. Ο γραφίτης πρόκειται για ένα αρκετά μαλακό υλικό και τα σχηματισμένα φύλλα του μπορούν εύκολα να διασπαστούν. Επιπλέον, διαθέτει μεγαλύτερη χημική δραστηριότητα από το διαμάντι, εξαιτίας της διείσδυσης των αντιδραστηρίων μεταξύ των εξαγωνικών στρωμάτων των ατόμων άνθρακα των μορίων του. Δεν επηρεάζεται από τους συνήθεις διαλύτες, τα αραιωμένα οξέα ή τα αλκαλικά σύντηξης, ωστόσο, το χρωμικό οξύ το οξειδώνει σε διοξείδιο του άνθρακα. Λόγω του γεγονότος ότι ο γραφίτης υψηλής καθαρότητας δεν καίγεται εύκολα, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και ως χωνευτήρια υψηλής θερμοκρασίας για την τήξη μετάλλων. Ο γραφίτης, υπό κανονικές συνθήκες, είναι η πιο σταθερή μορφή άνθρακα. Υπάρχει ως φυσικό μετάλλευμα και εξορρύσσεται σχεδόν σε όλο τον κόσμο. Οι σύγχρονες χρήσεις του γραφίτη είναι πολυάριθμες που γεγονός που γεννά την ανάγκη παραγωγής συνθετικού γραφίτη [1].

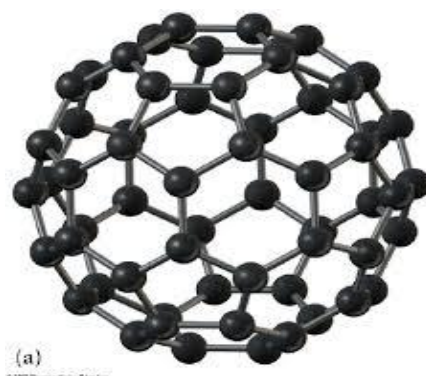


Εικόνα 1.2

Γραφίτης. Αριστερά η κρυσταλλική δομή.

1.2.3 Φουλερένια

Τα φουλερένια (foullerens) (C_{60}) υπάρχουν στη φύση σε μικρές ποσότητες. Η πρόσφατη σύνθεσή τους το 1985 από τους Smalley και Kroto έριξε φως σε αυτήν την νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα και η ανακάλυψή τους αυτή τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1995. Τα φουλλερένια είναι ένας μοριακός κρύσταλλος που περιέχει εξήντα άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε δίκτυο δεσμών sp^2 υβριδισμού, τα οποία διαμορφώνουν μια σφαιρική δομή (εικόνα 1.3). Αποτελούνται από εξαγωνικούς και πενταγωνικούς δακτυλίους άνθρακα που διαμορφώνονται στο χώρο ακριβώς όπως μια μπάλα ποδοσφαίρου. Σήμερα, υπάρχουν μέθοδοι παρασκευής των φουλλερενίων σε μεγάλες ποσότητες, έτσι ώστε η μελέτη αυτής της μοριακής μορφής άνθρακα να προωθείται σε όλους τους πιθανούς τομείς εφαρμογής της [1].

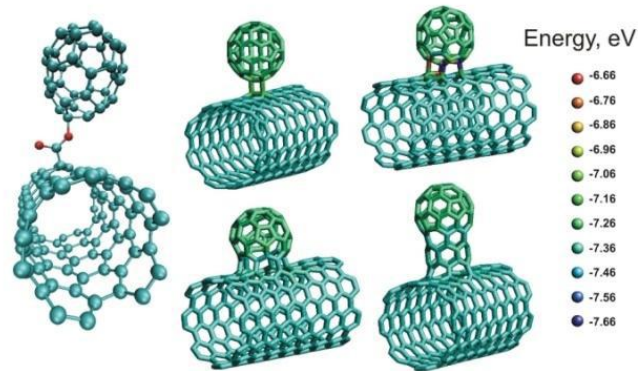


Εικόνα 1.3
Δομή φουλερενίου.

1.2.4 Νανοσωλήνες άνθρακα

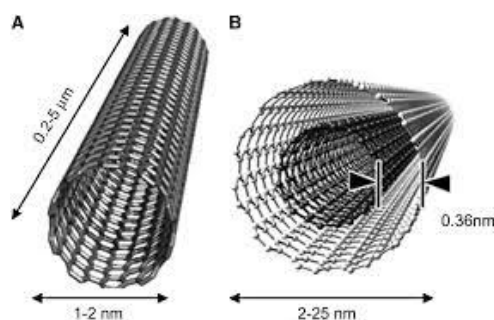
Μια νέα σημαντική ανακάλυψη, παρόμοια με αυτή των φουλλερενίων, ήρθε το 1991 όταν ο Sumio Iijima ανήγγειλε τη σύνθεση των carbon nanotubes (CNTs) ή νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μόρια άνθρακα τα οποία εμφανίζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας. Ορίζονται πλήρως από ένα χαρακτηριστικό διάνυσμα, που αναφέρεται ως το διάνυσμα περιέλιξης, το οποίο προσδιορίζει την ελικοειδή φύση τους και τη διάμετρό τους. Ανάλογα με το διάνυσμα περιέλιξης του, ένας νανοσωλήνας μπορεί να έχει είτε μεταλλικές είτε ημιαγωγικές ιδιότητες [4]. Η διάμετρος ενός νανοσωλήνα άνθρακα ανέρχεται σε μερικά νανόμετρα (nm), ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μερικά cm. Τα άκρα του νανοσωλήνα μπορεί να είναι και τα δύο ανοιχτά, ή να καλυφθούν σε μια ή και στις δύο

άκρες με μισό σφαιροειδές φουλερένιο. Μια ακόμα νεότερη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα τα nanobuds άνθρακα που αποτελούν υβριδικά υλικά άνθρακα, αφού αποτελούνται από ένα νανοσωλήνα άνθρακα και ένα φουλερένιο συνδεδεμένα με έναν ομοιοπολικό δεσμό, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στην εικόνα 1.4 [2].



Εικόνα 1.4
Nanobuds άνθρακα.

Εκτός από τους οργανικούς νανοσωλήνες άνθρακα, έχουν συντεθεί και ανόργανοι νανοσωλήνες (όπως οι WS₂). Οι νανοσωλήνες κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες: Στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes SWNT) και στους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes MWNT), στους οποίους περισσότεροι από ένας νανοσωλήνες άνθρακα διατάσσονται ομοαξονικά, διαμορφώνοντας ομόκεντρους κυλίνδρους (Εικόνα 1.5). Η μηχανική αντοχή των CNTs είναι εκπληκτική ενώ η σκληρότητά τους είναι 600 φορές μεγαλύτερη από το χάλυβα, με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογές στα ηλεκτρομηχανικά συστήματα μικροϋπολογιστών (MEMS) και την αεροδιαστημική. Οι τρέχοντες ερευνητικοί στόχοι είναι πολλοί με σκοπό να αποσαφηνιστεί ο ρόλος τους και να διευρυνθεί η εφαρμογή τους. Πρόδος έχει σημειωθεί στη χρησιμοποίηση CNTs σε συσκευές επίδρασης ηλεκτρομαγνητικών πεδίων για υψηλής ανάλυσης συστήματα απεικόνισης καθώς και στην κατασκευή νανο-αισθητήρων και ηλεκτροδίων σε βιολογικές και άλλες εφαρμογές [1],[2],[4].



Εικόνα 1.5

Νανοσωλήνες Άνθρακα, μονού και πολλαπλού τοιχώματος.

1.2.5 Άμορφος Άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας, ο οποίος λαμβάνει το όνομά του λόγω της έλλειψης τάξης μεγάλης κλίμακας στην δομή του, όπως δηλαδή συμβαίνει με τα κρυσταλλικά υλικά, κατασκευάστηκε για πρώτη φορά από τον Bernard Redfern στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Οι ευρέως γνωστές μορφές άμορφου άνθρακα είναι: το μέλαν του άνθρακα (carbon black), ο πορώδης άνθρακας, ο υαλώδης άνθρακας, οι ίνες άνθρακα, ο αδαμαντοειδής άνθρακας (DLC) και ο πυρολυτικός άνθρακας [5]. Η γενική δομή των μη οργανωμένων στο χώρο μορφών άνθρακα περιέχει τυχαία διατεταγμένα δίκτυα ατόμων με κυμαινόμενα μήκη και γωνίες μη σταθερών δεσμών και κενών. Λόγω της διακύμανσης της τάξης του άμορφου άνθρακα, οι φυσικές ιδιότητες του μπορούν να ποικίλουν, εμφανίζοντας όμως εν γένει ιστροπικές ιδιότητες. Το κατά κύριο λόγο πολύ μικρό πορώδες του, το καθιστά πρακτικά αδιαπέραστο από τα αέρια, ενώ παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στην διάβρωση. Οι υαλώδεις άνθρακες είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί στην επαφή τους με οξέα, ενώ παρουσιάζουν τους χαμηλότερους ρυθμούς οξειδωσης σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα ή υδρατμούς, συγκρινόμενοι με τους υπόλοιπους άνθρακες. Τέλος, ο άμορφος άνθρακας διαθέτει ευρεία εφαρμογή στην ηλεκτροχημεία ως υλικό ηλεκτροδίων, ως χωνευτήρια υψηλής θερμοκρασίας καθώς και ως συστατικό ορισμένων πρόσθετων συσκευών [1],[5].

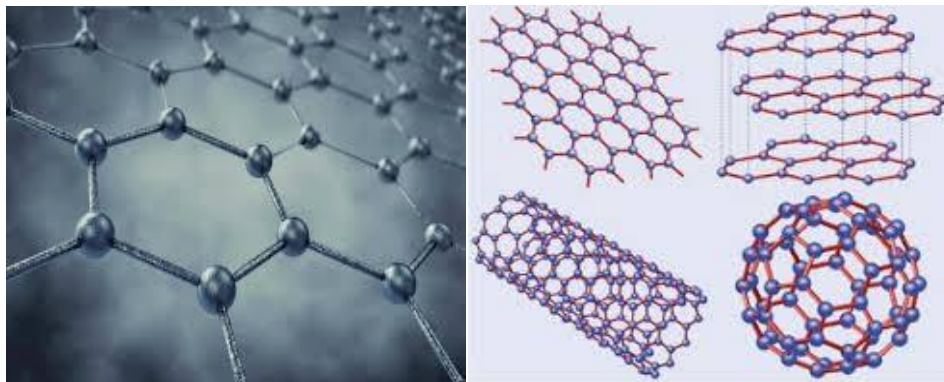
1.3 Γραφένιο

Το γραφένιο αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, προερχόμενη από το γραφίτη, η οποία πρωτοεμφανίστηκε το 1987. Πρόκειται για ένα υλικό αποτελούμενο από μονά φύλλα γραφίτη, δομής εξαγωνικού πλέγματος και πάχος ενός ατόμου άνθρακα (Εικόνα 1.6). Αποτελεί τη βασική δομή για τη δημιουργία των υπολοίπων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα. Επεξηγηματικά, η δομή του γραφίτη σχηματίζεται στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου. Τυλίγοντας κυλινδρικά ένα φύλλο γραφενίου λαμβάνεται νανοσωλήνας άνθρακα, ενώ γραφένιο σε σφαιρική δομή ισοδυναμεί με την κρυσταλλική δομή του φουλερενίου [7].

Η ανακάλυψη του γραφενίου έλαβε χώρα το 2004, στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ, από τους Andre Geim και Kostya Novoselov, οι οποίοι κατάφεραν να απομονώσουν μονατομικού πάχους δισδιάστατο κρυσταλλίτη (δομή γραφενίου) και τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010. Το γραφένιο προσέλκυσε αρχικά την περιέργεια των φυσικών λόγω της ιδιότυπης ηλεκτρονικής συμπεριφοράς του εντός μαγνητικού πεδίου, σε χαμηλή θερμοκρασία. Η έρευνα και η προσαρμογή των ιδιοτήτων μεταφοράς από μακροσκοπική σε μοριακή κλίμακα καταγράφει μεγάλο μέρος της τρέχουσας ερευνητικής

προσπάθειας. Οι τεχνολόγοι και οι επιστήμονες των υλικών εκμεταλλεύθηκαν ταχύτητα τις ιδιαίτερες ιδιότητες του γραφενίου και ήδη διερευνούν τους τρόπους ενσωμάτωσης του σε συσκευές και υλικά [13].

Στο δισδιάστατο αυτό κρύσταλλο, οι ισχυροί ενδοατομικοί δεσμοί δεν επιτρέπουν στις θερμικές διακυμάνσεις να οδηγήσουν σε μεγάλες μετατοπίσεις των ατόμων στο πλέγμα, ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ανάλογα με την πολυπλοκότητα του ηλεκτρονικού φάσματος που εμφανίζει, το γραφένιο διακρίνεται σε τρεις τύπους: Στο μονοστρωματικό γραφένιο πάχους ενός ατόμου άνθρακα, στο διστρωματικό γραφένιο πάχους δύο ατόμων άνθρακα και στο πολυστρωματικό γραφένιο πάχους από τρία έως δέκα άτομα άνθρακα. Για πάχη μεγαλύτερα από 10 άτομα άνθρακα θεωρείται ότι έχουμε τρισδιάστατη δομή γραφίτη [8].



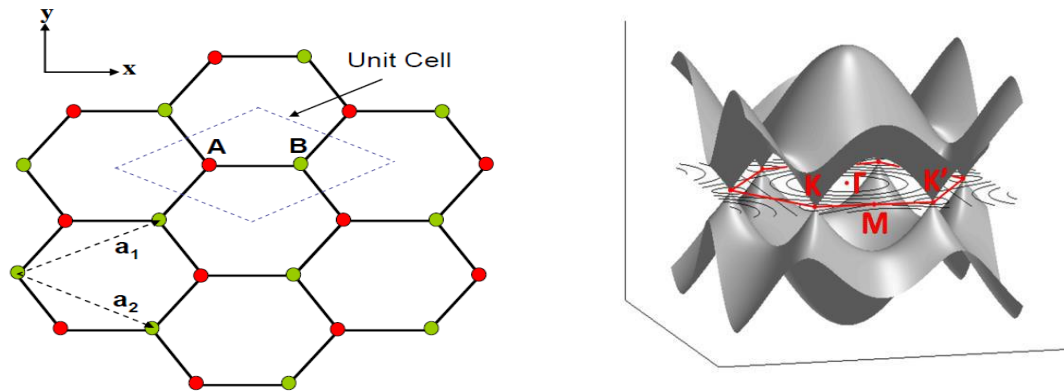
Εικόνα 1.6

Γραφένιο. Δεξιά οι αλλοτροπικές δομές που δημιουργούνται με βάση το γραφένιο.

1.3.1 Ηλεκτρονική Δομή Γραφενίου

Όπως προαναφέραμε, το γραφένιο περιγράφεται ως ένα μονοατομικού πάχους επίπεδο φύλλο που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Ο sp^2 υβριδισμός ανάμεσα σε ένα s και δύο p τροχιακά (τα p_x , p_y), οδηγεί σε επίπεδη δομή με σχηματισμό ενός σ -δεσμού ανάμεσα στα ανθρακικά άτομα, η μεταξύ απόσταση των οποίων είναι 1.42\AA . Οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυροί ομοιοπολικοί και είναι υπεύθυνοι για την εξαιρετική μηχανική αντοχή του γραφενίου. Το p_z τροχιακό, του οποίου η κατεύθυνση είναι κάθετη στο επίπεδο του γραφενίου, αλληλεπιδρά με γειτονικά άτομα άνθρακα σχηματίζοντας π δεσμούς. Κάποιος μπορεί να απεικονίσει το π -τροχιακό ως ζευγάρι των συμμετρικών λοβών που προσανατολίζεται κατά μήκος του z - άξονα και κεντροθετείται στον πυρήνα. Κάθε άτομο σχηματίζει έναν από τους π - δεσμούς, οι οποίοι στη συνέχεια υβριδοποιούνται για να διαμορφώσουν τις π και π^* - ζώνες. Αυτές οι ζώνες είναι υπεύθυνες για τις περισσότερες από τις ιδιαίτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου [10].

Το εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου προκύπτει από τη σύνθεση δύο τριγωνικών υποπλεγμάτων A και B. Η κίνηση των ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα επομένως σε δύο διαστάσεις και κατ'επέκταση ο διανυσματικός χώρος εκδήλωσης της ορμής και της ενέργειας των ηλεκτρονίων περιορίζεται σε δύο διαστάσεις, όπως διαφαίνεται και στην εικόνα 1.7.



Εικόνα 1.7

Αριστερά : Τριγωνικά υποπλέγματα της εξαγωνικής δομής του γραφενίου.
 Δεξιά : Η ζώνη Brillouin και η δομή ζωνών του γραφενίου.

Η επεξήγηση της αναπαράστασης του διανύσματος ορμής και ενέργειας στο χώρο της παραπάνω εικόνας συνδέεται με το μοντέλο ισχυρής δέσμωσης του Wallace (1947). Ο κάθετος άξονας στο δεύτερο σχήμα της εικόνας 1.7, αντιστοιχεί στην ενέργεια, και οι οριζόντιοι στο κυματόνισμα της ορμής στο χώρο του αντιστρόφου πλέγματος του γραφενίου. Η προβολή της ζώνης Brillouin απεικονίζεται στο οριζόντιο επίπεδο. Τα σημεία K και K' είναι γνωστά ως σημεία Dirac και αποτελούν δύο μη ισοδύναμες γωνίες της ζώνης Brillouin. Το σημείο M είναι το μέσο της απόστασης (KK'), ενώ Γ είναι το κέντρο της ζώνης Brillouin. Τα K και K' (σημεία Dirac) αποτελούν τα σημεία μετάπτωσης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Εξαιτίας των δύο κοινών σημείων των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους το γραφένιο ορίζεται ως ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Τα σημεία Dirac κατέχουν θέσεις στο χώρο της ορμής, στην άκρη της ζώνης Brillouin. Υπάρχουν δύο σύνολα τριών σημείων Dirac. Κάθε σύνολο δεν είναι ισοδύναμο με το άλλο. Τα δύο σύνολα ονομάζονται K και K' και δίνουν στο γραφένιο κοίλα κβαντικά επίπεδα, ίδιας ενεργειακής κατάστασης. Τα σημεία Dirac είναι τα αρχικά σημεία ενδιαφέροντος κατά τη μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου [5].

Η επιφάνεια του μονοστρωματικού γραφενίου, μπορεί να αποτυπωθεί με κυματισμούς πλάτους περίπου 1 nm. Αυτοί οι κυματισμοί μπορεί να είναι εγγενείς ή εξωγενείς. Οι εγγενείς εμφανίζονται λόγω της αστάθειας των διαστάσεων κρυστάλλων, ενώ οι εξωγενείς, προέρχονται από το θόρυβο που εμφανίζεται σε όλες τις εικόνες TEM του γραφενίου. Το γραφένιο επισκευάζει τυχόν ατέλειες στον κρύσταλλό του, όταν εκτίθεται σε

μόρια που περιέχουν άτομα άνθρακα, όπως οι υδρογονάνθρακες. Επίσης όταν βομβαρδίζεται με άτομα άνθρακα, τα σημεία του κρυστάλλου όπου υπάρχει έλλειψη άνθρακα, συμπληρώνονται από άτομα άνθρακα τα οποία ευθυγραμμίζονται σε κανονικά εξάγωνα [10].

1.3.2 Ιδιότητες Γραφενίου

Οι μοναδικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως η υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η υψηλή πυκνότητα ρεύματος, η βαλλιστική μεταφορά, η οπτική μετάδοση, η μεγάλη υδροφοβικότητα σε νανομετρική κλίμακα και η χημική αδράνεια, έχουν μετατρέψει το γραφένιο από ένα άγνωστο υλικό σε μία λαμπρή και πολλά υποσχόμενη ουσία για την χρησιμοποίησή της σε διάφορους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. Παρακάτω παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι βασικότερες ιδιότητες του γραφενίου [6].

1.3.2.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Μία από τις πιο χρήσιμες ιδιότητες του γραφενίου είναι ότι πρόκειται για ένα μη-επικαλυπτόμενο ημίμετρο (με δύο οπές και ηλεκτρόνια ως φορείς φορτίου) με πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα άτομα άνθρακα έχουν συνολικά 6 ηλεκτρόνια: 2 στο εσωτερικό και 4 στο εξωτερικό κέλυφος. Τα 4 εξωτερικά ηλεκτρόνια σε ένα μεμονωμένο άτομο άνθρακα, είναι διαθέσιμα για τη χημική σύνδεση, αλλά στο γραφενικό μόριο, κάθε άτομο συνδέεται με 3 άλλα άτομα άνθρακα στο δισδιάστατο επίπεδο, αφήνοντας ένα ηλεκτρόνιο να κινείται ελεύθερα στην τρίτη διάσταση προσδίδοντας στο γραφένιο υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Αυτά τα ιδιαίτερα κινητά ηλεκτρόνια ονομάζονται ηλεκτρόνια π και βρίσκονται πάνω και κάτω από το φύλλο γραφενίου. Τα τροχιακά π αλληλεπικαλύπτονται και συμβάλλουν στην ενίσχυση των δεσμών άνθρακα προς άνθρακα στο γραφενικό δίκτυο. Στην ουσία, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου υπαγορεύονται από τις λωρίδες και τις ζώνες αγωγιμότητας αυτών των τροχιακών.

Συνδυασμένη έρευνα τα τελευταία 50 χρόνια έχει αποδείξει ότι στο σημείο Dirac, τα ηλεκτρόνια και οι οπές έχουν μηδενική αποτελεσματική μάζα. Αυτό συμβαίνει επειδή η σχέση ενέργειας-κίνησης (το φάσμα των διεγέρσεων) είναι γραμμική για χαμηλές ενέργειες κοντά στις 6 μεμονωμένες γωνίες της ζώνης Brillouin. Αυτά τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι γνωστά ως φερμιόνια Dirac και οι 6 γωνίες της ζώνης Brillouin είναι γνωστές ως σημεία Dirac. Λόγω της μηδενικής πυκνότητας στα σημεία Dirac, η ηλεκτρονική αγωγιμότητα είναι στην πραγματικότητα αρκετά χαμηλή. Ωστόσο, το επίπεδο Fermi μπορεί να αλλάξει με ντόπινγκ, προσδίδοντας ηλεκτρόνια ή οπές στο πλέγμα, με σκοπό να δημιουργηθεί ένα υλικό που είναι ενδεχομένως καλύτερο για τη μεταφορά ηλεκτρισμού από ότι, για παράδειγμα, ο χαλκός σε θερμοκρασία δωματίου [9].

Οι δοκιμές έδειξαν ότι η ηλεκτρονική κινητικότητα του γραφενίου είναι πολύ υψηλή, με αποτελέσματα που αναφέρονται σε δυναμικά όρια πάνω από $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και

θεωρητικά $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Πολλοί επιστήμονες αναφέρουν πως τα ηλεκτρόνια γραφενίου ομοιάζουν κατά πολύ με τα φωτόνια στην κινητικότητά τους λόγω της έλλειψης μάζας. Αυτοί οι φορείς φόρτισης είναι σε θέση να ταξιδεύουν σε αποστάσεις υπομικρομετρίας χωρίς διάσπαση, φαινόμενο το οποίο είναι γνωστό ως βαλλιστική μεταφορά. Ωστόσο, η ποιότητα του γραφενίου και του υποστρώματος που χρησιμοποιείται θα είναι οι περιοριστικοί παράγοντες. Με το διοξείδιο του πυριτίου ως υπόστρωμα, για παράδειγμα, η κινητικότητα περιορίζεται δυνητικά σε $40.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [11].

1.3.2.2 Θερμικές Ιδιότητες

Μέσα από πειράματα σε θερμοκρασία δωματίου η θερμική αγωγιμότητα για ένα σύνολο φυλλιδίων γραφενίου προκύπτει περίπου $k \approx 3080\text{-}5150 \text{ W/mK}$, ενώ μια μέση ελεύθερη διαδρομή φωτονίου βρίσκεται ίση με $\lambda \approx 775 \text{ nm}$. Από την κινητική θεωρία των αερίων, η θερμική αγωγιμότητα των φωτονίων δίνεται από τον τύπο $k \sim C_p h C_v(T) \lambda$, όπου $C_v(T)$ είναι η ειδική θερμότητα ανά μονάδα όγκου και λ η μέση ελεύθερη διαδρομή του φωτονίου. Τα προαναφερθέντα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το γραφένιο διαθέτει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, χάρη στην μεγάλη τιμή του $C_p h$, και ότι πρόκειται για ένα καλό υποψήφιο για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές, καθώς η υψηλή θερμική αγωγιμότητα διευκολύνει τη διάχυση της θερμότητας στις επαφές και επιτρέπει την κατασκευή πιο συμπαγών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Τα φωτόνια επίσης παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο στη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω σκέδασης ηλεκτρονίου-φωτονίου [5].

1.3.2.3 Μηχανικές Ιδιότητες

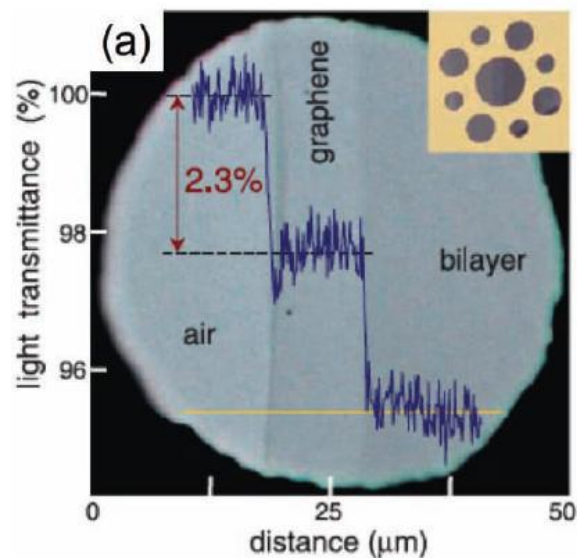
Μια άλλη ξεχωριστή ιδιότητα του γραφενίου είναι η εγγενής ισχύς του. Εξαιτίας των ισχυρών δυνάμεων των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα, το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ ανακαλυφθεί, με τελική αντοχή σε εφελκυσμό $130.000.000.000 \text{ Pascals}$ (ή 130 gigapascals), σε σύγκριση με $400.000.000$ για το δομικό χάλυβα A36 ή $375.700.000$ για το Aramid (Kevlar). Το γραφένιο δεν αποτελεί μόνο ένα εξαιρετικά ισχυρό υλικό, πρόκειται επίσης και για ένα πολύ ελαφρύ υλικό με βάρος μόνο 0.77 milligrams ανά τετραγωνικό μέτρο (για λόγους σύγκρισης, 1 τετραγωνικό μέτρο χαρτιού είναι περίπου 1000 φορές βαρύτερο). Ένα μόνο φύλλο γραφενίου (πάχους 1 ατόμου) το οποίο θα ζυγίζει κάτω από 1 γραμμάριο, θεωρείται ικανό να καλύψει ολόκληρο γήπεδο ποδοσφαίρου.

Αυτό που καθιστά το γραφένιο ιδιαίτερα ξεχωριστό είναι ότι περιέχει ελαστικές ιδιότητες, διατηρώντας το αρχικό του μέγεθος μετά από την υποβολή κάποιας δύναμης ή τάσης σε αυτό. Το 2007, διεξήχθησαν δοκιμές μικροσκοπικών δυνάμεων (AFM) σε φύλλα γραφενίου προσροφημένα σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου. Αυτές οι δοκιμές έδειξαν ότι τα φύλλα του γραφενίου (με πάχος μεταξύ 2 και 8 nm) είχαν σταθερές ελαστικότητας στην περιοχή $1\text{-}5 \text{ N/m}$ και συντελεστή Young (διαφορετικό από αυτό του τρισδιάστατου γραφίτη) $0,5 \text{ TPa}$. Τα έξοχα αυτά χαρακτηριστικά βασίζονται σε θεωρητικά μοντέλα που

χρησιμοποιούν το γραφένιο χωρίς καθόλου ατέλειες, το οποίο σήμερα είναι πολύ ακριβό και δύσκολο να αναπαραχθεί τεχνητά [11].

1.3.2.4 Οπτικές ιδιότητες

Η ικανότητα του γραφενίου να απορροφά ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό (2,3%) του λευκού φωτός είναι επίσης μια μοναδική και ενδιαφέρουσα ιδιότητα, πόσο μάλλον εάν λάβουμε υπόψιν μας το ιδιαίτερα μικρό πάχος που διαθέτει (Εικόνα 1.8). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις προαναφερθείσες ηλεκτρονικές του ιδιότητες, δηλαδή στο ότι τα ηλεκτρόνια λειτουργούν σαν φορείς φορτίου με πολύ υψηλή κινητικότητα. Πριν από μερικά χρόνια, αποδείχθηκε ότι η ποσότητα του λευκού φωτός που απορροφάται βασίζεται στη σταθερότητα της δομής του. Η προσθήκη ενός επιπλέον στρώματος γραφενίου αυξάνει την ποσότητα του λευκού φωτός που απορροφάται, κατά περίπου την ίδια τιμή (2,3%). Ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου εμφανίζει υψηλή αδιαφάνεια σε συνθήκες κενού, η οποία εκφράζεται μέσω της σχέσης : $\alpha = 2,3\%$, όπου α είναι η σταθερά λεπτής υφής, η οποία χαρακτηρίζει την ισχύ της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης και είναι ίση με $\alpha = 1/137$.



Εικόνα 1.8

Ποσοστό διέλευσης του λευκού φωτός συναρτήσει της απόστασης.

Λόγω αυτών των εντυπωσιακών χαρακτηριστικών, παρατηρήθηκε ότι όταν η οπτική ένταση φτάσει σε ένα ορισμένο κατώφλι (γνωστό ως κατώφλι κορεσμού) λαμβάνει χώρα κορεσμένη απορρόφηση, δηλαδή από το σημείο αυτό φως πολύ υψηλής έντασης προκαλεί μείωση της απορρόφησης. Στο χαρακτηριστικό αυτό οφείλεται το ότι το γραφένιο κάτω από εντατική ακτινοβολία με δέσμη laser, μπορεί να προκαλέσει μια μη γραμμική μετατόπιση της ακτινοβολίας, εξαιτίας του μη γραμμικού φαινομένου Kerr που εμφανίζει.

Η μη γραμμική σταθερά Kerr του γραφενίου είναι της τάξης των $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$, η οποία είναι περίπου 9 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των διηλεκτρικών υλικών [12].

1.3.3 Μέθοδοι Παραγωγής Γραφενίου

Προς το παρόν, οι μέθοδοι παρασκευής του γραφενίου βασίζονται κυρίως στον γραφίτη. Οι κύριες μέθοδοι παρασκευής περιλαμβάνουν τη μέθοδο μηχανικής αποφλοιώσης, την απογύμνωση υγρής φάσης, την εναπόθεση χημικών ατμών κλπ. Παρόλο που αυτές οι μέθοδοι μπορούν να επιτύχουν υψηλή ποιότητα παρασκευής γραφενίου, υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν ώστε να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές. Παρά την ταχεία εξέλιξη και την πρόοδο στην παρασκευή του γραφενίου, οι μέθοδοι προετοιμασίας χαμηλού κόστους γραφενίου μεγάλης επιφάνειας, μονού στρώματος και υψηλής καθαρότητας είναι ακόμα σε πρώιμη κατάσταση, γεγονός που παρεμποδίζει την παραγωγή μεγάλης κλίμακας γραφενίου για εμπορικές εφαρμογές. Η παρασκευή ευέλικτων συσκευών αποθήκευσης ενέργειας, φορητών ηλεκτρονικών συσκευών, σύνθετων υλικών βασισμένων σε γραφένιο καθώς και μικρο-ηλεκτρονικών εξαρτημάτων για την ικανοποίηση της ζήτησης εμπορικών εφαρμογών εξακολουθεί να αποτελεί μια πρόκληση της λειτουργικής εφαρμογής του γραφενίου [16].

1.3.3.1 Μέθοδος μηχανικής αποφλοιώσης (Mechanical Exfoliation Method)

Η ξηρά αποφλοιώση ή αλλιώς μηχανική αποφλοιώση είναι μία μέθοδος διαχωρισμού των διατεταγμένων σε στρώσεις ατομικών λεπτών φύλλων υλικού μέσω των μηχανικών, ηλεκτροστατικών, ή ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων στον αέρα, το κενό ή σε αδρανή περιβάλλοντα. Ήδη από το 2004, οι Geim et al. του Πανεπιστημίου του Μάντσεστερ παρήγαγαν ένα μονού στρώματος εξαιρετικά κρυσταλλικό γραφένιο με μηχανική αποφλοιώση. Η κύρια μέθοδος παρασκευής είναι η χρήση πλάσματος οξυγόνου σε επιφάνεια πυρολυτικού γραφίτη πάχους 1 mm, μεγάλης επιφάνειας για τη χάραξη ιόντων. Όταν η επιφάνεια χαράσσεται με πλάτος 20 μm ~ 2 mm και βάθος μικρο-αύλακας 5 μm , λαμβάνει χώρα σταδιακή διχοτόμηση του δείγματος HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) και εν συνεχεία εναπόθεση των κομματιών του γραφενίου πάνω σε ένα γυάλινο υπόστρωμα πυριτίου. Η περίσσεια πυρολυτικού γραφίτη στη συνέχεια απομακρύνεται και το γυάλινο υπόστρωμα που περιέχει στην επιφάνειά του το γραφένιο, αναμειγνύεται με διάλυμα ακετόνης σε λουτρό υπερήχων και τελικά αντλείται το μονού στρώματος γραφένιο με τη βοήθεια δυνάμεων van der Waals ή τριχοειδών δυνάμεων. Εντούτοις, η μηχανική αποφλοιώση είναι χρονοβόρα διεργασία που περιορίζεται σε μικρής κλίμακας παραγωγή γραφενίου [15],[16].

1.3.3.2 Μέθοδος απογύμνωσης υγρής φάσης (Liquid Phase Stripping Method)

Η απογύμνωση υγρής φάσης είναι ένας ευέλικτος και βιώσιμος τρόπος για την παραγωγή μονοστρωματικού γραφενίου, που βασίζεται στην αποφλοίωση του γραφίτη σε υγρό περιβάλλον με χρήση υπερήχων. Η διαδικασία σε γενικές γραμμές περιλαμβάνει την διασπορά του γραφίτη σε έναν διαλύτη, την αποφλοίωση και τον καθαρισμό των αποφλοιωμένων νιφάδων μέσω υπερφυγοκέντρωσης. Ωστόσο, ο ρυθμός παραγωγής μονού στρώματος γραφενίου είναι χαμηλός, ο βαθμός συσσωμάτωσης είναι αρκετά μεγάλος και η υπερηχητική μέθοδος εισάγει μεγάλο αριθμό δομικών ελαττωμάτων στο γραφενικό δίκτυο. Πρέπει να προστεθεί ότι οι περισσότεροι επιφανειοδραστικοί παράγοντες και οργανικοί διαλύτες είναι πολύ ευαίσθητοι στον αέρα και την υγρασία, περιορίζοντας έτσι την προοπτική εφαρμογής αυτής της μεθόδου για την παρασκευή του γραφενίου. Παρά τις δυσκολίες οι Drummond et al. ανέφεραν μια μέθοδο για την παρασκευή μονής στοιβάδας υδατικού διαλύματος γραφενίου που δεν είναι ευαίσθητη στον αέρα και που δεν απαιτεί την προσθήκη δραστικών παραγόντων στην επιφάνειά του. Η μέθοδος παρασκευής δεν είναι πολύπλοκη. Για την εφαρμογή της απαραίτητη είναι η διασπορά του γραφίτη σε τέσσερα διαλύτες υδρογόνου-φουρανίου, τα οποία στη συνέχεια γίνεται προσθήκη νερού απαέρωσης και εξαέρωση του οργανικού διαλύτη ώστε να ληφθεί μία μονοστιβάδα υδατικού διαλύματος γραφενίου χωρίς επιφανειοδραστικό παράγοντα. Αυτή η μέθοδος παρασκευής γραφενίου έχει μια ελπιδοφόρα προοπτική στην ηλεκτρονική, συμπεριλαμβανομένων επιχρισμάτων λεπτού φιλμ και φορητών ηλεκτρονικών συσκευών [15-17].

1.3.3.3 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition)

Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) αποτελεί μια διαδικασία με την οποία εισάγεται στον θάλαμο αντίδρασης ο ατμός ενός αερίωδου ή υγρού αντιδραστηρίου που περιλαμβάνει ένα στοιχείο λεπτής μεμβράνης και λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση στην επιφάνεια του υποστρώματος για την παραγωγή μονοστρωματικού προϊόντος. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή ημιαγωγικών μεμβρανών αποτελώντας ταυτόχρονα μια από τις κύριες μεθόδους παραγωγής του γραφενίου. Η CVD μπορεί να επιτύχει μεγάλης κλίμακας και υψηλής ποιότητας γραφένιο. Ωστόσο, ο αργός ρυθμός της παραδοσιακής μεθόδου CVD περιορίζει την ανάπτυξή και την εφαρμογή της [14],[16].

1.3.3.4 Ανάπτυξη σε καρβίδιο πυριτίου SiC (Growth on SiC)

Η παραγωγή του γραφενίου από το SiC, αναφέρθηκε πρώτη φορά από τον Acheson από το 1896 με σκοπό την εφαρμογή του σε λιπαντικά. Η μέθοδος χρησιμοποιεί το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) το οποίο χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα σε ηλεκτρονικά συστήματα υψηλής συχνότητας και σε συσκευές εκπομπής φωτός. Πάνω στο καρβίδιο του πυριτίου, εναποτίθεται το οξείδιο του γραφενίου και θερμαίνοντάς το άνω των 1000oC το υλικό μέσω μιας διαδικασίας γνωστή ως «γραφιτοποίηση» (graphitization), ανάγεται σε γραφένιο. Το προϊόν που παράγεται αν και πολύ-επίπεδο διαθέτει τις εξαιρετικές ιδιότητες

του μονοστρωματικού γραφενίου. Η εμπροκειμένο διαδικασία μπορεί να επιτευχθεί με συνήθεις μεθόδους μικροηλεκτρονικής [15].

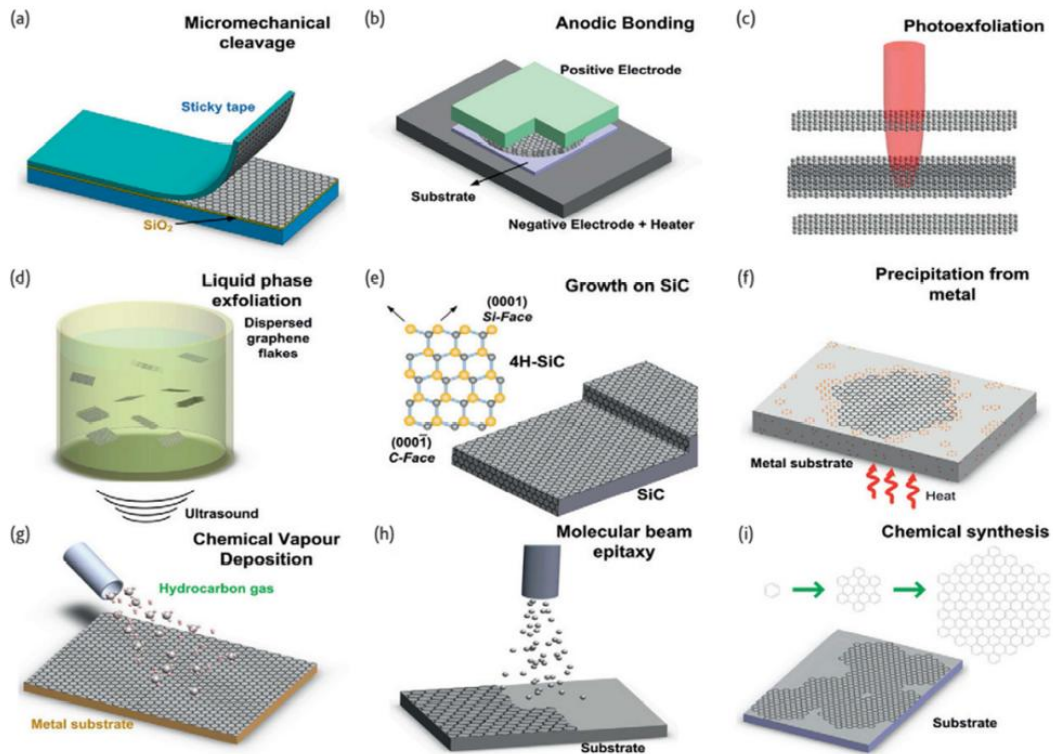
1.3.3.5 Ανάπτυξη σε μεταλλικό υπόστρωμα (Growth on metals by precipitation)

Οι πρώτες αναφορές συνθετικής ανάπτυξης γραφίτη, που δεν εξάγονται δηλαδή από ορυχεία, χρονολογούνται από τις αρχές της δεκαετίας του 1940. Εντούτοις, οι λεπτομέρειες της αναπτυξιακής διαδικασίας δεν διασαφηνίστηκαν μέχρι τη δεκαετία του 1970, όταν οι Shelton et al. ταυτοποίησαν, μέσω ενός συνδυασμού Auger και διάθλασης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED), το σχηματισμό γραφενίου από κατακρήμνιση άνθρακα μετά από υψηλή ανόπτηση με Co, Pt ή Ni. Στη μέθοδο αυτή, ουσιαστικά γίνεται εκμετάλλευση της κρυσταλλικής δομής μη-καρβιδικών μετάλλων όπως του ρουθινίου (Ru), του ιριδίου (Ir) και του λευκόχρυσου (Pt). Το εκάστοτε υπόστρωμα υπόκειται σε λείανση της τάξης των nm, καθαρίζεται με χρήση υπερήχων και στη συνέχεια τοποθετείται σε θάλαμο υψηλού κενού, ο οποίος ακτινοβολείται με Αργό. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη θερμική αποσύνθεση αιθυλένιου. Γραφένιο μπορεί επίσης να ληφθεί από κορεσμένο με άνθρακα τετηγμένο σίδηρο (Fe) κατά τη διάρκεια του σχηματισμού χάλυβα [15].

1.3.3.6 Άλλες μέθοδοι

Παραπάνω αναφέρθηκαν ορισμένες από τις βασικές μεθόδους παρασκευής του γραφενίου. Σαφώς, υπάρχουν επιπλέον διάφορες άλλες μέθοδοι, οι οποίες αναφορικά είναι οι εξής :

- Επιταξία μοριακών δεσμών (Molecular beam epitaxy - MBE)
- Θερμικά-οδηγούμενη μετατροπή του άμορφου άνθρακα και άλλων πηγών άνθρακα
- Χημική Σύνθεση
- Ακτινοβολήση του πολύ-μεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA) με δέσμη ηλεκτρονίων
- Εκκένωση ηλεκτρικού τόξου ηλεκτροδίων γραφίτη
- Θερμική συνένωση (σύντηξη) πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων PAHs
- Μέθοδος μετατροπής του νανο-αδάμαντος σε γραφένιο

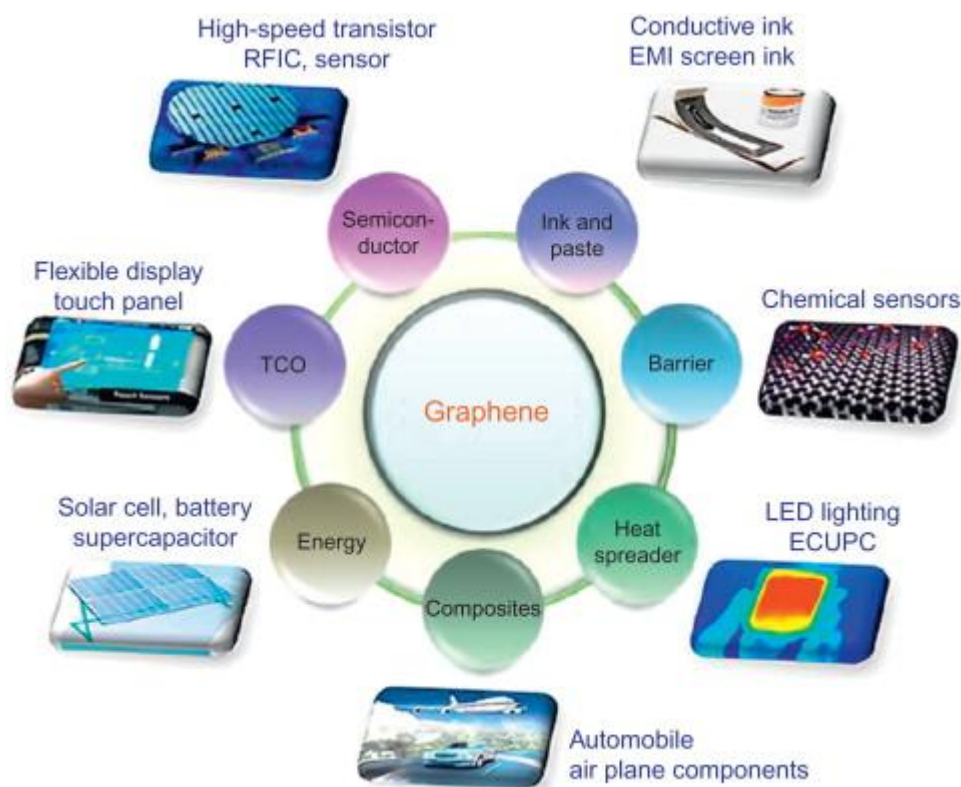


Εικόνα 1.9

Οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής γραφενίου.

1.3.4 Εφαρμογές Γραφενίου

Το γραφένιο αντιπροσωπεύει μια εννοιολογικά νέα τάξη υποσχόμενου υλικού μονού στρώματος και πάχους ενός ατόμου, προσφέροντας νέους δρόμους σε εφαρμογές μικρής κλίμακας. Οι ερευνητικές εργασίες σχετικά με το γραφένιο αυξάνονται ραγδαία στην επιστήμη των υλικών, στη φυσική των συμπυκνωμένων υλικών και στη φυσική στερεάς κατάστασης. Το γραφένιο έχει ήδη δείξει μεγάλη δυνατότητα να επηρεάσει τους περισσότερους τομείς τεχνολογίας της πληροφορίας και επικοινωνίας, που κυμαίνονται από κορυφαίες εφαρμογές υψηλής απόδοσης σε εξαιρετικά γρήγορη (>1THz) επεξεργασία πληροφοριών έως καταναλωτικές εφαρμογές που χρησιμοποιούν διαφανείς ή ευέλικτες ηλεκτρονικές δομές. Οι μεγάλες δυνατότητες του γραφενίου αποδεικνύονται από τον αυξανόμενο αριθμό chip makers και θεωρείται ότι είναι από τα βασικότερα υποψήφια υλικά για ηλεκτρονικά συστήματα μετά το Si. Οι πιθανές εφαρμογές του γραφενίου περιλαμβάνουν ηλεκτρονικά συστήματα, επεξεργασία φωτός, αποθήκευση ενέργειας και γεννήτριες, αισθητήρες, πλασμονικές, καθώς και διάφορες ιατρικές και άλλες βιομηχανικές διεργασίες που ενισχύονται ή καθίστανται δυνατές με τη χρήση των νέων υλικών γραφενίου. Μια επισκόπηση των εφαρμογών του γραφενίου παρουσιάζεται στην εικόνα 1.10 [18].



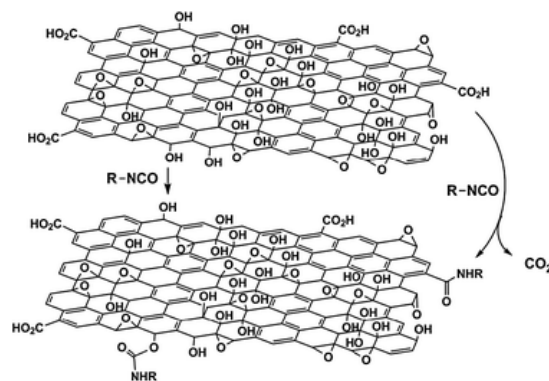
Εικόνα 1.10
Ανασκόπηση εύρους εφαρμογών γραφενίου.

1.4 Οξείδιο του Γραφενίου(GO)

Στις μεθόδους παραγωγής γραφενίου, του προηγούμενου κεφαλαίου, μπορούμε να εντάξουμε και μια πολύ διαδεδομένη μέθοδο παραγωγής που επιτυγχάνεται με κατεργασία με υπέρηχους και αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (GO). Οι πολικές ομάδες O και OH που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης καθιστούν υδρόφιλο το οξείδιο του γραφίτη, το οποίο μπορεί να αποφλοιωθεί χημικά σε διάφορους διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου και του νερού. Το διάλυμα οξειδίων του γραφίτη μπορεί έπειτα να υποβληθεί σε υπερήχους προκειμένου να διαμορφώσει νανοπλακίδια GO. Οι ομάδες οξυγόνου απομακρύνονται έπειτα με μια διεργασία αναγωγής που περιλαμβάνει έναν αναγωγικό παράγοντα. Επομένως, το οξείδιο του γραφενίου (GO) παράγεται ως πρόδρομος ουσία στη σύνθεση γραφενίων από γραφίτη.

Το οξείδιο του γραφενίου είναι χημικά παρόμοιο με το οξείδιο του γραφίτη, στο ότι η επιφάνειά του φέρει πολλές χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες, όπως π.χ. C-O-C, C-OH, και C-OOH, οι οποίες προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδροφιλικότητα, δυνατότητα διασποράς και συμβατότητα με το πολυμερές. Η ακριβής δομή του οξειδίου του γραφενίου είναι ακόμα θέμα προς διερεύνηση, αν και υπάρχει συμφωνία ως προς τους γενικούς του

τύπους και το ποσοστό των δεσμών οξυγόνου που είναι παρόντες στο δικτυωτό γραφενικό πλέγμα. Μία τυπική μορφή του GO εμφανίζεται στην εικόνα 1.11. Ενώ ο γραφίτης είναι ένα τρισδιάστατο υλικό με βάση τον άνθρακα που αποτελείται από εκατομμύρια στρώματα γραφενίου, το οξείδιο του γραφίτη είναι λίγο διαφορετικό. Με την οξείδωση του γραφίτη με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων, εισάγονται στην δομή γραφίτη οξυγονωμένες λειτουργικές ομάδες, οι οποίες όχι μόνο διαστέλλουν το διαχωρισμό των στιβάδων αλλά ταυτόχρονα καθιστούν το υλικό υδρόφιλο. Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει την αποφλοίωση του οξειδίου του γραφίτη σε νερό με τη χρήση υπερήχων, που τελικά παράγει μιας ή λίγων στιβάδων γραφένιο, γνωστό ως οξείδιο του γραφενίου (GO). Η κύρια διαφορά μεταξύ του οξειδίου του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου είναι, συνεπώς, ο αριθμός των στρωμάτων. Ενώ, δηλαδή, το οξείδιο του γραφίτη διαθέτει φυλλόμορφη δομή, αποτελούμενο από ένα σύστημα πολλαπλών στρωμάτων, το οξείδιο του γραφενίου αποτελείται από μία ή περισσότερες στιβάδες/φύλλα GO [19].



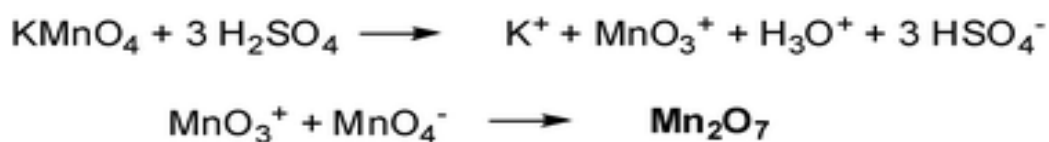
Εικόνα 1.11
Οξείδιο του γραφενίου [22].

Όπως προαναφέραμε, το οξείδιο του γραφενίου περιέχει μια σειρά δραστικών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, γεγονός που το καθιστά ένα πολύ καλό υποψήφιο υλικό για χρήση σε ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών. Παράδειγμα αποτελούν, τα σύνθετα και πολυμερή υλικά, συστήματα αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας, χημικοί αισθητήρες, τρανζίστορ πεδίου δράσης (FET) [18],[22].

1.4.1 Μέθοδοι Παραγωγής Οξειδίου Γραφίτη

Υπάρχουν τρεις κύριες μέθοδοι παρασκευής οξειδίου του γραφίτη από γραφίτη, ανάλογα τους οξειδωτικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται. Η μέθοδος του Staudenmaier (ST) που πραγματοποιείται με ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3), πυκνό διάλυμα H_2SO_4 και χλωριούχο κάλιο (KClO_3), του Hofmann (HO) που χρησιμοποιεί πυκνό νιτρικό (HNO_3), πυκνόθειϊκό οξύ H_2SO_4 και KClO_3 και η μέθοδος του Hummers (HU) που χρησιμοποιεί πυκνό H_2SO_4 αντί του HNO_3 , NaNO_3 και KMnO_4 . Το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου (GO) [20].

Επί του παρόντος, χρησιμοποιείται ευρέως η βελτιωμένη μέθοδος Hummers. Οι Hummers και Offeman ανέπτυξαν μια εναλλακτική μέθοδο οξειδωσης κατά την οποία ο γραφίτης αντιδρά με ένα μίγμα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄) και πυκνού θειικού οξέος (H₂SO₄), επιτυγχάνοντας υψηλά επίπεδα οξειδωσης. Αν και το υπερμαγγανικό κάλιο είναι ένα συνήθως χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό (π.χ. σε διϋδροξυλώσεις), το δραστικό είδος που συμμετέχει είναι, στην πραγματικότητα, το επταξείδιο του διαμαγγανίου (Σχήμα 1.1). Αυτό το σκούρο κόκκινο λάδι σχηματίζεται από την αντίδραση του υπερμαγγανικού καλίου με θειικό οξύ. Το διμεταλλικό επταξείδιο είναι πολύ πιο δραστικό από το μονομεταλλικό αντίστοιχο τετραοξείδιο και είναι γνωστό ότι εκρήγνυται όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 55 °C ή όταν εκτίθεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις. Το Mn₂O₇ διαθέτει την ικανότητα να οξειδώνει επιλεκτικά ακόρεστους αλειφατικούς διπλούς δεσμούς πάνω σε αρωματικούς διπλούς δεσμούς, οι οποίοι μπορεί να έχουν σημαντικές επιπτώσεις για τη δομή του γραφίτη και τις οδούς αντίδρασης που συμβαίνουν κατά την οξείδωση [20],[22].

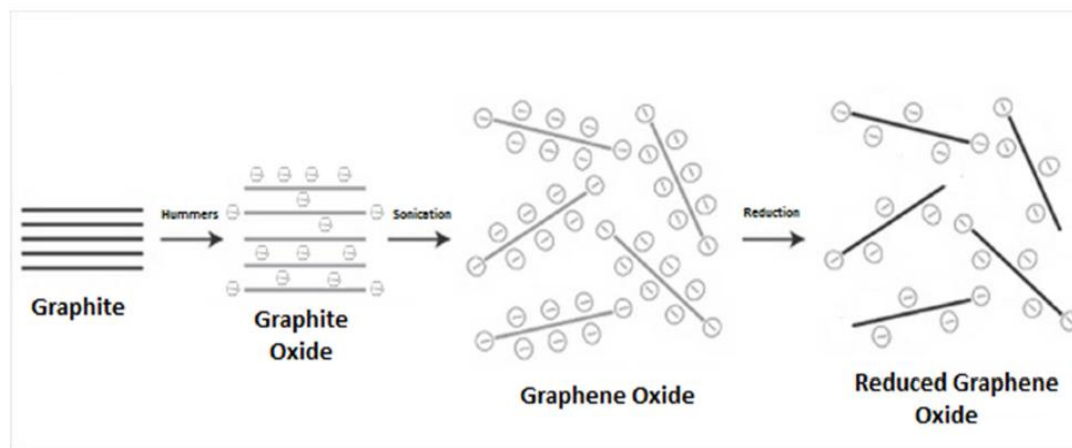


Σχήμα 1.1

Ο σχηματισμός του διμαγγανεστέρα (Mn₂O₇) από KMnO₄ παρουσία ισχυρού οξέος.

1.4.2 Από το Οξείδιο του Γραφίτη στο Οξείδιο του Γραφενίου

Για την παραγωγή οξειδίου του γραφενίου από το οξείδιο του γραφίτη χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι. Οι πιο κοινές τεχνικές είναι με τη χρήση υπερήχων, της ανάδευσης, ή ενός συνδυασμού των δύο. Η μέθοδος των υπερήχων είναι ένας χρόνο-αποδοτικός τρόπος και είναι εξαιρετικά επιτυχής στη δημιουργία γραφενίου (σχεδόν στα επίπεδα πλήρους αποφλοίωσης), αλλά μπορεί επίσης να βλάψει τις νιφάδες γραφενίου, μειώνοντας το μέγεθος επιφάνειας τους από τα μικρο σε νάνο, παράγοντας μια ευρεία ποικιλία μεγεθών των φύλλων γραφενίου. Η μηχανική ανάδευση είναι μια λιγότερο διαχειρίσιμη προσέγγιση και μπορεί να πάρει πολύ περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί. Για το λόγο αυτό ο συνδυασμός των ανάδευσης και χρήσης λουτρού υπερήχων φέρει πολύ καλύτερα αποτελέσματα και είναι εκείνη που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο [24]. Το επόμενο βήμα είναι η παραγωγή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO), ενός μονοστρωματικού, δηλαδή, υλικού απαλαγμένο από την πληθώρα δραστικών ομάδων Οξυγόνου. Η ευρύτερη διαδικασία περιγράφεται στην παρακάτω εικόνα (Εικ. 1.12).



Εικόνα 1.12

Από τον γραφίτη στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [24].

1.4.3 Μέθοδοι Αναγωγής Οξειδίου Γραφενίου (rGO)

Οι οξυγονούχες δραστικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου είναι οι 1,2-εποξειδικές, οι αλκοολικές ομάδες που βρίσκονται τοποθετημένες πάνω στα βασικά επίπεδα, καθώς και οι καρβοξυλικές και κετονο-ομάδες που είναι τοποθετημένες στις άκρες (Εικόνα 1.11). Είναι γνωστό ότι σημαντικές ποσότητες των εν λόγω οξυγονούχων ομάδων απομακρύνονται μέσω της χημικής αναγωγής με τη χρήση διαφόρων αναγωγικών μέσων. Έτσι, προκειμένου να αποκτηθεί GO το οποίο δεν περιέχει λειτουργικές ομάδες, η διεργασία της αναγωγής αποτελεί ουσιαστικό και αναγκαίο βήμα, που πρέπει να πραγματοποιηθεί. Για την απόκτηση ανηγμένου GO, έχουν εργαστηριακά διερευνηθεί διάφορες μέθοδοι αναγωγής, όπως:

- α) η χημική αναγωγή
- β) η αναγωγή διαμέσω θερμικής κατεργασίας
- γ) η ηλεκτροχημική αναγωγή [22].

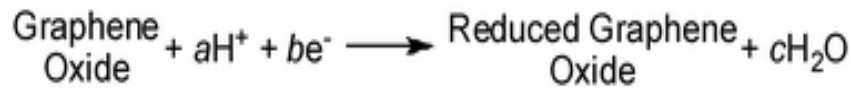
Στη χημική αναγωγή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιούνται συνήθως για την αναγωγή των οργανικών κετονών, καρβοξυλικών οξέων και εποξικών δραστικών ομάδων. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αναγωγικά μέσα είναι η υδραζίνη, ένυδρη υδραζίνη, βοροϋδρίδιο του νατρίου, π-φαινυλενοδιαμίνη, η υδροκινόνη και υδροθειώδες νάτριο.

Μία δεύτερη, συχνά χρησιμοποιούμενη, μέθοδος αναγωγής του GO είναι η θερμική αναγωγή (Thermal reduction), μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Αντί να χρησιμοποιούμε ένα χημικό αναγωγικό παράγοντα για την απογύμνωση της λειτουργικότητας του οξειδίου από την επιφάνεια, είναι δυνατόν να δημιουργήσουμε θερμοδυναμικά σταθερά είδη οξειδίων του άνθρακα με την άμεση θέρμανση του οξειδίου του γραφενίου σε κλίβανο. Η απολέπιση της στοιβαξης

πραγματοποιείται μέσω της εξώθησης του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την θέρμανση του GO στους 1050°C. Περίπου το 30% της μάζας του GO εξαφανίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποφλοίωσης, αφήνοντας πίσω κενές θέσεις και τοπογραφικά ελαττώματα σε όλο το γραφενικό δίκτυο. Τα ελαττώματα επηρεάζουν αναπόφευκτα τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του προϊόντος μειώνοντας το μήκος της διαδρομής της βαλλιστικής μεταφοράς και εισάγοντας τις θέσεις διασκορπισμού. Παρά τα δομικά αυτά ελαττώματα, όμως, μετρήθηκαν αποτελέσματα υψηλής αγωγιμότητας ($1000-2300 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) δείχνοντας την αποτελεσματική συνολική αναγωγή και την αποκατάσταση της ηλεκτρονικής δομής των υλικών. Εντούτοις, ο χρόνος της αντίδρασης παραμένει μεγάλος, αποτελώντας ένα σημαντικό μειονέκτημα εφαρμογής της θερμικής μεθόδου [22].

Για τον λόγο αυτό, οι ερευνητικές προσπάθειες στράφηκαν στην παραγωγή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου με μείωση του απαιτούμενου χρόνου κατεργασίας, καθώς και του απαιτούμενου κόστους. Πρόσφατα, το περιοδικό Science ανέφερε ότι οι Yang et al. χρησιμοποιώντας μία συσκευή μικροκυμάτων ως πειραματικό εξοπλισμό, με ισχύ 1 kW, χρησιμοποίησαν παλμικά μικροκύματα, εντός 1-2 δευτερολέπτων, για να επιτευχθεί η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε υλικό που περιέχει λειτουργικές ομάδες ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) [23]. Η μέθοδος που χρησιμοποιεί τη συσκευή μικροκυμάτων απέκτησε ευρεία εφαρμογή και έγινε αντικείμενο βάσης και ανάλυσης στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα, (όπως αναφέρεται και στο κεφ. 5 – ‘Πειραματική Διαδικασία’) κατά την διαδικασία αυτή, ο γραφίτης οξειδώνεται μερικώς χρησιμοποιώντας καθεστώς υψηλής υγρασίας και ξηραίνεται στους 60°C. Στη συνέχεια ακτινοβολείται με μικροκύματα και εκτίθεται σε υπερηχητικά κύματα έτσι ώστε ληφθούν μερικά στρώματα των ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO). Τέλος, το προϊόν που λαμβάνεται με τον τρόπο αυτό διασκορπίζεται σε αιθανόλη και υποβάλλεται εκ νέου σε κατεργασία με υπερήχους για 30 λεπτά. Μία σταθερή κolloειδής διασπορά σχηματίζεται, η οποία στη συνέχεια ξηραίνεται για τη συλλογή του στερεού προϊόντος. Η απόδοση σε ποσοστό 65% που αποκτάται σε αυτή τη διαδικασία φαίνεται να υπόσχεται εμπορευματοποίηση σε εφαρμογές όπως αποθήκευση ενέργειας, φωτοβολταϊκά, οπτοηλεκτρονικές συσκευές, κλπ. [25].

Τέλος, η ηλεκτροχημική αναγωγή, αναφέρεται στην ηλεκτροχημική απομάκρυνση των δραστικών ομάδων οξυγόνου. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εναπόθεση λεπτών μεμβρανών οξειδίου του γραφενίου σε διάφορα υποστρώματα (γυαλί, πλαστικό, ITO κ.λπ.), και την τοποθέτηση ηλεκτροδίων στα αντίθετα άκρα της μεμβράνης. Η μέθοδος χρησιμοποιεί τη γραμμική βολταμμετρία σάρωσης (Linear sweep voltammetry), με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης να είναι πολύ θετικά. Παρ’όλα αυτά, ο ακριβής μηχανισμός της παραμένει ασαφής, αφήνοντας ένα ανοιχτό πεδίο έρευνας. Μια αρκετά ικανοποιητική προσέγγιση της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζεται στο σχήμα παρακάτω (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2

Ηλεκτροχημική αναγωγή Οξειδίου γραφενίου [22] .

1.4.4 Ιδιότητες του Οξειδίου του Γραφενίου

Ένα από τα πλεονεκτήματα του οξειδίου του γραφενίου είναι η μεγάλη ικανότητα διασποράς του σε νερό και άλλους οργανικούς διαλύτες, καθώς και σε διαφορετικές μήτρες, λόγω της παρουσίας των χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στο μόριο του. Αυτό αποτελεί πολύ σημαντική ιδιότητα κατά την ανάμειξη του υλικού με κεραμικές ή πολυμερείς μήτρες, στην προσπάθεια βελτίωσης των ηλεκτρικών και μηχανικών του ιδιοτήτων. Επιπρόσθετα, το οξύ οξειδίου του γραφενίου λόγω των δραστικών ομάδων οξυγόνου, θεωρείται ως ένα από τα καλύτερα απορροφητικά υλικά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων [18], [19].

Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το οξύ οξειδίου του γραφενίου συχνά περιγράφεται ως ηλεκτρικός μονωτής, λόγω της διατάραξης των δικτύων σύνδεσης sp^2 στο γραφενικό πλέγμα. Επιπλέον, διαθέτει μεγάλη επιφάνεια έως $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ (θεωρητική τιμή) και μπορεί εύκολα να ληφθεί από φθινό φυσικό γραφίτη σε μεγάλη κλίμακα. Το οξύ οξειδίου του γραφενίου (GO) αποτελεί συστατικό για έναν νέο τύπο νανοϋλικών άνθρακα, έχοντας προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών για την εφαρμογή του όχι μόνο σε βιολογικούς τομείς και ηλεκτρονικά συστήματα, αλλά και στην επεξεργασία λυμάτων. Υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους μπορεί να λειτουργήσει το οξύ οξειδίου του γραφενίου, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή. Για την οπτοηλεκτρονική, για βιολογικά συστήματα ή ως υλικό απελευθέρωσης φαρμάκων, για παράδειγμα, είναι δυνατόν να υποκατασταθούν αμίνες στην δομή του γραφενίου, με σκοπό να αυξηθεί η ικανότητα διασποράς των χημικώς τροποποιημένων γραφενίων σε οργανικούς διαλύτες [21].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ

2.1 Κβαντικές τελείες Γραφενίου (GCD)

Με τον όρο κβαντικές τελείες εννοούμε ανόργανους ημαγώγιμους ημικρυστάλλους μεγέθους 2-10nm, δηλαδή μικρότερο από την εξιτονική ακτίνα Bohr. Το πλέον σύνηθες σχήμα τους είναι το σφαιρικό, σχήμα που διαθέτουν τα πραγματικά άτομα, και για το λόγο αυτό αποκαλούνται ως “τεχνητά άτομα”. Οι κβαντικές τελείες μπορούν να περιέχουν ηλεκτρόνια ή ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, τα οποία λόγω του μικρού μεγέθους τους περιορίζονται σε μηδενικές διαστάσεις (0 D). Χάρη στα παραπάνω, το μέγεθος και το σχήμα των QDs μπορεί να καθοριστεί με ακρίβεια ενώ το ενεργειακό φάσμα που παρουσιάζουν είναι γραμμικό [35].

Οι κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs) έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω των μοναδικών τους ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων. Η διαίρεση φύλλου του γραφενίου σε μικρότερα τμήματα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία GQDs, με διάμετρο μικρότερη από 20 nm, διαθέτοντας διαφορετικά σχήματα και άκρα. Οι εξαιρετικές ιδιότητες των GQDs προκύπτουν από τον περιορισμό των ηλεκτρονίων στις πεπερασμένες τους διαστάσεις οδηγώντας σε αύξηση του ενεργειακού χάσματος, το οποίο εξαρτάται έντονα από το σχήμα, τα άκρα και το μέγεθος που διαθέτουν [36].

Λόγω της ύπαρξης των GQDs, εμφανίζονται νέες καταστάσεις, που ονομάζονται καταστάσεις άκρων, στην περιοχή χαμηλής ενέργειας οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα (εξαγωνικό και τριγωνικό) και τον τερματισμό ακμής. Παράδειγμα αποτελούν, οι ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των GQDs που εξαρτώνται άμεσα από το σχήμα και τις ακμές. Επιπλέον, στα τριγωνικά GQDs (TGQDs), εμφανίζεται μια ζώνη εκφυλισμένων καταστάσεων. Ο εκφυλισμός της ζώνης μηδενικής ενέργειας είναι ανάλογος προς το μέγεθος των τελειών και συγκέντρωσε πρόσφατα πλούσια βιβλιογραφία. Η ηλεκτρονική δομή και ο μαγνητισμός που σχετίζονται με τη ζώνη μηδενικής ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρικά, οπτικά και μαγνητικά. Επιπλέον, έχει διερευνηθεί η επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου στις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-οπών στις GQDs. Το πλεονέκτημα της εφαρμογής εξωτερικών ηλεκτρικών πεδίων είναι ότι μπορούν να ρυθμίσουν τον διαχωρισμό της εκφυλισμένης ζώνης μηδενικής ενέργειας και στη συνέχεια να προσαρμόσουν το μήκος κύματος οπτικής διαπερατότητας [37].

Οι οπτικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών γραφενίου (GQDs) έχουν μελετηθεί εντατικά με φασματοσκοπία απορρόφησης και φωτοφωταύγειας (PL) στα ορατά και υπεριώδη μήκη κύματος. Λόγω της ποικίλης μορφολογίας των κβαντικών τελειών, κάθε δείγμα GQD έχει το ξεχωριστό χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης και φωταύγειας. Σε γενικές γραμμές,

ωστόσο, οι GQD με χρήση φασματοφωτόμετρων UV-vis δείχνουν μια ισχυρή κορυφή απορρόφησης η οποία προέρχεται από την $\pi - \pi^*$ μετάπτωση. Πηγαίνοντας σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, μπορούν να παρατηρηθούν αιχμές μετάπτωσης $\eta - \pi^*$ με σχετικά μικρότερη απορρόφηση. Αυτές οι κορυφές απορρόφησης μπορούν να συντονιστούν τόσο με φυσικές όσο και με χημικές μεθόδους. Το σχήμα, το μέγεθος και η δομή των άκρων παίζουν ρόλο στη θέση των κορυφών απορρόφησης των δραστικών ομάδων και γενικά επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους. Συνεπώς, οι κβαντικές τελείες γραφενίου έχουν δείξει ισχυρή φωτοφωταύγεια στο ορατό φως, η οποία μπορεί να ρυθμιστεί με την αλλαγή των προαναφερθεισών παραμέτρων και το μήκος κύματος διέγερσης [39].

Τέλος, από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των GQDs είναι το γεγονός ότι αποτελούνται από άνθρακα, το οποίο υπάρχει σε αφθονία στην φύση και διαθέτει χαμηλή τοξικότητα, σε αντίθεση με τις απλές κβαντικές τελείες. Επίσης, τροποποιήσεις στην μοριακή δομή των κβαντικών τελειών γραφενίου, με την προσθήκη, για παράδειγμα της καρβοξυλομάδας (COOH), έχει αποδειχθεί ότι διαφοροποιεί τις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες του καθώς επίσης και τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των νανοϋλικών άνθρακα. Για το σκοπό αυτό, παραμένει ανοιχτή ακόμα η έρευνα για την βελτιστοποίηση σύνθετων νανοϋλικών με βάση το γραφένιο με σκοπό την επίτευξη καλύτερων ιδιοτήτων για τη μελλοντική εκμετάλλευσή τους σε εφαρμογές [38].

2.2 Νανοϋβριδικά Υλικά

Ένα νανοδομημένο υλικό ορίζεται ως έχον εσωτερική ή επιφανειακή δομή στην νανοκλίμακα (10^{-9} m). Η δομή αυτή προκύπτει λόγω της παρουσίας παρακείμενων στοιχείων με μία ή περισσότερες διαστάσεις στη νανοκλίμακα. Επί του παρόντος, το καλύτερο παράδειγμα των νανοδομημένων υλικών είναι τα σύνθετα υλικά που περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα νανο-υλικά ενσωματωμένα σε μια μήτρα. Προκειμένου να τα διακρίνουμε από τα υλικά στα οποία τα ενσωματωμένα υλικά είναι μεγαλύτερα από τη νανοκλίμακα, τα νανοδομημένα σύνθετα μπορούν να καλούνται νανοσύνθετα ή νανοϋβριδικά υλικά. Στόχος της σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών αποτελεί η βελτίωση των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος [26].

Τα νανοσύνθετα αποτελούν υλικά υψηλής απόδοσης και παρουσιάζουν ασυνήθιστους συνδυασμούς προέλευσης και μοναδικές δυνατότητες σχεδίασης. Με εκτιμώμενο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης περίπου 25% και ταχύτερη ζήτηση σε πλαστικά και ελαστομερή, η δυναμική τους είναι τόσο εντυπωσιακή ώστε τα υλικά αυτά είναι χρήσιμα σε ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών, από τη συσκευασία έως τις βιοϊατρικές εφαρμογές. Οι εφαρμογές των νανοσύνθετων υλικών είναι φιλικές προς το περιβάλλον και προσφέρουν νέες τεχνολογίες και επιχειρηματικές ευκαιρίες σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως στην αεροδιαστημική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στα ηλεκτρονικά συστήματα και στην βιοτεχνολογία [27].

Το γραφένιο και τα παραγωγά του (GO, rGO) λόγω των πολύ ενδιαφέρουσων ηλεκτρικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένων την μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους και του επίπεδου σχήματός τους αποτελούν ένα πολύ καλό συστατικό σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών, τα οποία μπορούν να βρουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, ανοίγοντας, ταυτόχρονα, ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο έρευνας και μελέτης των νέων αυτών υλικών [28].

2.2.1 Νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου και παραγώγων του με ανόργανες δομές

Η δημιουργία σύνθετων νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου και παραγώγων του, λαμβάνει χώρα με την εναπόθεση διαφόρων ανόργανων μεταλλικών ή μη, σωματιδίων νανοκλίμακας στα φύλλα του γραφενίου με σκοπό την δημιουργία υλικών με ελεγχόμενο σχήμα, μέγεθος και κρυσταλλικότητα, τα οποία έχουν πολλές μελλοντικές εφαρμογές. Παραδείγματα εφαρμογών αποτελούν οι χημικοί αισθητήρες, τα συστήματα ενέργειας, τα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου και οι καταλύτες [30].

Η αποθήκευση υδρογόνου παραμένει το κύριο εμπόδιο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας υδρογόνου. Ευρύ φάσμα πορώδων υλικών έχει μελετηθεί τις τελευταίες δεκαετίες για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, που συμπεριλαμβάνουν μέταλλα οργανικού πλαισίου (MOF), υλικά από το ομοιοπολικό οργανικό πλαίσιο (COF's) και ποικιλία υλικών άνθρακα με νανοδομή. Τα υλικά άνθρακα θεωρούνται οι κυριότεροι υποψήφιοι για την αποθήκευση υδρογόνου καθώς διαθέτουν ικανότητες τόσο απορρόφησης όσο και χημειορρόφησης. Για παράδειγμα, οι εξαιρετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν στην αποθήκευση υδρογόνου είναι ήδη γνωστές για τους ενεργοποιημένους άνθρακες, τους νανοσωλήνες άνθρακα, τις νανοϊνες γραφίτη και τους άνθρακες που προέρχονται από καρβίδια. Τα μεγάλα πλεονέκτημα των νανοδομημένων υλικών άνθρακα είναι η μεγάλη επιφάνεια που διαθέτουν, η χημική τους σταθερότητα και οι δυνατότητες παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα, ενώ το κύριο μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι η σχετικά χαμηλή χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος [29],[31].

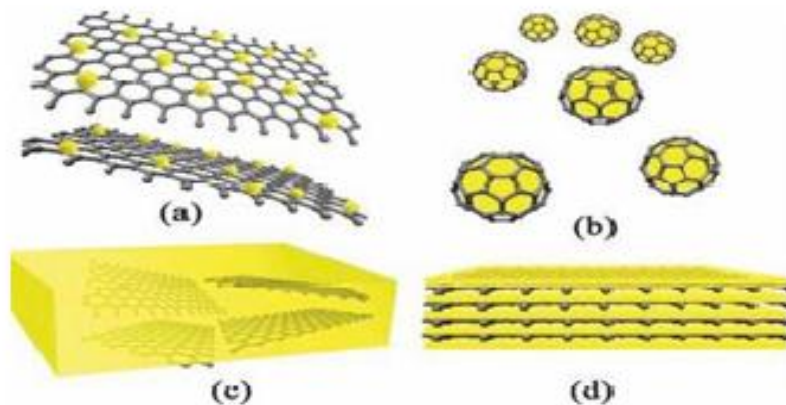
Πολλές μελέτες ανέφεραν πρόσφατα ότι η προσθήκη διαφόρων νανοσωματιδίων (π.χ. Pt, Pd, TiO₂) στο γραφένιο παρέχει αύξηση της απορρόφησης του υδρογόνου κατά 10-500%. Μεγάλο ενδιαφέρον, επομένως, παρουσιάζουν νανοϋβριδικά υλικά του γραφενίου και των παραγώγων του σε συνδυασμό με διάφορες μεταλλικές ενώσεις όπως οξειδία, νιτρίδια, ανόργανα υλικά και χαλκογενίδια. Οι δραστικές ομάδες στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου (GO) προσφέρουν εφικτούς τρόπους περαιτέρω συνθέσεως με άλλα είδη για να βελτιώσουν την ενέργεια δέσμευσης H₂ και επομένως τη χωρητικότητα αποθήκευσης του υλικού. Για παράδειγμα, οι αρχικοί υπολογισμοί από τον Wang και τους συναδέλφους προέβλεπαν ότι τα άτομα Ti μπορούν να σταθεροποιηθούν από τις ομάδες υδροξυλίου

στην επιφάνεια του GO και ταυτόχρονα να διατηρήσουν επαρκή χημική δραστικότητα για να απορροφήσουν μόρια H_2 [29].

Τα προκύπτοντα μαγνητικά και ημιαγώγιμα νανοϋλικά είναι αυτά που έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από το μεγάλο εύρος των μεταλλικών ενώσεων που προαναφέρθηκαν. Το ενδιαφέρον αυτό παρουσιάζεται χάρη στο γεγονός ότι πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου μεταξύ των γραφενικών επιπέδων και των ημιαγώγιμων ή μαγνητικών νανοσωματιδίων που προστίθεται καθώς και στις ηλεκτρικές ή μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα γραφενικά επίπεδα. Τα νανοσωματίδια αυτά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως ένα μεγάλο ποτάμι μεταφοράς ηλεκτρονίων, γεγονός το οποίο ενισχύει τις ιδιότητές του υλικού [28].

Η σύνθεση των ανόργανων νανοσωματιδίων στο γραφενικό δίκτυο παρουσιάζονται στην εικόνα 2.1 και μπορεί να επιτευχθεί διαμέσω τεσσάρων διαφορετικών μηχανισμών :

1. Ο πρώτος τρόπος περιλαμβάνει την επικάθιση των μεταλλικών ή μη σωματιδίων επάνω στο γραφενικό πλέγμα, το οποίο και αποτελεί το υπόστρωμα που υποστηρίζει τα σωματίδια. Η ανάπτυξη αυτή του νανοϋβριδικού υλικού είναι ιδανική για υλικά τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως χημικοί αισθητήρες ή ως καταλύτες (εικόνα 2.1a).
2. Ο δεύτερος μηχανισμός παρουσιάζεται στην εικόνα 2.1b και περιλαμβάνει την περιτύλιξη των νανοσωματιδίων από το γραφενικό πλέγμα. Κατά αυτόν τον τρόπο, αποφεύγεται η πιθανή συσσωμάτωση των ανόργανων νανοσωματιδίων, αφού ο χώρος μεταξύ τους καταλαμβάνεται από τα γραφενικά φύλλα.
3. Στον τρίτο μηχανισμό τα φύλλα του γραφενίου λειτουργούν ως πληρωτικό νανοϋλικό και διασκορπίζονται στη μήτρα του ανόργανου υλικού. Αυτός ο τρόπος χρησιμοποιείται όταν το ανόργανο σωματίδιο είναι πολυμερές ή κεραμικό υλικό (εικόνα 2.1c).
4. Ο τέταρτος μηχανισμός πραγματοποιείται με σχηματισμό πολυεπίπεδης δομής που σχηματίζεται με την εναλλάξ στοίβαξη σε μορφή φύλλων των ανόργανων νανοσωματιδίων και νανοσωματιδίων γραφενίου ή παραγώγων του (GO ή rGO), όπως διακρίνεται στην παρακάτω εικόνα (2.1d). Τα προκύπτοντα νανοϋλικά είναι κατάλληλα για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας [32].



Εικόνα 2.1

Διαφορετικοί μηχανισμοί ανάπτυξης σύνθετων νανοϋλικών με βάση το γραφένιο και τα παράγωγά του [31].

2.2.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/GO και ανόργανων δομών

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι που επιτρέπουν την κατασκευή σύνθετων νανοϋλικών με διαφορετική μορφολογία, μέγεθος και διαστάσεις οι οποίες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των τελικών προϊόντων για την εκάστοτε εφαρμογή τους. Ωστόσο, όλες οι τεχνικές σύνθεσης μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες, την *in situ* κρυστάλλωση και την *ex-situ* υβριδοποίηση [33].

2.2.2.1 Ex-situ υβριδοποίηση

Η *ex-situ* υβριδοποίηση βασίζεται στην ανάμειξη ανόργανων νανοϋλικών με καθορισμένη δομή και σύνθεση με πρόδρομες ενώσεις γραφενίου, με στόχο την πρόσδεση των ανόργανων σωματιδίων σε τμήματα οξυγόνου που υπάρχουν στην επιφάνεια του GO ή του rGO μέσω ομοιοπολικής ή μη ομοιοπολικής αλληλεπίδρασης. Απαραίτητη είναι η επιφανειακή τροποποίηση των νανοκρυστάλλων ή των φύλλων γραφενίου ή και των δύο πριν την ανάμειξη, ώστε να βελτιωθεί η ικανότητά τους να αναμειγνύονται με το διαλύτη και να αυξηθεί η χωρική αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Παρόλο που η μέθοδος αυτή φέρει σύνθετα νανοϋβριδικά υλικά με επιθυμητά χαρακτηριστικά, μερικές φορές παρατηρείται χαμηλή πυκνότητα νανοσωματιδίων και μη ομοιόμορφη κάλυψη των γραφενικών φύλλων του GO ή του rGO [34].

2.2.2.2 In situ κρυστάλλωση

Η επί τόπου κρυστάλλωση, η οποία είναι η πιο κοινή μέθοδος, βασίζεται στην άμεση και ομοιογενή ανάπτυξη νανοϋλικών (όπως νανοσωματίδια, νανοσωλήνες ή νανοφίλμ) στην επιφάνεια ενός προδρόμου υλικού, κυρίως οξειδίου του γραφενίου (GO ή rGO). Η επιτόπια κρυστάλλωση βασίζεται στην ανάμειξη GO ή rGO και των διαλυτών προδρόμων των ανόργανων υλικών σε διαλύτη, ακολουθώντας χημική, θερμική, οπτική ή υπερηχητική επεξεργασία του μίγματος για την τελική πρόσδεση των ανόργανων νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του γραφενίου. Οι θέσεις οξυγόνου του GO λειτουργούν ως σημεία πυρήνωσης για την προσαρμογή του μεγέθους, της μορφολογίας και της κρυσταλλικότητας των νανοσωματιδίων και επιτρέπουν την αποτελεσματική διεπιφανειακή επαφή των νανοϋλικών στα γραφενικά φύλλα με σκοπό να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι *in situ* μέθοδοι παρασκευής νανοϋβριδικών υλικών περιλαμβάνουν:

α) τις μεθόδους εναπόθεσης μέσω διαλυμάτων (χημική αναγωγή, ηλεκτροχημική εναπόθεση, ηλεκτρολυτική εναπόθεση, φωτοχημική αναγωγή, εναπόθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα, επιβολή υπερήχων)

β) την υδροθερμική ή διαλυτοθερμική μέθοδο

γ) την εναπόθεση μέσω αέριας φάσης.

Ενδεικτικά αναφέρονται η μέθοδος sol-gel και η υδροθερμική/διαλυτοθερμική επεξεργασία οι οποίες έχουν αξιοποιηθεί ευρύτατα για την κατασκευή σύνθετων υλικών βασισμένων σε γραφένιο μέσω ανάπτυξης ενός σταδίου ή με μια διαδικασία αντίδρασης πολλαπλών σταδίων. Η μέθοδος Sol-gel βασίζεται στη μετάβαση φάσης από ένα πρόδρομο κολλοειδές υγρό, σε ένα στερεό πήκτωμα μέσω μιας σειράς αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η αποτελεσματική πρόσδεση του ανόργανου νανοσωματιδίου στις ομάδες υδροξυλίου (OH) του GO/rGO με χημική σύνδεση. Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή σύνθετων νανοϋβριδικών υλικών είναι ως επί το πλείστον αλκοξείδια μετάλλων, χλωριούχα μέταλλα και οργανομεταλλικές ενώσεις.

Η υδροθερμική ή διαλυτοθερμική μέθοδος περιλαμβάνει την κρυστάλλωση των ανόργανων νανοϋλικών στα φύλλα γραφενίου με την ταυτόχρονη αναγωγή του GO σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση και χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή σύνθετων φωτοκαταλυτών. Μπορεί να λάβει χώρα με ή χωρίς αναγωγικά μέσα, ξεκινώντας από ένα υδατικό-αλκοολικό διάλυμα. Όλες οι αναθεωρημένες μελέτες σχετικά με την *in situ* σύνθεση υποδεικνύουν ότι το οξείδιο του γραφενίου (GO) είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη πρόδρομος ουσία του γραφενίου λόγω του υψηλού αριθμού υδρόφιλων δραστικών ομάδων που επιτρέπει την ανάμειξη και επεξεργασία του με νερό [33],[34].

Παρακάτω, γίνεται εκτενέστερη ανάλυση για την μέθοδο εναπόθεσης υποβοηθούμενη με αντιδραστήρα μικροκυμάτων, που αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2.2.2.2.1 Σύνθεση Υποβοηθούμενη με μικροκύματα

Η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών υποβοηθούμενη από αντιδραστήρα μικροκυμάτων αποτελεί την πιο ταχεία μέθοδο, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες *in situ* διαδικασίες, λαμβάνοντας χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες με σκοπό την παραγωγή σύνθετων υλικών GO-ανόργανων δομών. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την επαγωγή πυρήνωσης και ανάπτυξης μικρών και ομοιογενών σωματιδίων στο γραφενικό δίκτυο, δημιουργώντας αποτελεσματικά σύνθετα νανοϋβριδικά υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες. Κάνοντας χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων, ελαχιστοποιείται η απαιτούμενη ενέργεια της διεργασίας και η διεξαγωγή των αντιδράσεων γίνεται σε ασφαλείς συνθήκες προς αποφυγήν ατυχημάτων. Το γεγονός αυτό την καθιστά μια μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον, δημιουργώντας τις καταλληλότερες συνθήκες για μελλοντικές εφαρμογές [41].

Με τα χρόνια, μελέτες σχετικά με τη χρήση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων (MW) στη σύνθεση και την επεξεργασία των υλικών προσελκύουν μεγάλη προσοχή, ειδικά εκείνες που σχετίζονται με την πυροσυσσωμάτωση με χρήση μικροκυμάτων. Στην πραγματικότητα, κάθε υλικό κατάλληλο για θέρμανση με μικροκύματα (MW) είναι ένας πιθανός υποψήφιος για μία από τις πολλές πιθανές χρήσεις του MW, για τη σύνθεση υλικών ή την επεξεργασία αυτών όπως είναι η παραγωγή μικρο- και νανοδομών, η επιφανειακή επικάλυψη, οι θερμικές επεξεργασίες, η παραγωγή σύνθετων υλικών καθώς και λειτουργικά διαβαθμισμένων υλικών με μεθόδους υδριδίων και αφυδάτωσης.

Η ενέργεια μικροκυμάτων μεταδίδεται απευθείας μέσω της αμοιβαίας αντίδρασης μεταξύ των μορίων και του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, το οποίο μετατρέπει την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια σε θερμική. Τα μικροκύματα μπορούν να διεισδύσουν σε υλικά, καταθέτωντάς τους ενέργεια. Η μετάδοση της ενέργειας δεν βασίζεται στη διάχυση της επιφάνειας και επομένως τα παχύτερα υλικά μπορούν να θερμανθούν εξίσου γρήγορα. Η μοναδική ικανότητα της μικροκυματικής ακτινοβολίας να παράγει και να μεταφέρει θερμότητα είναι μια περιοχή που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της αποτελεσματικότητας της μεθόδου στην αποσύνθεση των χλωρο-οργανικών ουσιών. Εκτός της εξοικονόμησης ενέργειας, η μέθοδος αυτή διαθέτει πολλά άλλα συναρπαστικά πλεονεκτήματα, όπως απλές πρώτες ύλες, ομοιόμορφη θέρμανση των δειγμάτων, υψηλή απόδοση στα τελικά προϊόντα και καλύτερη επιλεκτικότητα. Η μέθοδος μικροκυμάτων έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για τη σύνθεση διαφόρων υλικών. Παράδειγμα αποτελεί η παραγωγή γραφενίου υψηλής απόδοσης μέσω της χρήσης αντιδραστήρα μικροκυμάτων για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου [40],[42].

Οι αντιδραστήρες μικροκυμάτων είναι κατασκευασμένοι από υλικά τα οποία είναι διαπερατά στην ακτινοβολία των μικροκυμάτων όπως χαλαζία ή τεφλόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πραγματοποιείται ταχύτερα η μεταφορά ενέργειας η οποία μεταφέρεται κατευθείαν στα μόρια του μείγματος. Στους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης όπως είναι ο λύχνος Bunsen, το ελαιόλουτρο, ο θερμαντικός μανδύας κ.α. κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Η μεταφορά θερμότητας από την εξωτερική πηγή θέρμανσης οδεύει αρχικά στην επιφάνεια του δοχείου και σταδιακά προς το εσωτερικό αυτού για να θερμάνει το δείγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η θέρμανση να είναι αργή και η θερμοκρασία του δοχείου να είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία του μείγματος. Το γεγονός αυτό, συνηγορεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος κατεργασίας που χρησιμοποιεί αντιδραστήρα μικροκυμάτων είναι η καταλληλότερη και πιο αποτελεσματική για την άμεση και ομοιόμορφη θέρμανση των δειγμάτων [42].

Η χρήση μικροκυματικής (MW) ακτινοβολίας για την θέρμανση των μετάλλων αποτελεί έναν ακόμα τομέα εφαρμογής της μεθόδου, φέροντας πολύ καλά αποτελέσματα. Στα μέταλλα, η θέρμανση με MW εξαρτάται από το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας που σχετίζεται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος. Τα μέταλλα με υψηλότερη αγωγιμότητα έχουν χαμηλότερα βάθη διείσδυσης. Κατά συνέπεια, τα χύδην μέταλλα αντανακλούν την ακτινοβολία MW σε θερμοκρασία δωματίου και δεν μπορούν να θερμανθούν αποτελεσματικά. Ωστόσο, οι μεταλλικές σκόνες μπορούν να θερμανθούν εύκολα με μικροκύματα επειδή κάθε μεμονωμένο σωματίδιο μετάλλου καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα οξειδίου (διηλεκτρικό κέλυφος) που παρεμποδίζει τη διήθηση μεταξύ γειτονικών σωματιδίων και αυξάνει την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Επιπλέον παράγοντες που επηρεάζουν τη θέρμανση των μετάλλων σε MW εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, είναι το σχήμα, η μάζα, η κατανομή ακτινοβολίας στο θάλαμο του φούρνου, η παρουσία διηλεκτρικών δευτερευουσών φάσεων και τα μικροδομικά χαρακτηριστικά (για παράδειγμα, υψηλή συγκέντρωση ελαττωμάτων επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του μετάλλου). Τέλος, μια επιπλέον ενδιαφέρουσα εφαρμογή θέρμανσης με MW στην επιστήμη των υλικών, είναι η σύνθεση των διαμεταλλικών ενώσεων [43]

2.2.3 Εφαρμογές Νανοϋβρικών Υλικών Γραφενίου και Παραγώγων του

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το γραφένιο μπορεί να συνδυαστεί με διάφορα ανόργανα νανοϋλικά με ποικίλες τεχνικές σύνθεσης. Τα προκύπτοντα νανοϋλικά, αναμένεται όχι μόνο να διατηρήσουν τις ιδιότητες του γραφενίου και των δεύτερων συστατικών, αλλά επίσης να ενισχύσουν σημαντικά τις εγγενείς ιδιότητες λόγω της συνεργιστικής επίδρασης μεταξύ τους. Παρακάτω, παρουσιάζονται οι βελτιωμένες επιδόσεις των νανοσύνθετων γραφενικών υλικών με ανόργανες ενώσεις, στη χρήση τους ως καταλύτες, στην αποθήκευση και τη μετατροπή ενέργειας, στους αισθητήρες και σε πολλές ακόμα εφαρμογές.

Τα νανοϋλικά άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως υποστήριξη για την ακινητοποίηση ανόργανων καταλυτών, κυρίως λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, της εξαιρετικής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας, της χαμηλής τιμής, της υψηλής χημικής αδράνειας και της εύκολης τροποποίησης τους. Όπως και άλλοι καταλύτες με βάση τον άνθρακα, έτσι και τα ανόργανα νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου έχουν αναπτυχθεί ως ενεργοί καταλύτες σε χημικές, όπως η κατάλυση αντιδράσεων σύζευξης C-C, σε ηλεκτροχημικές (ηλεκτροκατάλυση) και φωτοχημικές (φωτοκατάλυση) αντιδράσεις.

Η ταχεία ανάπτυξη του γραφενίου παρέχει νέες ευκαιρίες για την πρόοδο της αναλυτικής επιστήμης. Σήμερα, τα νανοφύλλα γραφενίου με μεγάλη ενεργό περιοχή και υψηλή αγωγιμότητα έχουν εισαχθεί στην αναλυτική χημεία και έχουν χρησιμοποιηθεί λειτουργικά σε συστήματα ανάλυσης και ανίχνευσης. Παράδειγμα αποτελεί η εφαρμογή ανόργανων νανοσύνθετων γραφενίου στην κατασκευή αισθητήρων αερίου υψηλής απόδοσης και βιοαισθητήρων.

Σήμερα, τα μαγνητικά νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς της βιοτεχνολογίας, της βιοϊατρικής και της περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Παραδείγματα αποτελούν η στοχευμένη απελευθέρωση φαρμάκων, η απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού καθώς και η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων ή των ιόντων βαρέων μετάλλων.

Η αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας και οι αυξανόμενες ανησυχίες για την ατμοσφαιρική ρύπανση και την υπερθέρμανση του πλανήτη έχουν ενθαρρύνει τις προσπάθειες για την ανάπτυξη συσκευών αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας με υψηλή πυκνότητα ισχύος και ενέργειας. Τα υλικά με βάση το γραφένιο θεωρούνται ως μία από τις πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές, ως υλικά ηλεκτροδίων σε συσκευές που σχετίζονται με την ενέργεια, λόγω της πολύ υψηλής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας, της μεγάλης επιφάνειας, της καλής χημικής σταθερότητας και της εξαιρετικής μηχανικής αντοχής που παρουσιάζουν. Πρόσφατα, νανοσύνθετα υλικά γραφενίου-ανόργανων δομών έχουν χρησιμοποιηθεί σε συσκευές αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας, όπως υπερπυκνωτές, μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIB), κυψέλες καυσίμου και ηλιακά κελιά [31].

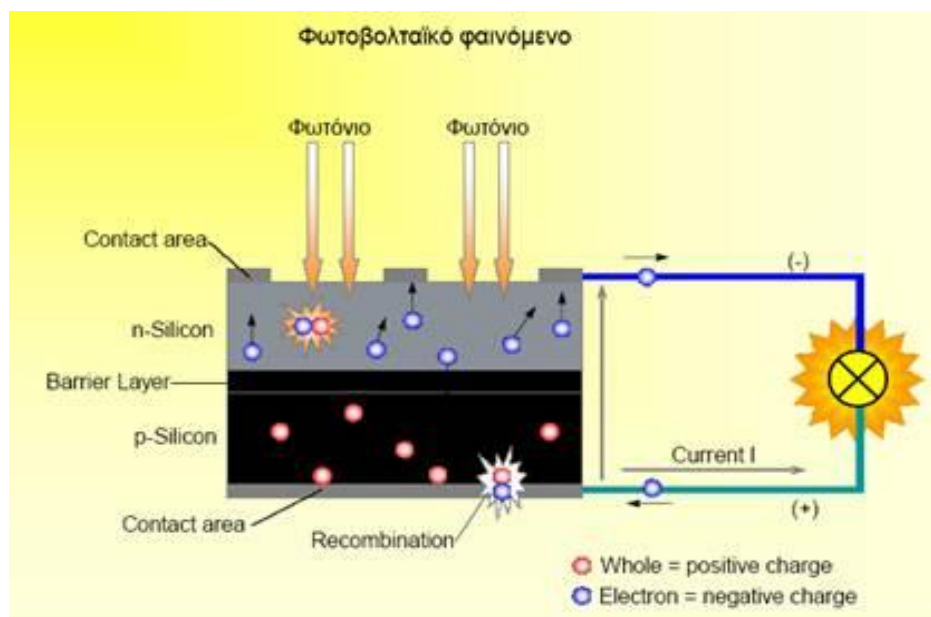
Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζεται αναλυτικά η εφαρμογή των νανοσύνθετων υλικών γραφενίου στα ηλιακά κελιά ή ηλιακές κυψελίδες, που αποτελούν πεδίο εφαρμογής των εργαστηριακά παρασκευασμένων δειγμάτων της παρούσας μελέτης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

3.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το 1839, πειραματιζόμενος με ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια μετάλλου, ο Γάλλος πειραματικός φυσικός Edmund Becquerel, ανακάλυψε ότι όταν εκθέτει ορισμένα υλικά στο ηλιακό φως έχουν την ικανότητα να δημιουργούν ένα αδύναμο ηλεκτρικό ρεύμα. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε “φωτοβολταϊκό φαινόμενο”. Τα ηλιακά κελιά είναι συσκευές που μετατρέπουν την ενέργεια του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια και βασίζονται τη λειτουργία τους στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

Όταν τα φωτόνια, τα οποία είναι μικροσκοπικά σωματίδια ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας προερχόμενα από το ηλιακό φως, απορροφούνται από ένα φωτοβολταϊκό κελί το οποίο περιέχει ένα ημιαγωγικό υλικό όπως το πυρίτιο ή την πλατίνα, η ενέργεια από το φωτόνιο μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρόνιο. Το ενεργοποιημένο ηλεκτρόνιο είναι εκείνο που παράγει τελικά το ηλεκτρικό ρεύμα, μετακινούμενο από την αρχική του θέση, αφήνοντας πίσω μια κενή θέση-θετική οπή. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όταν τα φωτόνια διεγείρουν ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε κατάσταση ηρεμίας, αυτή μετά την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος τείνει σταδιακά να επανέλθει. Εντούτοις, στις φωτοβολταϊκές συσκευές, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι παραχθείσες οπές πρέπει να συλληθούν χωριστά ώστε να υπάρξει μετακίνηση φορτίου, δηλαδή ροή ρεύματος [44].

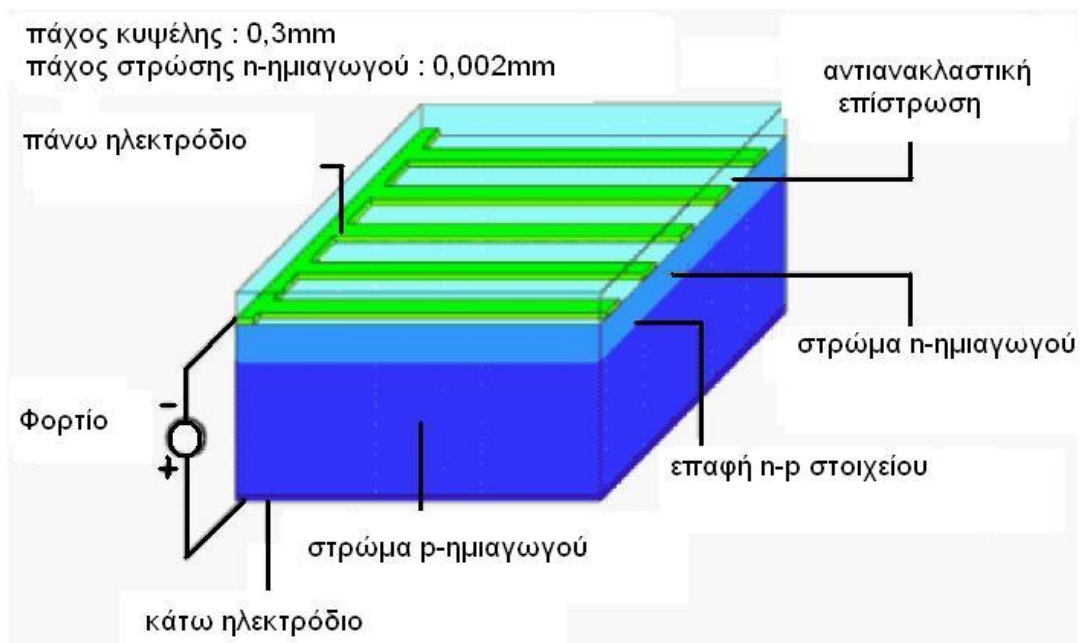


Εικόνα 3.1
Φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

3.2 Ηλιακή Κυψελίδα

3.2.1 Δομή Ηλιακής Κυψελίδας

Το κύριο συστατικό ενός φωτοβολταϊκού συστήματος είναι τα φωτοβολταϊκά ηλιακά στοιχεία (ή φωτοστοιχεία ή ηλιακά κελιά ή ηλιακές κυψελίδες). Οι ηλιακές κυψελίδες αποτελούνται από δυο ηλεκτρόδια ένα θετικό και ένα αρνητικά «φορτισμένο». Για να παραχθεί ηλεκτρισμός πρέπει μέσα στην κυψελίδα τα ηλεκτρόνια να κινούνται από τον θετικό στον αρνητικό πόλο. Όταν η κυψελίδα φωτιστεί δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των στρώσεων, η οποία μπορεί να ληφθεί από τους πόλους. Μια τυπική ηλιακή κυψελίδα φαίνεται στην εικόνα 3.2, η επεξήγηση δε της λειτουργίας στην οποία βασίζεται αναλύεται στην επόμενη παράγραφο [47].



Εικόνα 3.2
Δομή ηλιακής κυψελίδας.

Επειδή, μια τυπική μονάδα φωτοβολταϊκής κυψελίδας παράγει πολύ μικρή ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος, χρησιμοποιείται το φωτοβολταϊκό πλαίσιο, το οποίο αποτελείται από μεγάλο αριθμό διασυνδεδεμένων φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Τα φωτοβολταϊκά πλαίσια συνδέονται σε σειρά και παράλληλα σχηματίζοντας μια πλήρη φωτοβολταϊκή γεννήτρια. Αναφορικά, οι δύο τύποι φωτοβολταϊκών πλαισίων:

1. Τα *τυπικά φωτοβολταϊκά πλαίσια* κατασκευάζονται με τη μέθοδο της πολυστρωμάτωσης και αποτελούνται από πλαίσια γυαλιού - ελασμάτων. Ο τύπος

αυτός αποτελεί την πιο διαδεδομένη λύση σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών συστημάτων πάνω σε στέγες κτιρίων ή σε πολύ μεγάλες φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις στην ύπαιθρο.

2. Τα ημιπερατα φωτοβολταϊκά πλαίσια είναι κρυσταλλικά πλαίσια γυαλιού – γυαλιού, τα οποία επιλέγονται σε περιπτώσεις αρχιτεκτονικής ενσωμάτωσης, διαθέτουν ιδιαίτερο σχεδιασμό και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονωτικοί υαλοπίνακες.

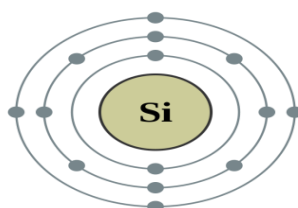
3.2.2 Λειτουργία ηλιακής κυψελίδας - Ημιαγωγοί p-n

Οι ηλιακές κυψελίδες κατασκευάζονται από αγώγιμα υλικά. Το πλέον σύνηθες υλικό που χρησιμοποιείται είναι το πυρίτιο. Όπως προαναφέραμε, κατά την πρόσπτωση φωτονίων στο φωτοβολταϊκό κελί, μέρος της ακτινοβολίας διεγείρει ηλεκτρόνια τα οποία μπορούν να κινούνται σχετικά ελεύθερα μέσα στον ημιαγωγό. Με την εφαρμογή συνεπώς ηλεκτρικού πεδίου η ελεύθερη κίνηση των ηλεκτρονίων αποκτά συγκεκριμένη κατεύθυνση, και παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα του οποίου η ισχύς καθορίζεται από την εφαρμοζόμενη τάση στο φωτοβολταϊκό κελί [45].

Το πυρίτιο είναι το πιο διαδεδομένο υλικό κατασκευής ηλιακών κελιών, λόγω του χαμηλού κόστους του, της αφθονία του στην φύση, της μη τοξικότητάς του, της μακροπρόθεσμης σταθερότητάς του και της καθιερωμένης τεχνολογίας στον τομέα αυτό. Στην εικόνα 3.3 φαίνεται το άτομο του πυριτίου, το οποίο περιέχει συνολικά 14 ηλεκτρόνια κατανομημένα σε 3 διαφορετικές στοιβάδες. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του πυριτίου είναι 4 και είναι ικανά να συμμετέχουν σε δεσμούς με τα γειτονικά άτομα πυριτίου σχηματίζοντας την κρυσταλλική πυραμιδική δομή του καθαρού πυριτίου.

14:Πυρίτιο

2,8,4



Εικόνα 3.3

Δομή ατόμου πυριτίου.

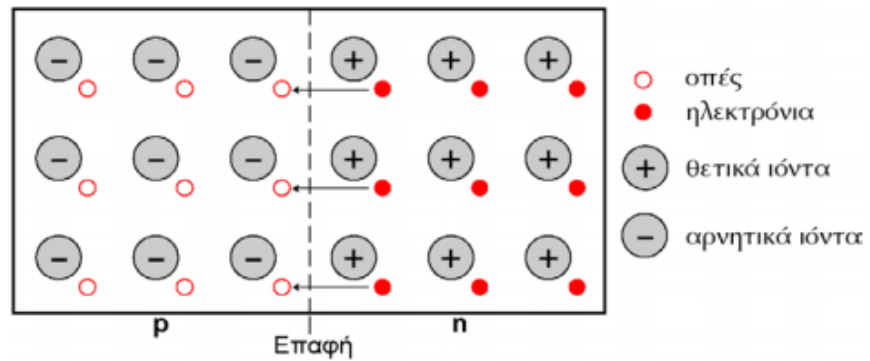
Το καθαρό κρυσταλλικό πυρίτιο είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού καθώς δεν έχει ελεύθερα κινούμενα ηλεκτρόνια. Κατά την διέγερση, όμως, των ηλεκτρονίων του ατόμου του πυριτίου, τα ηλεκτρόνια σπάνε τους δεσμούς και απομακρύνονται προς τα γειτονικά

άτομα δημιουργώντας διαθέσιμες θετικά φορτισμένες οπές στη δομή του υλικού. Για να αυξηθεί η μετακίνηση των ηλεκτρονίων και κατ'επέκταση το ηλεκτρικό ρεύμα εισάγουμε διαφορετικά άτομα στην κρυσταλλική δομή, με περισσότερα ή λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους. Το αποτέλεσμα είναι ένα ημιαγωγίμο υλικό τύπου p ή τύπου n.

Ο ημιαγωγός τύπου n δημιουργείται με την εισαγωγή στο κρύσταλλο ατόμου με περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους. Για παράδειγμα, στο κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου, εάν εισάγουμε άτομα φωσφόρου που περιέχουν 5 ηλεκτρόνια σθένους, θα παράξουμε ένα αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγίμο υλικό. Στην περίπτωση αυτή τα 4 ηλεκτρόνια είναι συνδεδεμένα με τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου ενώ το 5ο συγκρατείται ηλεκτροστατικά από τα πρωτόνια του πυρήνα. Κατά την διέγερση, λοιπόν του κρυστάλλου, ελευθερώνονται πολύ περισσότερα ηλεκτρόνια από αυτά που είχε μόνο ο κρύσταλλος του πυριτίου, τα οποία και γίνονται φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, ενισχύοντάς το [46].

Όταν στο κρυσταλλικό πυρίτιο προστίθεται άτομο με λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους από αυτό, προκύπτουν ημιαγωγοί τύπου p. Για παράδειγμα, το βόριο έχει στην εξωτερική του στιβάδα 3 ηλεκτρόνια που συμμετέχουν σε δεσμούς με τα άτομα του πυριτίου. Επειδή σε κάθε άτομο απαιτούνται 8 ηλεκτρόνια για την συμπλήρωση της εξωτερικής τους στιβάδας, στην εξωτερική στιβάδα του βορίου υπάρχουν διαθέσιμες 2 ελεύθερες θέσεις ηλεκτρονίων, δημιουργώντας αντίστοιχες θετικά φορτισμένες οπές στη δομή του υλικού. Κατά την κατάληψη των θετικών οπών από τα ηλεκτρόνια των γειτονικών ατόμων λαμβάνει χώρα η μεταφορά των θετικών φορτίων (οπών) στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού.

Κατά την ένωση των ημιαγωγών n και p επέρχεται ισορροπία και σχηματίζεται ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των δύο πλευρών. Το ηλεκτρικό πεδίο λειτουργεί σαν ηλεκτρόδιο, επιτρέποντας τα ηλεκτρόνια να περάσουν από το πυρίτιο p στο n αλλά όχι αντίστροφα. Αυτή είναι και η δομή ενός ηλιακού κελιού. Συγκεκριμένα, όταν φωτόνια της ηλιακής ακτινοβολίας, μεγάλης ενέργειας και κατάλληλου μήκους κύματος, προσπίπτουν σε ένα φωτοβολταϊκό κελί διεγείρουν ηλεκτρόνια και τα ελευθερώνουν δημιουργώντας παράλληλα αντίστοιχες θετικές οπές. Η ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου ή η παρουσία ελεύθερων ηλεκτρονίων πλησίον του ημιαγωγού, εξαναγκάζουν το ηλεκτρόνιο να πάει στον ημιαγωγό n και να δημιουργήσει την θετική οπή στο πυρίτιο p. Εάν χρησιμοποιηθεί μια εξωτερική αγωγή οδός, τα ηλεκτρόνια ωθούνται να περάσουν μέσα από αυτή με αποτέλεσμα η προκαλούμενη ανισορροπία να εξαλείφεται και τα ηλεκτρόνια να πηγαίνουν στην αρχική τους θέση από όπου το ηλεκτρικό πεδίο τα απομάκρυνε. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων δημιουργεί ρεύμα και το ηλεκτρικό πεδίο δημιουργεί την τάση του ρεύματος. Στην εικόνα 3.4 φαίνεται ο ημιαγωγός p-n [45-47].



Εικόνα 3.4
Ημιαγωγός p-n.

3.3 Τύποι Φωτοβολταϊκών Στοιχείων

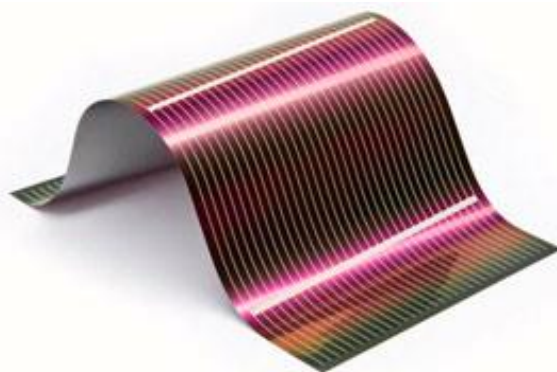
Υπάρχουν διάφοροι τύποι φωτοβολταϊκών. Ωστόσο, το 90% των φωτοβολταϊκών στοιχείων αποτελούνται από πλακίδια πυριτίου. Ανάλογα με το αν τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από μία ενιαία κρυσταλλική ράβδο ή από μία ομάδα από πολλούς κρυστάλλους τα φωτοβολταϊκά στοιχεία διακρίνονται σε :

- *Πλαίσια Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου.* Τα φωτοβολταϊκά αυτά παρουσιάζουν αποδόσεις της τάξης του 15% και αποτελούνται από ένα κυλινδρικό κρύσταλλο πυριτίου. Η κατασκευή τους όμως είναι αρκετά κοστοβόρα μιας και η παραγωγή μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία.
- *Πλαίσια Πολυκρυσταλλικού Πυριτίου.* Τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά κατασκευάζονται από ράβδους λιωμένου και επανακρυσταλλομένου πυριτίου. Οι ράβδοι του πυριτίου κόβονται σε λεπτά τμήματα από τα οποία κατασκευάζεται η κυψέλη του φωτοβολταϊκού. Η απόδοση που παρουσιάζουν είναι της τάξης 12% μικρότερη από τα μονοκρυσταλλικού πυριτίου πλαίσια αλλά η διαδικασία κατασκευής τους είναι απλούστερη, με αποτέλεσμα μείωσης και του κόστους κατασκευής.
- *Πλαίσια Άμορφου Πυριτίου.* Στα φωτοβολταϊκά της κατηγορίας αυτής ένα λεπτό στρώμα πυριτίου έχει εναποτεθεί ομοιόμορφα σε κατάλληλο υπόβαθρο. Ως υπόβαθρο χρησιμοποιείται μια μεγάλη γκάμα υλικών από δύσκαμπτα μέχρι ελαστικά υλικά με αποτέλεσμα να βρίσκει μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών, ιδιαίτερα σε καμπύλες ή εύκαμπτες επιφάνειες. Η απόδοση του άμορφου πυριτίου είναι μικρότερη από τα κρυσταλλικά πλαίσια πυριτίου, περίπου 6%. Το φθινό όμως κόστος κατασκευής τους και η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην απορρόφηση του φωτός τα κάνει ιδανικά σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται υψηλή απόδοση.

Επιπροσθέτως, υπάρχουν και άλλα είδη φωτοβολταϊκών πλαισίων βασισμένα σε μια σειρά από νέα υλικά που μπορούν να παραχθούν με φθηνότερες διαδικασίες από το κρυσταλλικό πυρίτιο, όπως για παράδειγμα το CdTe και το CIS έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα. Επίσης, σημαντική οικογένεια φωτοβολταϊκών αποτελούν τα φωτοβολταϊκά λεπτών υμενίων, τα οποία έχουν πάχος 1-2 μm και έτσι απαιτούν σημαντικά λιγότερο ενεργό, ημιαγωγίμο υλικό, μειώνοντας το κόστος παραγωγής τους [47].

3.3.1 Φωτοβολταϊκά Λεπτού Υμενίου

Στις τεχνολογίες λεπτών υμενίων (thin film) η παραγωγή του υλικού δεν απαιτεί υψηλό κόστος καθώς οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται δεν κάνουν χρήση υψηλών θερμοκρασιών, ούτε μεγάλων ποσοτήτων πρώτης ύλης. Το ημιαγωγίμο υλικό τοποθετείται πάνω σε ένα φθηνό γυάλινο, πλαστικό ή μεταλλικό υπόστρωμα σε λεπτές στρώσεις με μεθόδους όπως η εναπόθεση ατμών. Το υπόστρωμα τοποθετείται πάνω σε έναν μεταλλικό αγωγό και στη συνέχεια η όλη διάταξη κόβεται με laser για την παραγωγή μιας σειράς ηλεκτρικά συνδεδεμένων αλλά ξεχωριστών στοιχείων. Μερικά από τα ημιαγωγίμο υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή την τεχνολογία είναι το άμορφο πυρίτιο (a:Si), το Copper Indium Diselenide (CuInSe_2), το Gallium Arsenide (GaAs), και το Cadmium Telluride (CdTe), που χαρακτηρίζονται από εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης του φωτός [48].



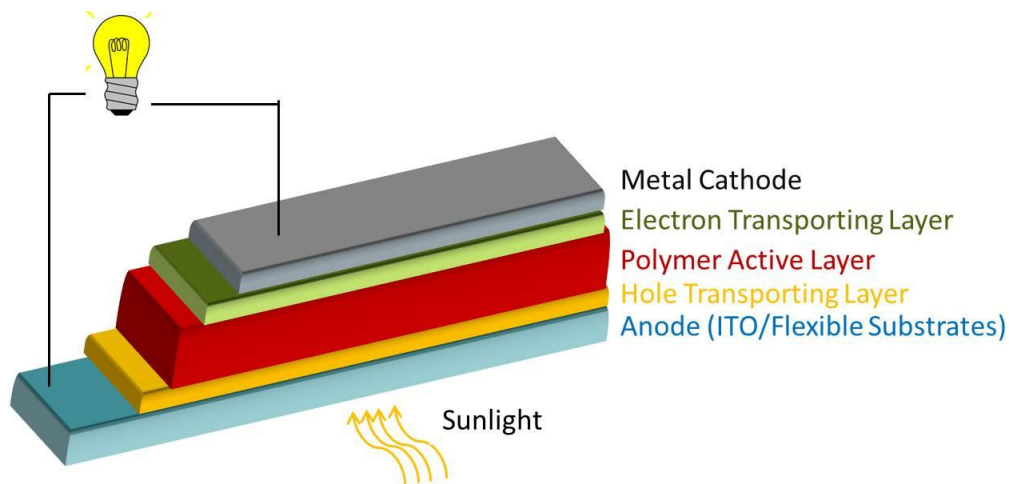
Εικόνα 3.5
Φωτοβολταϊκό λεπτού υμενίου.

3.3.2 Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Τα λεγόμενα ηλεκτροχημικά ή οργανικά στοιχεία αποτελούν οργανικά συστήματα μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια. Ένας κλασικός τύπος οργανικών φωτοβολταϊκών είναι τα πολυμερή (πλαστικά) ηλιακά κελιά. Πρόκειται για μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία εμφανίζεται με την μορφή λεπτού φιλμ. Η δομή

μιας ηλιακής κυψελίδας που χρησιμοποιεί πολυμερική λεπτή στοιβάδα φαίνεται στην εικόνα 3.6. Με τα χρόνια η αρχική υγρή μορφή τους, έδωσε τη θέση της στη παχύρρευστη και κατ' επέκταση στη στερεά μορφή με σκοπό τον σχηματισμό των οργανικών πάνελ. Λόγω της ρευστότητας της πρώτης ύλης (υγρό διάλυμα) τα οργανικά φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν μεγάλη ευκαμψία και χαρακτηρίζονται από πολυχρωμία, λόγω των χρωστικών ουσιών στο διάλυμα.

Το βασικό πλεονέκτημα των φωτοβολταϊκών στοιχείων αυτής της τεχνολογίας είναι το εξαιρετικά χαμηλό κόστος παρασκευής τους και η αφθονία της πρώτης ύλης. Το γεγονός αυτό επιτρέπει να θεωρείται δυνατή η αξιοποίησή τους ακόμα και με το μειονέκτημα του πολύ μικρότερου χρόνου ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία, καθώς και τη σχετικά χαμηλή απόδοση τους, της τάξεως του 2,5% [48],[51].



Εικόνα 3.6

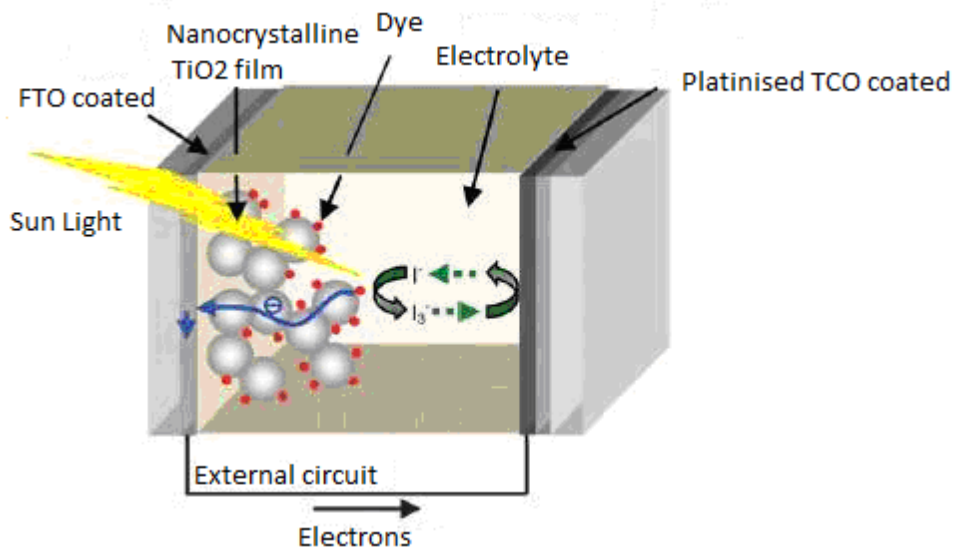
Τυπική δομή οργανικής ηλιακής κυψελίδας.

3.3.3 Ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με χρωστικές ουσίες (DSSCs)

Η ανάγκη αύξησης της απόδοσης των ηλιακών κελιών, οδήγησε στην ευαισθητοποίησή τους με χρωστικές ουσίες. Με την κατασκευή των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (Dye Sensitized Solar Cells–DSSCs) αυξάνεται η απόδοση που παρουσιάζουν καθώς η χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται απορροφά στο ορατό φάσμα, διοχετεύοντας ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης του ηλιακού κελιού.

Η δομή μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας απαρτίζεται από τέσσερα βασικά μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει ένα διαφανές γυάλινο πλακίδιο με αγώγιμη επίστρωση FTO (Fluorine-doped tin oxide) πάνω στο οποίο εναποτίθεται λεπτή στρώση ημιαγωγού TiO_2 (φωτοηλεκτρόδιο). Το δεύτερο μέρος αποτελεί τον ευαισθητοποιητή του

ημιαγωγού με την χρήση μιας μοριακή χρωστικής ουσίας η οποία προσροφάται χημικά στην επιφάνεια του. Το τρίτο μέρος αποτελεί το μέσο κίνησης του ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή τον ηλεκτρολύτη του συστήματος. Ο χρησιμοποιούμενος οργανικός διαλύτης περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος και βρίσκεται σε επαφή με τον φωτοευαισθητοποιημένο ημιαγωγό. Τέλος, για να κλείσει το σύστημα χρειαζόμαστε ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο αυτό είναι ένα αγωγίμο πλακίδιο επικαλυμμένο με κάποιο καταλυτικό υλικό, συνήθως πλατίνα, το οποίο έρχεται επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Στην εικόνα 3.7 φαίνεται η δομή μιας ευαισθητοποιημένης με χρωστική ηλιακής κυψελίδας [49].



Εικόνα 3.7

Ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα. Οι λευκές σφαίρες είναι νανοσωματίδια TiO_2 ενώ οι κόκκινες τα μόρια της χρωστικής. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει συνήθως το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- [49].

3.3.4 Ευαισθητοποιημένες με κβαντικές τελείες ηλιακές κυψελίδες (QDSSCs)

Η χρήση κβαντικών δομών σε ηλιακά κελιά πρωτοεμφανίστηκε από τους Barnham και Duggan το 1990. Η ευαισθητοποίηση των ηλιακών κελιών με κρυσταλλικούς ημιαγωγούς νανομετρικών διαστάσεων παρουσιάζουν αύξηση στην απόδοση του συστήματος λόγω της έντονης μεταβολής των ιδιοτήτων τους εξαιτίας ενός φαινομένου που ονομάζεται “κβάντωση μεγέθους” (quantum size effect). Κατά το φαινόμενο αυτό, το οποίο είναι απόρροια του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, τα ηλεκτρόνια και οι οπές παγιδεύονται σε ένα πηγάδι δυναμικού με γεωμετρικές διαστάσεις της τάξης μεγέθους της εξιτονικής ακτίνας Bohr. Ως αποτέλεσμα, η δυνατότητα απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους περιορίζεται και οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αποκτούν διακριτές τιμές ενέργειας. Βασισμένες στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού, το ενεργειακό χάσμα των

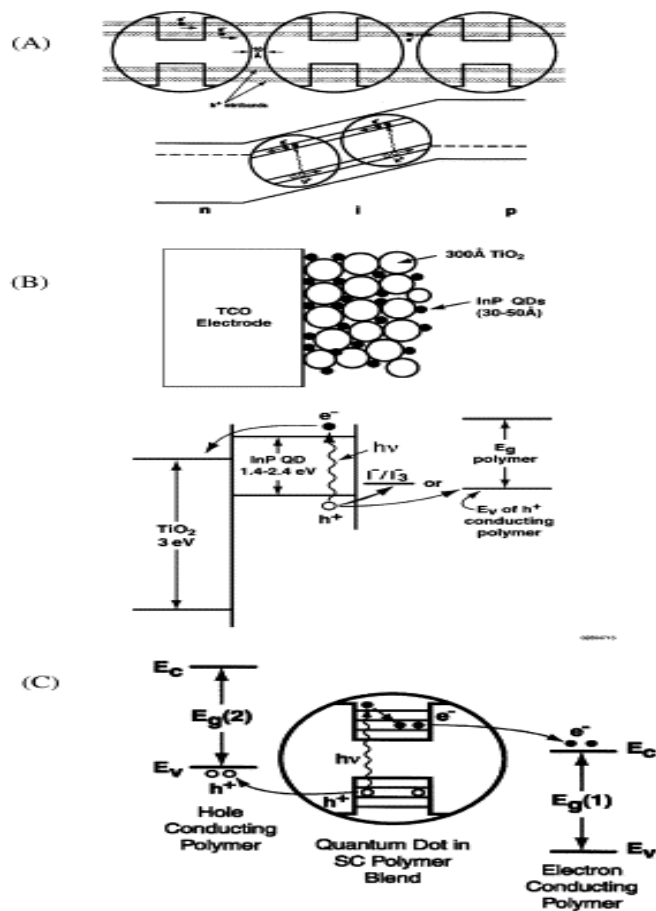
νανοκρυστάλλων και οι οπτικές του ιδιότητες μεταβάλλονται ανάλογα με το μέγεθός τους. Η κατάσταση αυτή των διακριτών επιπέδων ενέργειας ονομάζεται συγκράτηση της κβαντικής μηχανικής, ενώ ένας τέτοιος ημιαγωγός ονομάζεται κβαντική τελεία (Quantum Dot-QD), επειδή είναι ιδανικά εντοπισμένος στον τρισδιάστατο χώρο. Οι κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες κβαντικές τελείες είναι CdS, CdTe, PbS, ZnS, InP και κυρίως CdSe, λόγω της ευκολίας παραγωγής τους και των καλών αποτελεσμάτων τους [49],[50].

Το ηλιακό φάσμα περιέχει φωτόνια με ενέργειες που κυμαίνονται από περίπου 0,5 έως 3,5 eV. Τα φωτόνια με ενέργεια κάτω από το διάκενο της ζώνης ημιαγωγιμότητας δεν απορροφώνται, ενώ εκείνα με ενέργειες πάνω από το διάκενο της ζώνης δημιουργούν ηλεκτρόνια και οπές με συνολική περίσσεια κινητικής ενέργειας ίση με τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας των φωτονίων και του χάσματος της ζώνης. Αυτή η περίσσεια κινητικής ενέργειας δημιουργεί μια αποτελεσματική θερμοκρασία για τους φορείς, η οποία είναι πολύ υψηλότερη από τη θερμοκρασία πλέγματος. Ο διαχωρισμός της κινητικής ενέργειας μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών καθορίζεται από τις πραγματικές τους μάζες, με τον φορέα που έχει τη χαμηλότερη αποτελεσματική μάζα να λαμβάνει μεγαλύτερο ποσοστό από την περίσσεια ενέργειας [50].

Η μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση για τη μετατροπή της μη συμπυκνωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε ελεύθερη ηλεκτρική ή χημική ενέργεια στο όριο ακτινοβολίας, υπολογίστηκε από τους Shockley και Queisser το 1961 σε περίπου 31%. Τα ηλιακά κελιά με κβαντικές τελείες (QD) έχουν τη δυνατότητα να αυξήσουν τη μέγιστη δυνατή θερμοδυναμική απόδοση μετατροπής των ηλιακών φωτονίων σε περίπου 66% με τη χρήση θερμών φωτογενών φορέων. Υπάρχουν τρεις κύριες διαμορφώσεις ηλιακών κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες (QD):

1. Ηλιακές κυψελίδες φωτοηλεκτροδίων που περιλαμβάνουν συστοιχίες κβαντικών τελειών σε κύτταρα p-i-n (εικ. 3.8α).
2. Κβαντικές τελείες που χρησιμοποιούνται για την ευαισθητοποίηση ενός νανοκρυσταλλικού φιλμ ενός ημιαγωγού οξειδίου με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (δηλαδή TiO_2) σε ορατό φως. Αυτή η διαμόρφωση είναι ανάλογη με το φωτοευαισθητοποιημένο ηλιακό κύτταρο όπου η βαφή αντικαθίσταται από QDs (εικ.3.8β).
3. Ηλιακές κυψελίδες που περιέχουν κβαντικές τελείες διασκορπισμένες σε ένα μίγμα πολυμερών αποτελούμενες από ηλεκτρόνια και οπές (εικ.3.8γ).

Αυτές οι διαμορφώσεις υψηλής απόδοσης απαιτούν αργούς χρόνους ψύξης σε θερμούς φορείς και φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8

Τρόποι σύνθεσης ηλιακών κελιών με QDs (α) συστοιχία QDs (β) QD-ευαίσθητοποιημένου ναοκρυσταλλικού TiO_2 (γ) QDs διασκορπισμένες σε οργανικές πολυμερικές μήτρες ημιαγωγών [50].

3.4 Εφαρμογή Γραφενίου σε Φωτοβολταϊκά

Η μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια, γίνεται μέσω της παραγωγής ενός ηλεκτρονίου για κάθε φωτόνιο που απορροφάται. Όταν το γραφένιο απορροφά ένα φωτόνιο παράγει πολλαπλάσια ηλεκτρόνια, από τα συμβατικά υλικά, γεγονός που δηλώνει την ικανότητά ενίσχυσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του σε φωτοβολταϊκές συσκευές σηματοδοτεί την αύξηση της απόδοσης τους. Οι μοναδικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως η ιδιαίτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η εξαιρετική οπτική διαφάνεια και η μηχανική ευκαμψία, συγκεντρώνουν ολοένα και περισσότερο το ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα των ηλιακών κυψελίδων. Πολλά εντυπωσιακά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί, με τη χρήση του γραφενίου ως διαφανές ηλεκτρόδιο (Transparent Conductive Electrode – TCE), με τη χρήση παραγώγων γραφενίου στο φωτοενεργό στρώμα, αλλά και με την εφαρμογή ενδιάμεσων στρωμάτων για την

διευκόλυνση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων (Electron Transport Layers – ETL) και των οπών (Hole Transport Layers – HTL) [53].

3.4.1 Ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο

Το γραφένιο χρησιμοποιείται ευρύτατα για την κατασκευή εύκαμπτων, διαφανών, αγώγιμων ηλεκτροδίων, λόγω της εξαιρετικά υψηλής οπτικής διαφάνειας και ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζει. Πρόκειται για ένα μονό στρώμα ατόμων άνθρακα διατεταγμένο σε ένα περιοδικό εξαγωνικό πλέγμα. Δεδομένου ότι το γραφένιο διαθέτει υψηλότερο συντελεστή μετάδοσης από άλλα διαφανή οξείδια που χρησιμοποιούνται ευρύτατα, όπως το ίνδιο-κασσίτερου ITO (Indium Tin Oxide) στην περιοχή υψηλών μηκών κύματος των προσπίπτοντων φωτονίων, αποτελεί πολύ ελκυστική επιλογή για την κατασκευή διαφανών ηλεκτροδίων. Επίσης, δεδομένου ότι το γραφένιο είναι διαφανές υλικό, μειώνει τις απώλειες που οφείλονται στη σκιά των ηλεκτρονίων του πλέγματος. Το χημικό ντόπινγκ νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) ή γραφενίου έχει ως αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη αύξηση της αγωγιμότητάς του ηλεκτροδίου, προωθώντας τη μεταφορά φορτίου. Τόσο οι νανοσωλήνες άνθρακα ενός τοιχώματος (SWCNT) όσο και οι νανοσωλήνες με πολλαπλά τοιχώματα άνθρακα (MWCNT) θεωρούνται πιθανές συνιστώσες για την κατασκευή ηλεκτροδίων σε ηλιακά κελιά και διεξάγεται έρευνα για τον τρόπο εφαρμογής τους με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος [52].

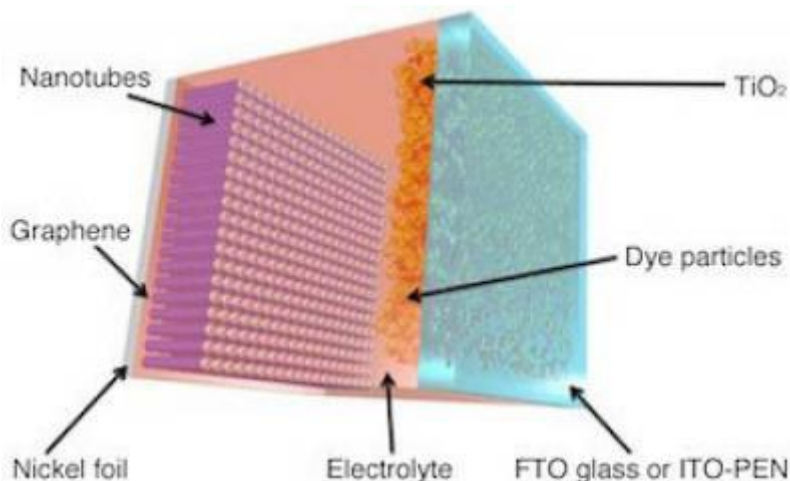
3.4.2 Το γραφένιο ως αντανάκλαστικό επίστρωμα

Τα αντανάκλαστικά επιστρώματα είναι πολύ σημαντικά για τον σχεδιασμό των ηλιακών κελιών καθώς εμποδίζουν την εισερχόμενη ακτινοβολία να ανακλάται πίσω στην ατμόσφαιρα. Η χρήση στιβάδων γραφενίου ως αντανάκλαστική επικάλυψη παράγει συγκρίσιμη τιμή με εκείνη των συμβατικών επικαλύψεων αντανάκλασης που χρησιμοποιούνται σε ηλιακά κύτταρα όπως το νιτρίδιο του πυριτίου. Ο μονοστρωματικός χαρακτήρας του γραφενίου το καθιστά ιδανικό επιφανειακό στρώμα για επίπεδη ή κυματοειδή επιφάνεια. Η παρουσία SiO_2 σε μια στιβάδα γραφενίου οδηγεί σε σημαντική μείωση των τιμών ανάκλασης σε όλο το φάσμα του ορατού. Η αδρανής φύση του γραφενίου δίνει ένα επιπλέον πλεονέκτημα στις εφαρμογές εκρόφησης. Για την εκμετάλλευση όμως, αυτών των σημαντικών ιδιοτήτων αντι-ανάκλασης, η εναπόθεση γραφενίου σε μεγάλες περιοχές μπορεί να είναι πολύπλοκη. Επίσης, απαιτείται επικάλυψη με SiO_2 για να χρησιμοποιήσει το σύστημα αποδοτικά τις ιδιότητες αντι-αντανάκλασης του γραφενίου και το πάχος του πρέπει να μεταβάλλεται διαρκώς για να επιτευχθεί χαμηλή ανάκλαση, γεγονός που συμβαίνει αρκετά δύσκολα. Επίσης η επικάλυψη SiO_2 αυξάνει το συνολικό πάχος του ηλιακού στοιχείου, γεγονός που μπορεί να δυσχεραίνει την εφαρμογή καθώς θα αυξηθεί και το κόστος κατασκευής [55].

3.4.3 Ηλιακά κελιά ανόργανων νανοσύνθετων υλικών γραφενίου

Λόγω της υψηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων και της εξαιρετικής οπτικής διαφάνειας των νανοφύλλων γραφενίου, τα ανόργανα νανοϋβριδικά υλικά με γραφένιο εμφανίστηκαν ως ένα από τα καταλληλότερα υλικά ηλεκτροδίων για εφαρμογή σε ηλιακά κελιά, κυρίως στα ευαισθητοποιημένα με χρωστικές (DSSCs) καθώς και στα ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες (QDSSC).

Τα ευαισθητοποιημένα με χρωστική ηλιακά κελιά, DSSC, έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή εξαιτίας της (μέτριας) απόδοσης μετατροπής φωτός-ηλεκτρισμού, της εύκολης κατασκευής και του χαμηλού κόστους τους. Οι φωτοάνοδοι των DSSCs κατασκευάζονται τυπικά χρησιμοποιώντας υμένιο TiO_2 , αρκετού πάχους, το οποίο παρέχει μεγάλη επιφάνεια για την εναπόθεση αρκετών μορίων χρωστικής. Εντούτοις, η τυχαία μεταφορά ηλεκτρονίων που παράγονται από φωτογεννήσεις σε διαταραγμένες περιοχές της επιφάνειας TiO_2 αυξάνει την πιθανότητα επανασύνδεσης φορτίου και έτσι μειώνει την απόδοση των DSSCs. Η ενσωμάτωση του γραφενίου στο TiO_2 δημιουργεί μονοπάτια αγωγιμότητας και είναι ικανή να επιλύσει αυτό το εμπόδιο. Τα ενσωματωμένα ανόργανα νανοσύνθετα υλικά γραφενίου στο TiO_2 , έχουν χρησιμοποιηθεί σαν άνοδος στα DSSCs, γεγονός που αύξησε σημαντικά την απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, σε σύγκριση με την παρουσία μόνο του TiO_2 . Η ενσωμάτωση του γραφενίου στο TiO_2 προκάλεσε την ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων και τη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης φορτίου, με αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση στη διάρκεια ζωής των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η προσθήκη των νανοσύνθετων γραφενίου αύξησε την προσρόφηση των χρωστικών μορίων και επομένως οδήγησε στην ενίσχυση της απόδοσης των DSSCs. Τα νανοσύνθετα rGO- TiO_2 , επίσης, έχουν αναφερθεί ως ένα πολύ καλό διαχωριστικό στρώμα μεταξύ οξειδίου του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου επί της μεμβράνης TiO_2 για τη μείωση της αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων στα DSSCs. Εξ' άλλου, σύνθετα φιλμ νανოსωλήνων άνθρακα-NiO έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή φωτοκαθόδων στα DSSCs, με πολύ καλά αποτελέσματα. Η δομή αυτή της καθόδου φαίνεται στην εικόνα 3.9. Τέλος, ο ευθυγραμμισμένος νανοςωλήνας άνθρακα στο σύνθετο υλικό γραφενίου αποτέλεσε επίσης ένα από τα υποσχόμενα υποψήφια υλικά για την χρήση του ως αντίθετο ηλεκτρόδιο επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις στα DSSCs [31],[54].



Εικόνα 3.9

Δομή ηλεκτροδίου καθόδου γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα, για τη βελτίωση των ευέλικτων φωτοευαίσθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων.

Ένα άλλο παράδειγμα επιτυχημένης εφαρμογής των ανόργανων νανοσύνθετων υλικών γραφενίου σε ηλιακά κελιά είναι στην ανάπτυξη των ηλιακών κελιών ευαίσθητοποιημένων με κβαντικές τελείες QDSSCs. Πρόκειται για πολύ υποσχόμενα υλικά στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία δεδομένου ότι έχουν τη δυνατότητα να υπερβούν το όριο Shockley-Queisser για την εξαγωγή ενεργείας από ένα ηλιακό φάσμα, την απορρόφηση φωτονίων και την αποδοτική παραγωγή πολλαπλών ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Οι κβαντικές τελείες (QDs), όπως CdS και CdSe, διαθέτουν μεγάλο συντελεστή απόσβεσης και μετά την απορρόφηση του φωτός είναι ικανές να συλλέξουν την φωτεινή ενέργεια την οποία μεταφέρουν στα διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας TiO_2 ή ZnO . Παρόμοια με τα DSSCs, τόσο η ταχεία παραγωγή των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων όσο και η αποτελεσματική μεταφορά τους στο φιλμ του μεταλλικού οξειδίου είναι μία από τις πιο δύσκολες προκλήσεις στα συστήματα QDSSCs. Με την εισαγωγή του γραφενίου καταστέλλεται η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και η αντίστροφη αντίδραση μεταφοράς, ενισχύοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων καθώς και την αύξηση της προσρόφησης των κβαντικών τελειών, με αποτέλεσμα την βελτίωση της απόδοσης των QDSSCs. Για παράδειγμα, οι Deng et al. κατέδειξαν τη χρήση ενός νανοσύνθετου υλικού γραφενίου-ZnO ως φωτοαναλυτή, οδηγώντας σε βελτίωση της αποδοτικότητας μετατροπής ισχύος κατά 54,7% στα QDSSCs με CdSe, σε σύγκριση με νανοϋλικά ZnO ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες χωρίς τη στιβάδα rGO. Τέλος, έχει αναφερθεί ότι στα QDSSCs, βασισμένα σε CdS, η χρήση του rGO στο TiO_2 επέφερε αύξηση της απόδοσης μετατροπής ισχύος κατά 56% [31],[52].

ΜΕΡΟΣ ΙΙ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών μεταλλικών υλικών οξειδίου του γραφενίου και εν συνεχεία η μελέτη ως προς την καταλληλότητα της εφαρμογής τους ως ηλεκτρόδια καθόδου σε φωτοβολταϊκά κελιά ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες. Για τον σκοπό αυτό, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία προετοιμασίας των επιθυμητών νανοϋβριδικών υλικών.

4.1 Παραγωγή Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Αρχικά, γίνεται η εργαστηριακή παραγωγή του οξειδίου του γραφενίου από καθαρή σκόνη γραφίτη σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers [25]. Αναλυτικά, 1g γραφίτη (graphite powder) προστίθεται σε διάλυμα που αποτελείται από 40mL πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4 , 98%) και 0,75g νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$). Το μίγμα αφήνεται για μία ώρα σε λουτρό πάγου (ice bath) υπό έντονη μαγνητική ανάδευση, κατά την διάρκεια της οποίας προστίθενται σταδιακά 5g υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$), επί συνολικό χρόνο 1 ώρας. Μετά την προσθήκη $KMnO_4$, λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που λαμβάνει χώρα το διάλυμα διατηρείται στο λουτρό πάγου για 2 ώρες σε θερμοκρασία κάτω από $10^\circ C$, με σκοπό τη ψύξη του διαλύματος. Για την διασφάλιση της πλήρους οξειδωσης του γραφίτη προς το σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου, τοποθετούμε εκτός λουτρού το διάλυμα, και το αφήνουμε να αναδεύεται για 5 ημέρες.

Μετά την πάροδο των 5 ημερών η ανάδευση σταματάει λόγω της στερεοποίησης του οξειδωμένου πλέον μίγματος. Στο διάλυμα, το οποίο έχει πλέον αποκτήσει καφέ χρώμα, προστίθενται 140mL υδατικού διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4 , 5%) ώστε να διαλυθούν τα άλατα που είχαν σχηματισθεί, από τη διαδικασία της οξειδωσης. Σε αυτό το σημείο παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα του μίγματος, από καφέ-γκρί σε χρυσαφί. Αφήνουμε το διάλυμα να αναδεύεται θερμαίνοντάς το ταυτόχρονα στους $98^\circ C$ για 1 ώρα, με αποτέλεσμα να λάβει χώρα και πάλι αλλαγή του χρώματος σε σκούρο γκρι-μαύρο. Διακόπτουμε την ανάδευση με σκοπό η θερμοκρασία του μίγματος να πέσει κάτω από $60^\circ C$. Μόλις συμβεί αυτό προσθέτουμε στο διάλυμα 4mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 , 30%) υπό ανάδευση για άλλες 2 ώρες, διατηρώντας την θερμοκρασία σταθερή στους $60^\circ C$. Το μίγμα σταδιακά λαμβάνει ένα ανοιχτό κιτρινωπό χρώμα, αντιπροσωπευτικό του υψηλού βαθμού οξειδωσης που έχει υποστεί ο γραφίτης. Ακολούθως, διαιρούμε την ποσότητα του διαλύματος που έχουμε δημιουργήσει σε 4 ισοβαρή δείγματα για την εισαγωγή τους στην φυγόκεντρο με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων $KMnO_4$. Το κάθε μίγμα υπόκειται σε φυγοκέντριση για 10 λεπτά στις 4000 στροφές (rpm), ώστε να απομακρυνθεί το αρχικό διαλυτικό μέσο, και ακολούθως το προκύπτον ίζημα εκπλένεται με διάλυμα που αποτελείται από 1200mL υδατικού διαλύματος 3% H_2SO_4 και 0,5% H_2O_2 . Εν συνεχεία, το σχηματιζόμενο διάλυμα βυθίζεται σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά με σκοπό την

αποφλοΐωση του οξειδίου του γραφίτη και τον τελικό σχηματισμό λεπτών φύλλων οξειδίου του γραφενίου (GO). Η διαδικασία (φυγόκεντρος αντλία - λουτρό υπερήχων) επαναλαμβάνεται πολλές φορές (συγκεκριμένα 7) μέχρις ότου το υπερκείμενο υγρό να είναι καθαρό και το ίζημα να μην περιέχει λευκό άλας. Τέλος, για την εξάλειψη μεταλλικών ιόντων, το τελικό μίγμα εκπλένεται με 300mL υδατικού διαλύματος 3% HCl για 2-3 φορές με ανάμιξη και φυγοκέντριση, και εν συνεχεία με απιονισμένο νερό μέχρι το pH του διαλύματος να γίνει ουδέτερο (pH= 7). Το ουδέτερο σε pH μίγμα που προκύπτει εκπλένεται με ακετόνη, αναδεύεται με χρήση της φυγόκεντρου αντλίας και εισάγεται σε φούρνο υπό κενό, στους 60°C για 12 ώρες. Μετά την ξήρανση, το προκύπτον ιζηματοποιημένο οξείδιο του γραφενίου, λειοτριβείται σε γουδί, ζυγίζεται και τελικά συλλέγεται με σκοπό την περαιτέρω χρησιμοποίησή του για την παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών [25].

4.2 Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών

Έλαβε χώρα εργαστηριακά η σύνθεση συνολικά 10 νανοϋβριδικών γραφιτικών υλικών ενισχυμένων με μεταλλικές ενώσεις για την χρήση τους στο ηλεκτρόδιο καθόδου μιας ηλιακής κυψελίδας. Σημειώνουμε, ότι η σύνθεση 10 διαφορετικών νανοϋβριδικών υλικών εντοπίζεται τόσο στις διαφορετικές αναλογίες του μίγματος μεταλλικών στοιχείων ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και στην εισαγωγή ή μη άλατος ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), όσο και στην θερμοκρασία κατεργασίας του δείγματος με μικροκύματα. Για συγκριτικούς λόγους, ένα από τα προαναφερθέντα δείγματα διαφέρει ως προς το τελευταίο κομμάτι κατεργασίας στην χρήση αυτόκλειστου δοχείου έναντι συσκευής μικροκυμάτων και εξετάζεται διεξοδικά παρακάτω. Εν κατακλείδι, η διαδικασία σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών με χρήση συσκευής Microwave (εκτός από ένα δείγμα), επαναλήφθηκε 10 φορές, μια για κάθε δείγμα και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Η διαδικασία βασίζεται στην ενεργοποίηση του οξειδίου του γραφενίου (GO) με την προσθήκη CTAB (cetyl-trimethylammonium bromide), η οποία είναι μια τασιενεργή ουσία που διευκολύνει την προσρόφηση στα φύλλα του γραφενίου μεταλλικών ουσιών φορτίζοντάς τα θετικά (κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης) καθώς και την περαιτέρω προσθήκη ενός ανιονικού πολυηλεκτρολύτη, του PSS (poly sodium 4-styrenesulfonate). Συγκεκριμένα, 30mg οξειδίου του γραφενίου διασκορπίστηκαν ομοιογενώς σε 40mL ενός υδατικού διαλύματος CTAB 1% με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 30 λεπτά και την ακόλουθη φυγοκέντρωση στα 4000 rpm για 10 λεπτά. Το ιζηματοποιημένο οξείδιο του γραφενίου που προκύπτει, διαλύεται σε 40mL υδατικού διαλύματος PSS 1%. Το διάλυμα υφίσταται έντονη μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά και έπειτα γίνεται χρήση υπερήχων για άλλα 30 λεπτά, ώστε να ομογενοποιηθεί. Το διάλυμα αποθηκεύεται σε συνθήκες δωματίου για μία ημέρα και ακολουθεί φυγοκέντρωση για 10 min, ώστε να απορριφθεί η περίσσεια του PSS, έκπλυση με 40 mL διαλύματος αιθυλενογλυκόλης EG (ethylene glycol) και χρήση λουτρού υπερήχων για ακόμη 30 λεπτά.

Στο σημείο αυτό για την δημιουργία των διαφορετικών μεταλλικών νανοϋβριδικών υλικών παραλαμβάνονται κάθε φορά οι απαιτούμενες ποσότητες ένυδρου χλωριούχου χαλκού $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ένυδρου χλωριούχου κοβαλτίου $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (για τις χαμηλές αναλογίες η συγκέντρωση των μεταλλικών υλικών ήταν 0,05M ενώ για τις υψηλές 0,1M) καθώς και θειοθειϊκού νατρίου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, όπως φαίνεται αναλυτικά στον πίνακα 4.1.

Κάθε μία από τις παραπάνω ποσότητες διαλύεται σε 40mL διαλύματος αιθυλενογλυκόλης/ενεργοποιημένου (GO) και το μίγμα αναδεύεται στο λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά για τον σχηματισμό ενός σταθερού εναιωρήματος. Έπειτα λαμβάνει χώρα η προσθήκη στο διάλυμα, 3,6g NaAc (sodium acetate) και 1,0g PEG (poly-ethylene glycol) υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά.

Το προκύπτον εναιώρημα εισάγεται στη συσκευή μικροκυμάτων (Microwave Synthesis Labstation, Start SYNTH, Milstone), που φαίνεται στην εικόνα 4.1. Ορίζεται η χρησιμοποιούμενη μέθοδος (kord_ant_40min_T) και η εκάστοτε ζητούμενη θερμοκρασία (πίνακας 4.1), στην οποία το δείγμα αφήνεται επί 40 λεπτά με σκοπό την πλήρη εισαγωγή των μεταλλικών ουσιών στα φύλλα οξειδίου του γραφενίου, ενώ παράλληλα γίνεται ελέγχεται η πίεση εντός του αυτοκλείστου. Εν συνεχεία, το διάλυμα, που έχει αποκτήσει μαύρο χρώμα, διηθείται υπό κενό (εικόνα 4.2), ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και αιθανόλη, και εισάγεται σε φούρνο υπό κενό στους 60°C για 12 ώρες, προς απομάκρυνση πτητικών ουσιών και υγρασίας. Μετά την ξήρανση παραλαμβάνεται το μαύρο ξηρό νανοϋβριδικό υλικό το οποίο λειοτριβείται, συλλέγεται και αποθηκεύεται [25],[56].



Εικόνα 4.1
Microwave Synthesis Labstation.



Εικόνα 4.2
Διήθηση υπό κενό.

Η παραπάνω διαδικασία διαφοροποιείται στο 10^ο δείγμα του πίνακα 4.1, στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η θέρμανση του μίγματος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται αυτόκλειστο Teflon από ανοξείδωτο ατσάλι (εικόνα 4.3), το οποίο εισάγεται σε φούρνο όπου θερμαίνεται στην ζητούμενη θερμοκρασία και αφήνεται εκεί για 15 ώρες ακολουθώντας ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ημέρα. Η περαιτέρω κατεργασία του δείγματος είναι όμοια με την διαδικασία που ήδη περιγράψαμε (διήθηση υπό κενό και ξήρανση).



Εικόνα 4.3
Αυτόκλειστο Teflon από ανοξείδωτο ατσάλι.

Παραθέτουμε παρακάτω τον πίνακα που περιλαμβάνει την σύσταση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, την μέθοδο επεξεργασίας καθώς και την θερμοκρασία αυτής :

Πίνακας 4.1 : Σύσταση και συνθήκες παρασκευής δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΣΥΣΤΑΣΗ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)
1	0,016g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,022g CoCl ₂ ·6H ₂ O	microwave	150
2	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O	microwave	150
3	0,016g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,022g CoCl ₂ ·6H ₂ O	microwave	200
4	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O	microwave	200
5	0,016g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,022g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,01g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	150
6	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	150
7	0,016g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,022g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,01g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	200
8	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	200
9	0,064g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	200
10	0,064g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	autoclave	200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την μεθοδολογία που αναφέρθηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο, υποβλήθηκαν σε μια σειρά αναλύσεων, με σκοπό την διερεύνηση της αποτελεσματικότητας τους. Σκοπός των αναλυτικών μεθόδων χαρακτηρισμού των παρασκευασμένων δειγμάτων αποτελεί ο ποιοτικός και ποσοτικός έλεγχος της μορφολογίας τους, της χημικής και κρυσταλλικής τους δομής, της θερμικής τους σταθερότητας και κυρίως η πιστοποίηση της επιτυχημένης παρασκευής νανοϋβριδικών υλικών GO/Cu, GO/Co, GO/CuS, GO/CoS, και GO/Cu-Co. Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων ήταν :

- Φασματοσκοπία Raman
- Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)
- Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM)
- Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA)
- Γραμμική Βολταμμετρία Σάρωσης (LSV)
- Ηλεκτρικές Μετρήσεις με Χαρακτηριστικά Διαγράμματα J-V
- Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)

Τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού των προϊόντων που παρασκευάστηκαν διατυπώνονται αναλυτικά παρακάτω.

5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη ελαστικής σκέδασης φωτός, η οποία καταγράφει τη μεταβολή της συχνότητας της διάχυτης ακτινοβολίας (που σκεδάζεται) όταν κάποιο υλικό σύστημα ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία, κατά κύριο λόγο απ' την περιοχή του ορατού φάσματος. Ανελαστική σκέδαση (σκέδαση Raman) καλείται εκείνη στην οποία το σκεδαζόμενο φως έχει διαφορετικό μήκος κύματος από το προσπίπτον ($\lambda_1 \neq \lambda_2$), ενώ ελαστική όταν έχουν το ίδιο μήκος κύματος (σκέδαση Rayleigh).

Το φαινόμενο Raman προκαλείται από την αλληλεπίδραση της δονητικής και/ή της περιστροφικής κίνησης των μορίων ή ατόμων ενός κρυστάλλου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (φωτόνια). Η αλληλεπίδραση των φωτονίων με την ύλη κατά την πρόσπτωσή τους έχει ως αποτέλεσμα μεταβολή της ενεργειακής τους κατάστασης και κατ' επέκταση της συχνότητάς τους. Μια μεταβολή της συχνότητας κατά $\Delta\nu$ αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταβολή $\Delta\nu/h$, η οποία καταγράφεται εκφρασμένη σε κυματαριθμούς και όχι σε συχνότητες για πρακτικούς λόγους. Η μετατόπιση της συχνότητας αυτής είναι

χαρακτηριστική των χημικών δεσμών του υλικού και δίνει πληροφορίες για τη δομή του καθώς και για άλλες φυσικές ιδιότητές του. Σε ένα τυπικό φάσμα Raman, καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, συναρτήσει της συχνότητας.

Η φασματοσκοπία Raman εντάσσεται στις φασματομετρικές μεθόδους εκπομπής και το φασματόμετρο μοιάζει κατά πολύ με αυτό που χρησιμοποιείται στην ορατή περιοχή του φωτός, με βασική διαφορά την πηγή της ακτινοβολίας. Τα σήματα Raman έχουν σταθερή μετατόπιση και επομένως μεταβολή του μήκους κύματος της διέγερσης δεν επηρεάζει τις πληροφορίες που θα λάβουμε για το δείγμα. Η διαχεόμενη από το δείγμα ακτινοβολία οδηγείται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης. Η ακτινοβολία στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή του οποίου τα σήματα αφού ενισχυθούν καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή απ' όπου μπορούν να επεξεργασθούν και να ερμηνευθούν [59],[60].

Στα πλαίσια χαρακτηρισμού των εργαστηριακά παρασκευασμένων δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο Renishaw inVia Raman Microscope (εικόνα 5.1), το οποίο είχε ως πηγή διέγερσης μονοχρωματική δέσμη λέιζερ διόδου με μήκος κύματος 514,4 nm, με χρόνο έκθεσης του δείγματος 30 δευτερόλεπτα. Η ισχύς της χρησιμοποιούμενης δέσμης λέιζερ ήταν 5%, ενώ από το 4ο δείγμα και ύστερα χρησιμοποιήσαμε ισχύ εντάσεως 1% λόγω της εμφάνισης φθορισμού και των μη αντιπροσωπευτικών κορυφών που θα προέκυπταν.



Εικόνα 5.1
Renishaw inVia Raman Microscope.

Η φασματοσκοπία Raman είναι αναμφίβολα ένα πολύ ισχυρό και ευέλικτο εργαλείο, μιας μη καταστροφικής μεθόδου για την αποκάλυψη δονήσεων πλέγματος, την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωτονίων κατά την σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, καθώς και για

τον εντοπισμό ελαττωματικών περιοχών του πλέγματος. Μπορεί επίσης να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό των στρωμάτων καθώς και την περιστροφικότητα στρώσεων του γραφενίου, ως προς τα μέταλλα με τα οποία το προϊόν μας ενισχύεται, σε δύο διαστάσεις. Αυτό έχει ως συνέπεια να καθίσταται εφικτή η μελέτη σχετικά με την επαφή μετάλλου / γραφενίου και η ανίχνευση λεπτών αλλαγών των ηλεκτρονίων και τυχόν διασπορών των φωτονίων στην διεπιφάνεια. Η αμεσότητα της μεθόδου την έχει καταστήσει από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές ανίχνευσης και ανάλυσης των διαφορετικών επικαθήμενων μετάλλων επί της γραφιτικής επιφάνειας [61].

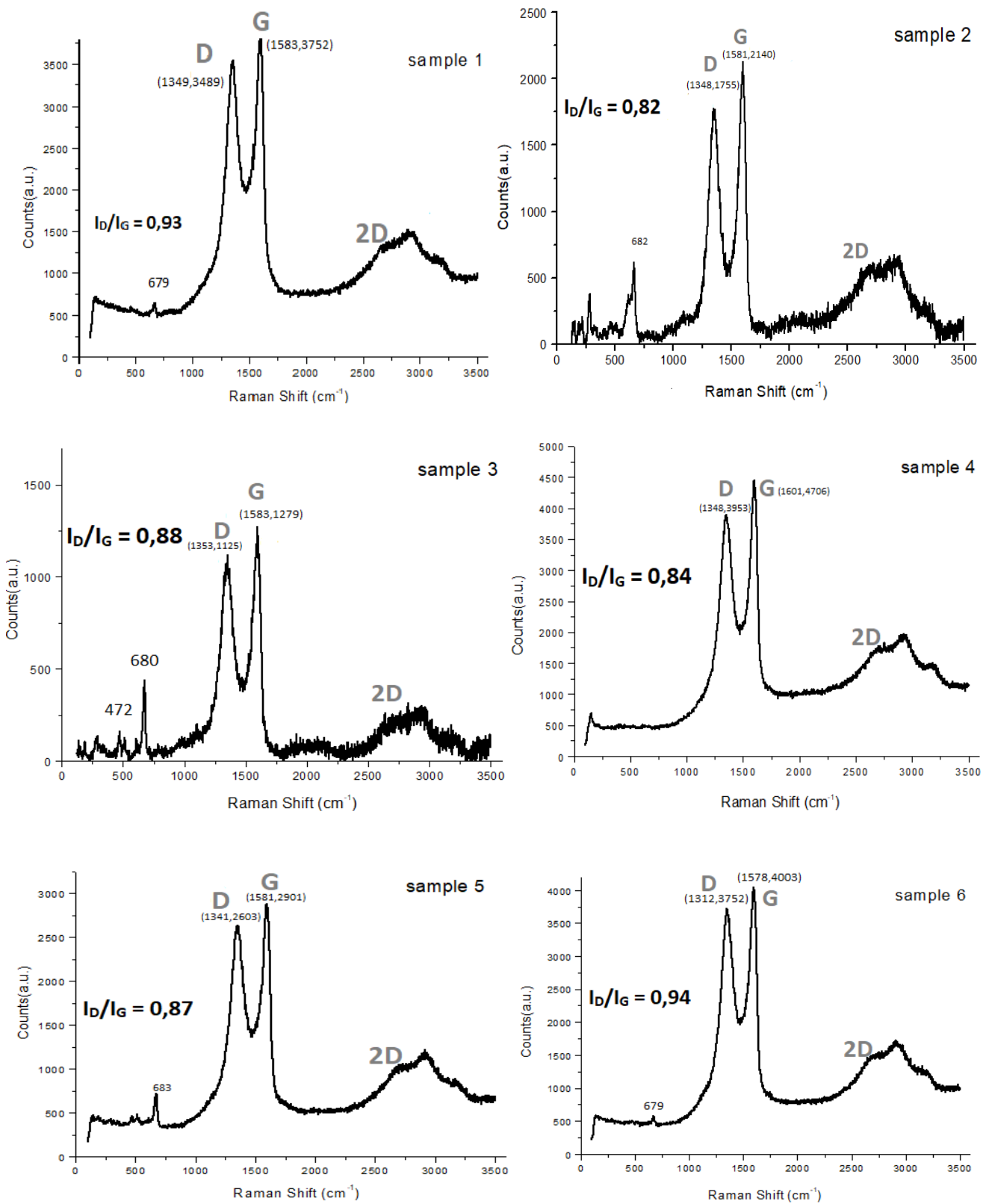
Η φασματοσκοπία Raman, είναι επομένως ικανή, να χαρακτηρίσει διάφορους τύπους νανοδομών άνθρακα με sp^2 υβριδισμό και να δώσει πληροφορίες για τις μεταβολές της δομής του GO κατά την αναγωγή του και την ενσωμάτωση στην επιφάνειά του διαφόρων νανοσωματιδίων. Σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές πηγές, η διέγερση του GO από την δέσμη λέιζερ, του φασματοσκοπίου Raman, μετατοπίζει την ενέργεια των φωνονίων Stokes (ζώνες Stokes ονομάζονται εκείνες με συχνότητες σκέδασης χαμηλότερες από τη συχνότητα διέγερσης), με αποτέλεσμα να εμφανίζονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στο λαμβανόμενο φάσμα [58],[60]. Οι χαρακτηριστικές κορυφές είναι οι εξής [62] :

1. Κορυφή D : Η κορυφή στα 1353 cm^{-1} ονομάζεται D-peak και δημιουργείται από μια διαδικασία σκέδασης Raman δεύτερης τάξης που περιλαμβάνει ένα εγκάρσιο οπτικό (iTO) φωτόνιο και μία ελαττωματική θέση. Καθώς η κορυφή D απαιτεί ένα ελάττωμα για την ενεργοποίησή της, η ένταση κορυφής της χρησιμοποιείται συνήθως για τον προσδιορισμό της πυκνότητας των δομικών ελαττωμάτων στο γραφενικό δίκτυο εξαιτίας της παρουσίας υδροξυ- και εποξυ- ομάδων. Μικρή ποσότητα ελαττωματικών περιοχών έχει ως αποτέλεσμα την απουσία της κορυφής D, ενώ η αύξηση της πυκνότητας ελαττωμάτων αυξάνει την ένταση του λόγου I_D/I_G και επομένως την ένταση της κορυφής D.
2. Κορυφή G : Η κορυφή στα 1583 cm^{-1} είναι κοινή για όλα τα sp^2 ανθρακικά υλικά και οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών C-C. Προέρχεται από μια συμβατική διαδικασία σκέδασης Raman πρώτης τάξης και αντιστοιχεί σε κατάσταση διπλής τάξης εκφυλισμού, με συμμετρία E_{2g} στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Η συχνότητα και το πλάτος της κορυφής επηρεάζονται από το ποσοστό ενίσχυσης του γραφιτικού υλικού με μέταλλα και από την ενέργεια διέγερσης. Για παράδειγμα, αύξηση στον αριθμό των στρωμάτων στη γραφιτική δομή στοιβαξης AB, προκαλεί μετάβαση της καμπύλης G σε χαμηλότερες συχνότητες, ενώ η ένταση της παρουσιάζεται αυξημένη.
3. Κορυφή 2D : Η κορυφή περίπου στα 2685 cm^{-1} ονομάζεται 2D-peak είναι ευαίσθητη στο ντόπινγκ και εμφανίζεται ακόμη και όταν δεν υπάρχει κορυφή D. Η θέση της κορυφής εξαρτάται από την ένταση της δέσμης λέιζερ και για τον λόγο αυτό πρόκειται για θέση διασποράς. Η κορυφή 2D είναι χαρακτηριστική για όλες τις

αλλότροπες μορφές sp^2 υβριδισμού και προκύπτει από μια διαδικασία διπλού συντονισμού δεύτερης τάξης μεταξύ μη ισοδύναμων σημείων στη ζώνη Brillouin του γραφενίου. Επιπλέον, η μορφή της κορυφής 2D επιτρέπει τον χαρακτηρισμό του πάχους της στιβάδας του οξειδίου του γραφενίου, ενώ η αυξημένη πυκνότητα ελαττωμάτων επιφέρει χαμηλότερη ένταση στην κορυφή 2D. Τέλος, αύξηση του αριθμού στρωμάτων του σύνθετου γραφιτικού νανοϋβριδικού υλικού επιφέρει μετατόπιση της καμπύλης σε υψηλότερες συχνότητες με ευρύτερη κατανομή [62].

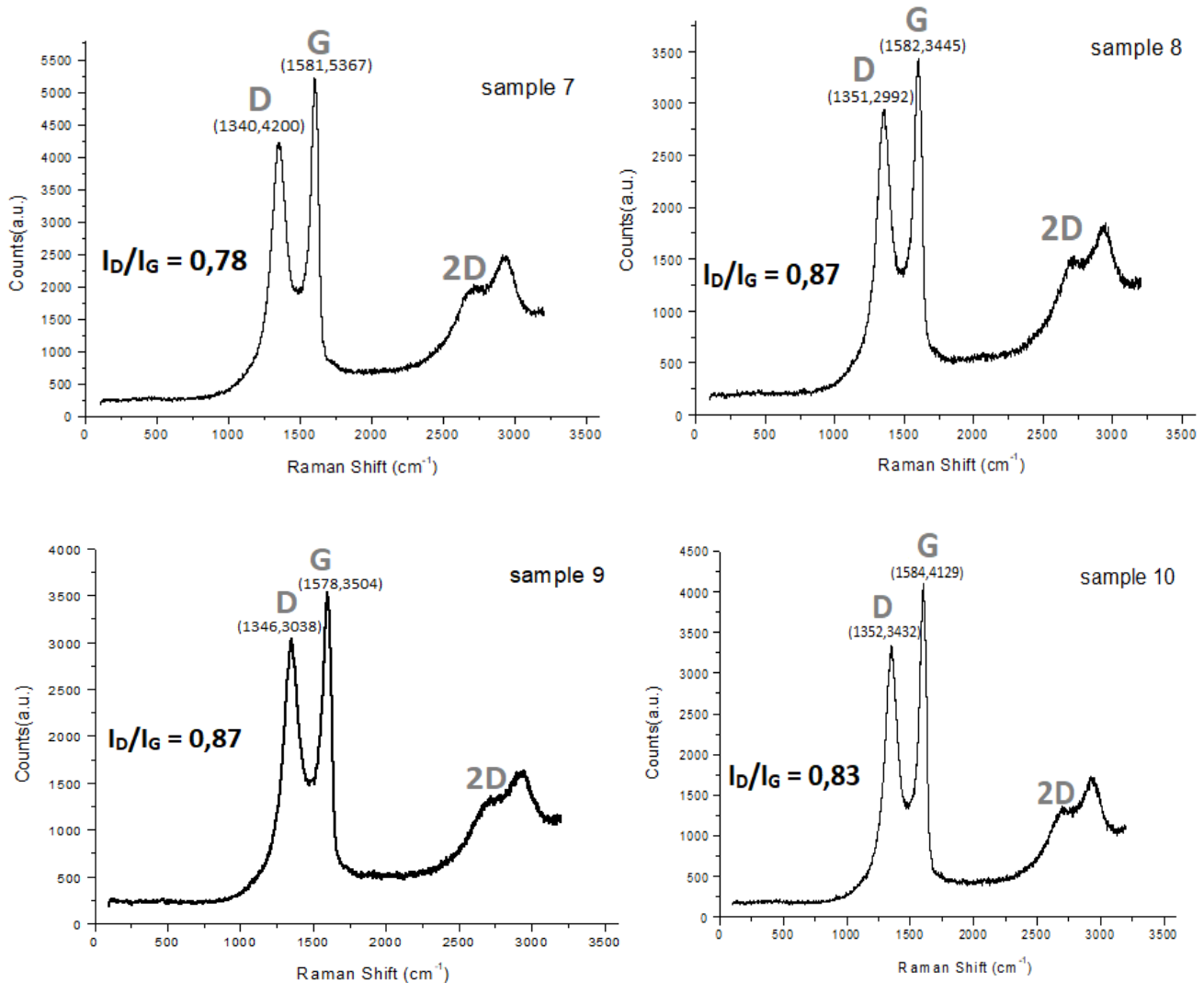
Ιδιάζουσα σημασία στην ανάλυση των φασμάτων Raman έχει ο λόγος έντασης των κορυφών D και G. Πιο συγκεκριμένα, από τον λόγο I_D/I_G μπορούν να ληφθούν συμπεράσματα όσον αφορά τον βαθμό αταξίας του γραφενίου καθώς και η ύπαρξη ελαττωματικών sp^3 περιοχών στο δείγμα. Επιπλέον, ο αριθμός των στρωμάτων που αποτελούν το δείγμα του γραφενίου με δομή AB στοίβαξης, μπορεί να αποσαφηνιστεί από τη θέση και το σχήμα των κορυφών D και 2D, καθώς και από το λόγο I_{2D}/I_D [57],[58],[62]. Στο παρακάτω σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των 10 δειγμάτων που παρασκευάσαμε εργαστηριακά.

ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 5.1
Φάσματα Raman δειγμάτων 1-6

ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 5.1
Φάσματα Raman δειγμάτων 7-10.

Από τα προκύπτοντα φάσματα σκέδασης Raman διαπιστώνεται η ύπαρξη των τριών χαρακτηριστικών κορυφών D, G και 2D του οξειδίου του γραφενίου. Η κορυφή D, όπως προαναφέραμε, αποδεικνύει την παρουσία δομικών ελαττωμάτων sp³ περιοχών, τα οποία προκλήθηκαν από την οξείδωση του γραφίτη στην επιφάνεια και τα άκρα του γραφιτικού δικτύου. Η κορυφή G, οφείλεται στο τέντωμα των δεσμών C-C και η μορφή της επηρεάζεται από το ποσοστό ενίσχυσης του γραφιτικού υλικού με μέταλλα και από την ενέργεια διέγερσης. Τέλος, η ύπαρξη ευρείας κατανομής της κορυφής 2D, που σχετίζεται άμεσα με την ενίσχυση του γραφιτικού υλικού (ντόπινγκ), υποδεικνύει την ύπαρξη μικρού αριθμού στρωμάτων [62].

Οι παραπάνω χαρακτηριστικές κορυφές εμφάνισαν αναμενόμενη μικρή μετατόπιση συγκριτικά με τις θεωρητικές τιμές των κορυφών του φάσματος Raman του οξειδίου του γραφενίου. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μετάβαση της D κορυφής στα δείγματα σε χαμηλότερες συχνότητες σε εύρος που κυμαίνεται από $1-41\text{ cm}^{-1}$ ενώ η ένταση της κορυφής, συγκριτικά με την ένταση της G κορυφής, είναι μικρότερη και η κατανομή της έχει μεγαλύτερο πλάτος. Αντίθετα, στην G κορυφή παρατηρείται μετάβαση σε υψηλότερες συχνότητες σε εύρος έως και 18 cm^{-1} , ενώ σε δύο δείγματα (samples 6, 9) υπήρξε μετάβαση σε χαμηλότερες συχνότητες (1578 cm^{-1} έναντι της θεωρητικής τιμής 1583 cm^{-1}). Η μετάβαση της καμπύλης G σε χαμηλότερες συχνότητες οφείλεται στην αύξηση στον αριθμό των στρωμάτων στη γραφική δομή στοιβαξης AB, ενώ αντίστοιχα η μετάβαση σε υψηλότερες συχνότητες στην φτωχή στρωματιδιακή δομή.

Παρατηρούμε πως στα 5 από τα 10 δείγματα μας, συγκεκριμένα στα δείγματα 1,2,3,5 και 6 προκύπτουν κορυφές στις περιοχές $471-475\text{ cm}^{-1}$, $514-516\text{ cm}^{-1}$ και $679-682\text{ cm}^{-1}$, η παρουσία των οποίων αποδίδεται στις E_g , F_{2g} και A_{1g} καταστάσεις του Co_3O_4 , πιστοποιώντας την παρουσία των νανοσωματιδίων οξειδίου του Co στην επιφάνεια του GO [62]. Η απουσία κορυφών του οξειδίου του χαλκού, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD που ακολουθούν στην επόμενη ενότητα, υποδεικνύουν την παρουσία μεταλλικού χαλκού στα νανοϋβριδικά υλικά [64]. Στα φάσματα σκέδασης Raman για τα υπόλοιπα δείγματα, παρατηρούνται μόνο οι κορυφές του GO, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία μεταλλικού χαλκού και κοβαλτίου. Από τα παραπάνω φάσματα που περιλαμβάνουν θείο (δείγματα 5-10) δεν προκύπτουν συμπεράσματα για την ύπαρξη νανοσωματιδίων CuS ή CoS , γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην υπερκάλυψή τους από το οξείδιο του γραφενίου.

Ιδιαίτερη σημασία, τέλος, για τον χαρακτηρισμό των φασμάτων Raman, έχει ο λόγος I_D/I_G , ο οποίος είναι ενδεικτικός για την ύπαρξη ελαττωματικών περιοχών και διαταραχών στο γραφικό δίκτυο. Όπως εύκολα διακρίνεται στα φάσματα του σχήματος 5.1, ο λόγος για τα δείγματα 1-10 λαμβάνει τις τιμές 0,93, 0,82, 0,88, 0,84, 0,87, 0,94, 0,78, 0,87, 0,87, και 0,83 αντίστοιχα. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από τον λόγο I_D/I_G του οξειδίου του γραφενίου ($I_D/I_G > 1$), γεγονός που καταδεικνύει την εν μέρει μετατροπή του GO σε rGO.

5.2 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος ανάλυσης της κρυσταλλογραφικής δομής των φυσικών και συνθετικών υλικών και χρησιμοποιείται με σκοπό το μονοσήμαντο χαρακτηρισμό και την δομική ταυτοποίηση των δειγμάτων. Η εικόνα περίθλασης που προκύπτει οφείλεται στο μήκος κύματος των ακτίνων-Χ το οποίο επιλέγεται να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος των ενδοατομικών αποστάσεων ενός κρυστάλλου (απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων).

Ο τρόπος λειτουργίας ενός περιθλασιμέτρου βασίζεται στην παραγωγή ακτίνων-Χ μέσω μιας λυχνίας, από την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων υπό υψηλή τάση ($\approx 40\text{kV}$) προσκρούει σε έναν μεταλλικό στόχο, για παράδειγμα χαλκό. Ο μεταλλικός στόχος αποτελεί την άνοδο η οποία παράγει ταυτόχρονα ένα συνεχές φάσμα, την λευκή ακτινοβολία και μονοχρωματική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Το δοκίμιο τοποθετείται σε δειγματοφορέα στο κέντρο του γωνιομέτρου, το οποίο περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα στο επίπεδο ανάκλασης των ακτίνων-Χ 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. Η πορεία των ακτίνων με κατεύθυνση αρχικά το δείγμα περιλαμβάνει ένα διάφραγμα και μία σχισμή εστίασης, ενώ μετά την έξοδο της δέσμης από το δείγμα (ανάκλαση επί αυτού) περνάει από επιπλέον δύο σχισμές και ένα λεπτό έλασμα, απομακρύνοντας την μονοχρωματική και τη λευκή ακτινοβολία [63].

Μετά το δείγμα οι ακτίνες-Χ συλλέγονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος κινείται σε ένα τόξο γωνιών (γωνία 2θ) και περιθλώνται από τα επίπεδα Miller του κρυστάλλου. Ο ανιχνευτής είναι ικανός να μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικό σήμα παράγοντας ένα διάγραμμα έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας περίθλασης 2θ . Η επεξεργασία των δεδομένων XRD στηρίζεται στο νόμο του Bragg, ο οποίος θεωρεί τον κρύσταλλο ως μια διάταξη κρυσταλλογραφικών επιπέδων που περιέχουν περιοδικά διατεταγμένα άτομα (επίπεδα Miller). Η συνθήκη του Bragg μαθηματικά εκφράζεται ως εξής: **$2d\sin\theta=n\lambda$**

όπου d η απόσταση μεταξύ των δύο πλεγματικών επιπέδων,

θ η γωνία πρόσπτωσης και

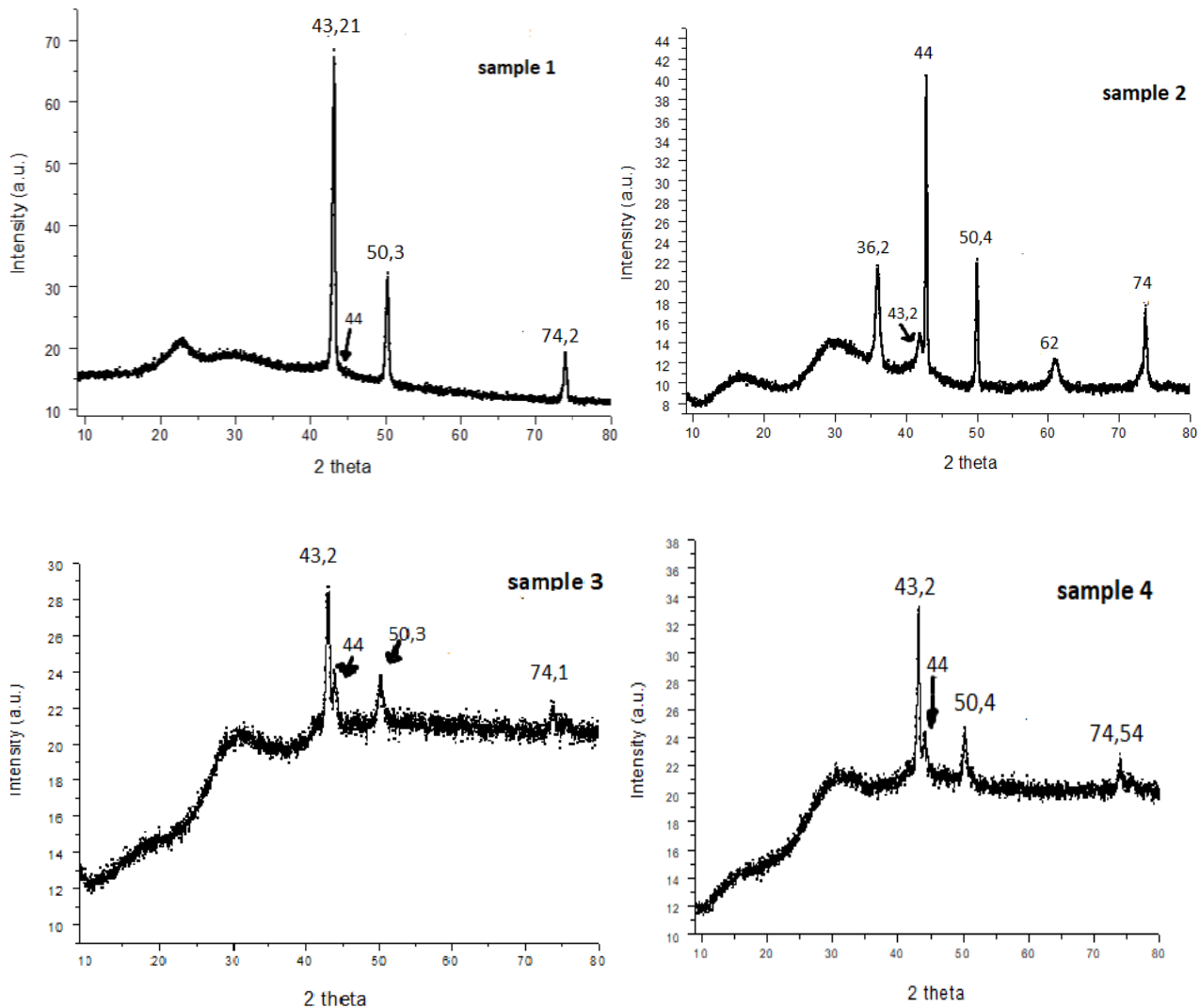
n η τάξη της περίθλασης.

Μια κρυσταλλική ουσία, επομένως, εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία σε συγκεκριμένες διευθύνσεις εξαιτίας της περιοδικότητας των ατόμων της, δηλαδή συμβαίνει περίθλαση ακτίνων-Χ, σύμφωνα με την συνθήκη του Bragg. Σε αντίθεση έρχεται μια άμορφη ουσία, η οποία είτε διαχέει είτε σκεδάζει τις ακτίνες-Χ με ομοιόμορφο τρόπο στο χώρο. Η επιλογή των μηκών κύματος των ακτίνων-Χ, όπως προαναφέραμε, ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις των κρυσταλλικών υλικών, επιτρέπουν στους κρυστάλλους να

δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-Χ, που έχει ως αποτέλεσμα την δομική ταυτοποίηση των δειγμάτων [63],[64].

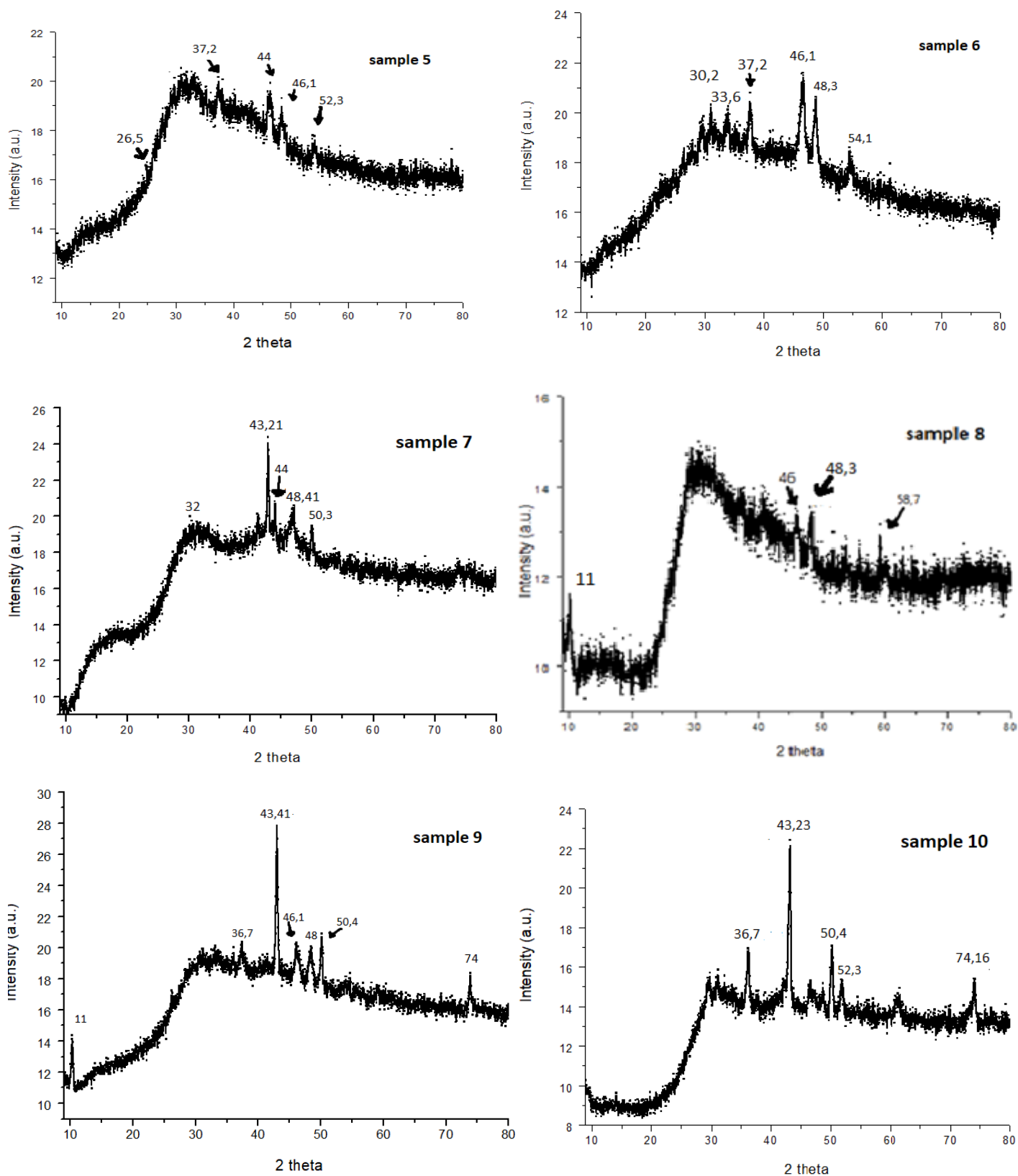
Στα πλαίσια της παρούσας εργαστηριακής ανάλυσης των δειγμάτων που παρασκευάσαμε, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ Brucker Advance D8 με μήκος κύματος ακτινοβολίας $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. Η περιοχή σάρωσης όλων των δειγμάτων είναι για γωνίες 2θ , ενώ στον κατακόρυφο άξονα των φασμάτων καταγράφεται η ένταση σε a.u. των λαμβανόμενων κορυφών. Στο παρακάτω Σχήμα 5.2, φαίνονται τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων 1-10.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ XRD ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 5.2
Φάσματα XRD δειγμάτων 1-4.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ XRD ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 5.2
Φάσματα XRD δειγμάτων 5-10.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα απεικόνισης της XRD ανάλυσης των δειγμάτων μας, παρατηρούμε μια επανάληψη στις χαρακτηριστικές κορυφές που λαμβάνουμε. Τα δείγματα 1-4 περιλαμβάνουν το οξειδίο του γραφενίου (GO) ενισχυμένο με $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ενώ τα δείγματα 5-10 περιλαμβάνουν σε διαφορετικές αναλογίες και θερμοκρασία κατεργασίας $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Επομένως για τα πρώτα 4 δείγματα οι λαμβανόμενες κορυφές αντιστοιχούν σε κορυφές ανάκλασης τόσο Co όσο Cu νανοϋβριδικών. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε και στα τέσσερα δείγματα εμφάνιση κορυφής γωνίας $2\theta = 44^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην (111) ανάκλαση του κοβαλτίου [65]. Με παρόμοιο σκεπτικό, στα δείγματα αυτά εμφανίζονται τρεις κορυφές σε γωνίες 2θ , $43,2^\circ$, $50,4^\circ$ και 74° , οι οποίες αντιστοιχούν στην (111), (200) και (220) κυβική κρυσταλλική δομή του χαλκού [66]. Η εμφάνιση αυτή υποδεικνύει τον σχηματισμό τόσο των Co όσο και των Cu νανοσωματιδίων πάνω στην περιοχή του GO. Στο δείγμα 2, εκτός από τις τέσσερις προαναφερθείσες κορυφές που οφείλονται στο Co και Cu παρατηρούνται δύο ακόμα κορυφές στις $36,2^\circ$ και 62° οι οποίες αντιστοιχούν σε ανακλάσεις του σχηματιζόμενου οξειδίου του κοβαλτίου CoO και οξειδίου του χαλκού Cu_2O , αντίστοιχα.

Η XRD ανάλυση των δειγμάτων 5-10, που αποτελούνται από σύνθετο νανοϋβριδικό υλικό GO- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, παρουσιάζει πιο πολύπλοκα γραφήματα με περισσότερες από 4 αλλά λιγότερο διακριτές κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλονται τόσο στις κορυφές Co και Cu όσο και στον σχηματισμό οξειδίων των μετάλλων και ενώσεων του θείου με τα μέταλλα Co και Cu, πάνω στο οξειδίο του γραφενίου.

Πιο αναλυτικά, στο 5^ο δείγμα όλες οι κορυφές αντιστοιχούν σε ενώσεις του Cu με το S σε διάφορες αναλογίες και μόνο η πολύ μικρή κορυφή στις $26,5^\circ$ αντιστοιχεί σε ένωση του Co με τοS. Στο δείγμα 6, παρατηρούμε σε όλο το φάσμα τη συνύπαρξη των ενώσεων CoS και CuS. Για παράδειγμα, η κορυφή στις $2\theta = 46,1^\circ$ οφείλεται στις ανακλάσεις ακτίνων-X τόσο του CoS, όσο και των Cu_2S , $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, ενώ η κορυφή στις $48,3^\circ$ περιλαμβάνει τις ανακλάσεις των CoS και Cu_2S . Εν συνεχεία, παρατηρούμε και στο 7^ο δείγμα τη συνύπαρξη ενώσεων CoS και CuS, αλλά ταυτόχρονα και την έντονη παρουσία μεταλλικού Co στις 32° και $48,41^\circ$ καθώς και μεταλλικού Cu στις $43,21^\circ$. Αναφορικά με το 8^ο δείγμα η κορυφή περίθλασης για γωνία 2θ ίση με $48,3^\circ$ αντιστοιχεί σε ανακλάσεις του σχηματιζόμενου CoS, ενώ οι υπόλοιπες κορυφές σε ανακλάσεις του CuS. Τέλος, τα δείγματα 9 και 10, τα οποία περιλαμβάνουν τις ίδιες αναλογίες πρόδρομης ουσίας με ίδια θερμοκρασία κατεργασίας αλλά με διαφορετική χρησιμοποιούμενη μέθοδο, παρουσιάζουν τη συνύπαρξη ενώσεων του S με το Co και το Cu σε διάφορες αναλογίες, καθώς και τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στις 43° , 50° και 74° που αποδίδονται στην ανάκλαση του μεταλλικού Cu. Παράδειγμα για τον σχηματισμό οξειδίου πάνω στα γραφιτικά φύλλα αποτελεί η έντονη κορυφή σε γωνία $2\theta=36,7^\circ$ του δείγματος 10, η οποία αντιστοιχεί στην ανάκλαση του Cu_2O .

Συμπληρωματικά, παρατηρούμε ότι στα δείγματα 8 και 9, εμφανίζεται κορυφή περίθλασης για γωνία 2θ ίση με 11° , η οποία αντιστοιχεί στην ανάκλαση των ακτίνων-X από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (001) του GO. Επομένως, κατά την σύγκριση των δύο

τελευταίων δειγμάτων (δείγματα 9 και 10), στα οποία η μόνη διαφοροποίηση εντοπίζεται στην μέθοδο θερμικής διαλυτοποίησης των προστιθέμενων αλάτων, λόγω της παρουσίας της κορυφής στη γωνία $2\theta=11^\circ$ στο δείγμα 9 που τοποθετήθηκε εντός αντιδραστήρα μικροκυμάτων, συμπεραίνεται η χρήση αυτοκλείστου ως καταλληλότερη μέθοδο κατεργασίας. Η κορυφή αυτή του GO δεν εμφανίζεται στα υπόλοιπα δείγματα γεγονός που δείχνει την μικρή στοίβαξη των φύλλων γραφενίου στα τελικά νανοϋβριδικά υλικά [67]. Επιπροσθέτως, στα δείγματα 1,2,3,4,9,10 όπου οι παρατηρούμενες κορυφές εμφανίζονται αιχμηρές δείχνουν καλή κρυσταλλικότητα των υλικών, ενώ στα δείγματα 5,6,7,8 στα οποία οι κορυφές είναι λιγότερο διακριτές και πιο ευρείες καταδεικνύεται το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων και η χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητά τους [65-67].

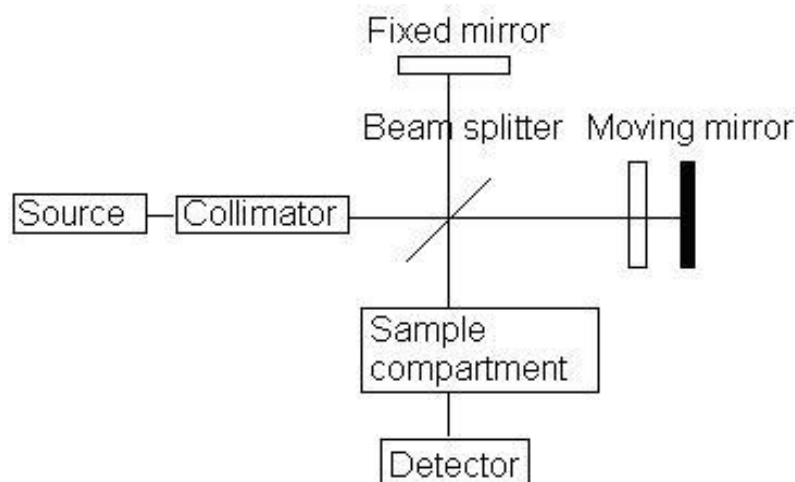
5.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) αποτελεί μια από τις ευρύτατα χρησιμοποιούμενες μεθόδους τόσο ποιοτικής όσο και ποσοτικής ανάλυσης, βασιζόμενη στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα το οποίο βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση. Το προκύπτον φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας αποτελεί το δαχτυλικό αποτύπωμα κάθε ουσίας, με κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό. Με τον όρο δαχτυλικό αποτύπωμα τονίζεται η μοναδικότητα του φάσματος υπερύθρου κάθε υλικού, αφού το τελευταίο αποτελεί κάθε φορά έναν εντελώς διαφορετικό συνδυασμό ατόμων. Επομένως, χάρη στην μοναδικότητα των φασμάτων IR, η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ποιοτικά στην ταυτοποίηση και διευκρίνιση της συντάξεως αγνώστων ενώσεων αλλά ταυτόχρονα επιτυγχάνεται και ποσοτική ανάλυση, μέσω του ύψους των κορυφών στο φάσμα που αναλογεί στην ποσότητα του υλικού που υπάρχει στο δείγμα [64].

Η φασματοσκοπία υπερύθρου, όπως προαναφέραμε, βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα, τα μόρια του οποίου διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης, που είναι κβαντισμένες. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στην περιοχή υπερύθρου όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών λόγω απορροφήσεων που οφείλονται σε εκτάσεις, παραμορφώσεις και κάμψεις των δεσμών των μορίων (μοριακές διεγέρσεις), οι οποίες γίνονται στη βασική-θεμελιώδη στάθμη ηλεκτρονιακής ενέργειας του συστήματος. Οι απορροφήσεις που οφείλονται στις διεγέρσεις δόνησεως είναι συνήθως μικρού πλάτους και γι' αυτό στα φάσματα IR υπάρχουν κορυφές απορροφήσεως και όχι καμπύλες. Αξίζει να τονιστεί ότι απαραίτητη προϋπόθεση για την απορρόφηση ακτινοβολίας είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησεως ταλάντωσης του δεσμού και κατ' αυτόν τον τρόπο συμμετρικά μόρια δεν απορροφούν στο υπέρυθρο.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) κάνει χρήση μιας διεργασίας μετασχηματισμού Fourier με την οποία μετράται ολόκληρο το φάσμα με μία

μόνο σάρωση στην περιοχή του υπερύθρου. Σειρές Fourier ονομάζονται αθροίσματα ημιτόνων και συνημιτόνων, με τα οποία η ανάλυση αυτή επεξεργάζεται τις προκύπτουσες καμπύλες, δίνοντας καλύτερα αποτελέσματα. Ένα κοινό φασματοόμετρο FTIR αποτελείται από μια πηγή, ένα συμβολόμετρο, ένα διαμέρισμα δειγμάτων, έναν ανιχνευτή, έναν ενισχυτή, έναν μετατροπέα A / D και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (σχήμα 5.3). Η πηγή παράγει ακτινοβολία η οποία διέρχεται από το δείγμα μέσω του συμβολομέτρου και φτάνει στον ανιχνευτή. Το συμβολόμετρο είναι μια οπτική συσκευή 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 δ . Η υστέρηση δ είναι η διαφορά στο μήκος διαδρομής που ακολουθείται από δύο κύματα στο συμβολόμετρο. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην έξοδο του ιντερφερομέτρου και του ανιχνευτή. Εν συνεχεία, το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό από τον ενισχυτή και τον μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό, αντίστοιχα. Τελικά, το σήμα μεταφέρεται σε έναν υπολογιστή στον οποίο διεξάγεται μετασχηματισμός Fourier και στον οποίο εξάγεται το φάσμα υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier που δίνει την διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας σε κυματαριθμούς. Το σχήμα 5.3 είναι ένα δομικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματομέτρου FTIR [73],[74].



Σχήμα 5.3

Δομικό διάγραμμα φασματομέτρου FT-IR [73].

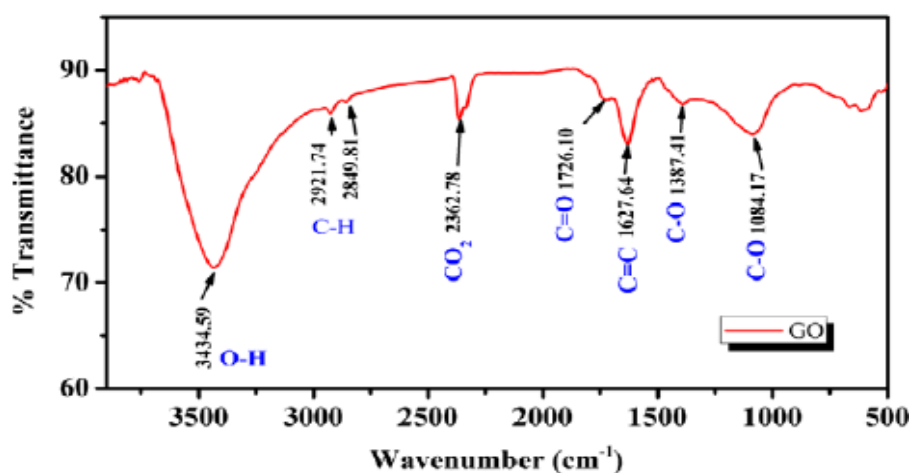
Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί την τρίτη γενιά φασματοσκοπίας IR, φέροντας πληθώρα πλεονεκτημάτων, συγκρινόμενη με τις προηγούμενες γενιές καθώς και με την φασματοσκοπία IR. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα είναι η μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς την αναλογία σήματος/θορύβου, η μεγαλύτερη ακρίβεια με σφάλμα μέτρησης εντός της περιοχής $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, η υψηλή ανάλυση ενώ παράλληλα η ταχύτητα λήψης του φάσματος (λίγα δευτερόλεπτα). Τέλος, παρέχεται η δυνατότητα ενσωμάτωσης δεδομένων.

Στην παρούσα ανάλυση, η φασματοσκοπία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier γίνεται βασικό εργαλείο διερεύνησης και πιστοποίησης των λειτουργικών ομάδων που δομούν τα υλικά που παρασκευάσαμε. Για τον σκοπό αυτό έγινε χρήση του φασματομέτρου FT-IR JASCO 4200, κατόπιν προεπεξεργασίας για την δημιουργία δισκίων κατάλληλων για την εν λόγω μέτρηση. Χρησιμοποιήθηκαν 300 mg KBr και μικροποσότητα του κάθε δείγματος, τα οποία με χρήση πρέσας έλαβαν την μορφή παστίλιας. Η περιοχή σάρωσης και των δέκα νανοϋβριδικών δειγμάτων ήταν μεταξύ 300 και 4000 cm^{-1} .

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές το φάσμα που προκύπτει για το οξειδίο του γραφενίου (GO) περιλαμβάνει τις εξής χαρακτηριστικές κορυφές [68],[69] :

- Μια ευρεία κορυφή στα 3435 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στις δονήσεις τεντώματος του δεσμού O-H των υδροξυλομάδων των προσροφημένων μορίων νερού που περιέχονται στα γραφιτικά φύλλα του GO.
- Κορυφή στα 2922 cm^{-1} η οποία οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H του CH_2
- Κορυφή στα 2850 cm^{-1} η οποία οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H του CH_3 .
- Κορυφή στα 1726 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O των καρβοξύλ- ή των καρβονύλ- ομάδων.
- Κορυφή στα 1628 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση τάσης των αρωματικών δεσμών C=C του sp^2 ανθρακικού δικτύου.
- Κορυφή απορρόφησης στα 1387 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη συμμετρική απορρόφηση κάμψης του συμπλόκου O=C-O των καρβοξυλίων.
- Κορυφή στα 1082 cm^{-1} που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των C-O των επόξυ- και αλκόξυ- ομάδων.

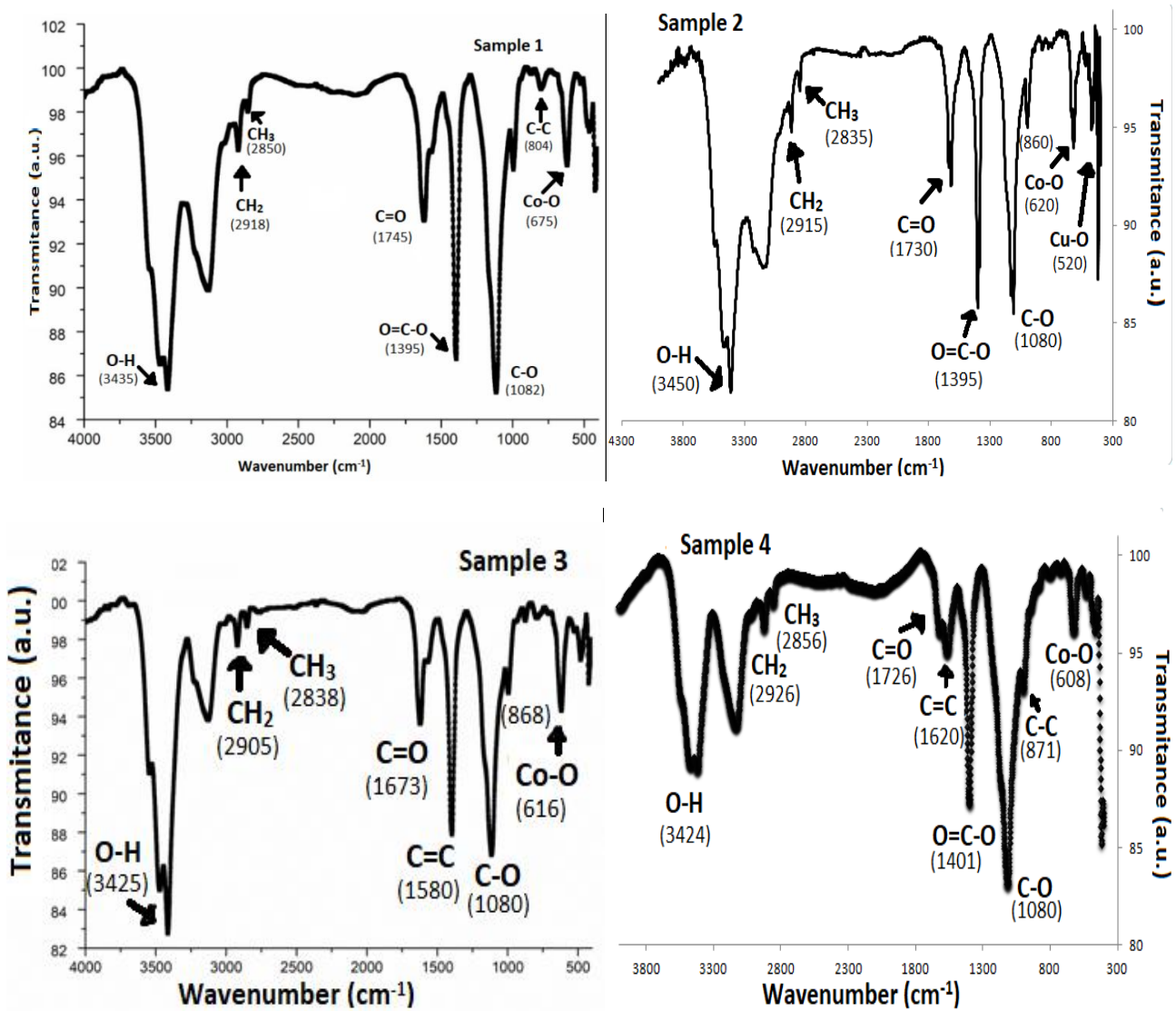
Οι παραπάνω κορυφές φαίνονται στο φάσμα απορρόφησης του GO (σχ. 5.4) :



Σχήμα 5.4
FT-IR φάσμα GO.

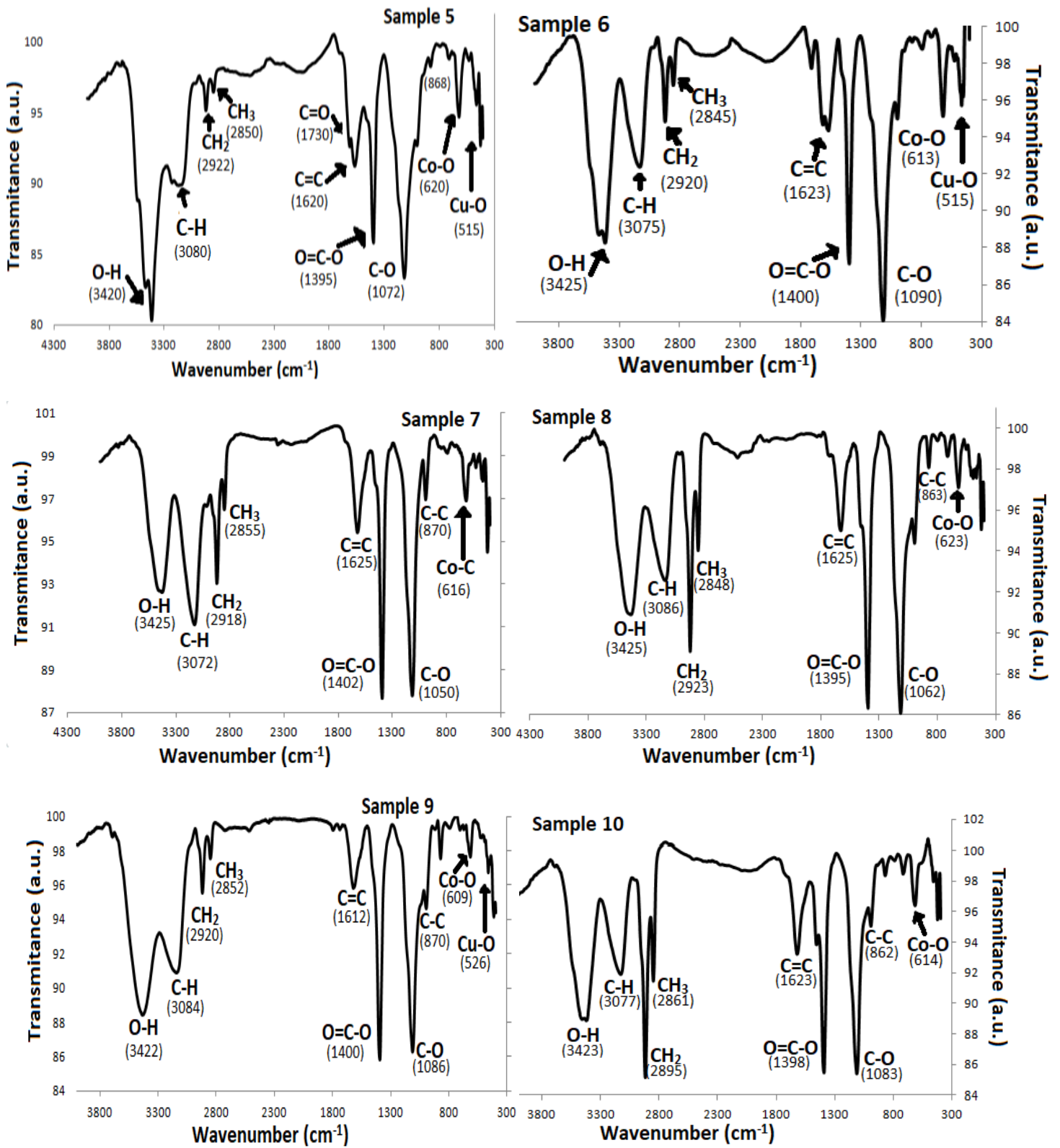
Η παράθεση του φάσματος FT-IR του οξειδίου του γραφενίου είναι βασισμένη σε βιβλιογραφικές πηγές και έγινε για τον προσδιορισμό των κορυφών των δειγμάτων μας. Πράγματι, όπως διαφαίνεται παρακάτω στο σχήμα 5.5, οι κορυφές των νανοϋβριδικών υλικών GO/Co-Cu, παρουσιάζουν τις ίδιες χαρακτηριστικές κορυφές του οξειδίου του γραφενίου.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ FT-IR ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 5.5
Διαγράμματα FT-IR δειγμάτων 1-4.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ FT-IR ΝΑΝΟΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 5.5
Διαγράμματα FT-IR δειγμάτων 5-10.

Από το σύνολο των λαμβανόμενων φασμάτων FT-IR των νανοϋβριδικών γραφιτικών υλικών, διαπιστώνεται ο επιτυχής σχηματισμός των νανοσωματιδίων Co και Cu στην επιφάνεια του GO, καθώς σε όλα τα φάσματα παρατηρούνται έντονες κορυφές σε μήκη κύματος 510 έως 620 cm^{-1} , οι οποίες σχετίζονται με τη δόνηση των δεσμών Cu-O και Co-O αντίστοιχα. Παρούσα σε όλα τα δείγματα, εκτός των δύο αυτών κορυφών, αποτέλεσμα της προσθήκης των αλάτων Co και Cu στο GO, είναι μια ασθενής κορυφή στα 868 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί σε σκελετικές δονήσεις των δεσμών C-C. Επιπλέον, στα δείγματα διακρίνουμε με χαρακτηριστική κορυφή στα 3080 cm^{-1} , η οποία είναι αποτέλεσμα της δονήσεως τάσης των δεσμών C-H [70-72].

Η τοποθέτηση των δειγμάτων μας έγινε κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα ζευγάρια δειγμάτων 1-2, 3-4, 5-6, 7-8, να διπλασιάζουν τις ποσότητες εισαγωγής των αλάτων τους, διατηρώντας κάθε φορά τις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες. Κατά την σύγκριση των δειγμάτων 9 και 10, τα οποία αποτελούνται από τις ίδιες ποσότητες αντιδρώντων στην ίδια θερμοκρασία αλλά με διαφορετική μέθοδο κατεργασίας, παρατηρούμε ότι το δείγμα 9 που εισήχθη στον αντιδραστήρα microwave δίνει περισσότερες κορυφές κατά μήκος όλης της περιοχής σάρωσης, γεγονός που δεν συμβαίνει με το δείγμα 10 το οποίο εισήχθη σε αυτόκλειστο. Επιπρόσθετα, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε ταλαντώσεις του δεσμού C-H των CH_2 και CH_3 εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση στο δείγμα 10, ενώ αυτές το οξειδίων του Co και Cu μικρότερη. Τα καλύτερα αποτελέσματα του δείγματος 9 οδηγούν στο συμπέρασμα επιτυχούς εφαρμογής της μεθόδου κατεργασίας με αντιδραστήρα μικροκυμάτων.

Τέλος, η γενική εικόνα των δειγμάτων 5-10, που αποτελούνται από σύνθετο νανοϋβριδικό υλικό $\text{GO-CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O-CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ομοιάζει με αυτή του GO, με τις περισσότερες κορυφές, που αφορούν τη φάση του GO, να εμφανίζονται σε ελαφρώς διαφορετικές τιμές. Το γεγονός αυτό πιστοποιεί τον επιτυχή σχηματισμό νανοσωματιδίων CuS και CoS πάνω στα γραφιτικά φύλλα του GO. Επιπρόσθετα, 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.

5.4 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής Πεδίου (FESEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται η λεπτομερής παρατήρηση μεγέθους μέχρι και 1 nm, για την μελέτη των τοπογραφικών δομών στην επιφάνεια ενός αντικειμένου.

Η λειτουργία του μικροσκοπίου FESEM βασίζεται στην απελευθέρωση ηλεκτρονίων από μία πηγή εκπομπής πεδίου τα οποία σαρώνουν τα προς ανάλυση αντικείμενα με ένα σχέδιο zig-zag. Η απελευθέρωση των πρωτογενών ηλεκτρονίων γίνεται από μια πηγή εκπομπής πεδίου από την οποία και επιταχύνονται εντός υψηλού ηλεκτρικού πεδίου. Σκοπός είναι ο βομβαρδισμός του δείγματος από τα ηλεκτρόνια που κατευθύνονται σε στενές δέσμες σάρωσης. Από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια των οποίων η γωνία και η ταχύτητά τους σχετίζεται με την επιφανειακή δομή του δείγματος. Η δέσμευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων από έναν κατάλληλο ανιχνευτή και η μετέπειτα ενίσχυση του ηλεκτρικού σήματος οδηγούν στην τελική μετατροπή του σήματος σε εικόνα σάρωσης η οποία αναπαράγεται σε μια οθόνη. Το εν λόγω αντικείμενο προτού επεξεργαστεί με την τεχνική FESEM επικαλύπτεται με ένα στρώμα χρυσού, της τάξης 1,5-3 nm, ώστε να καταστεί αγωγίμο [75],[76].

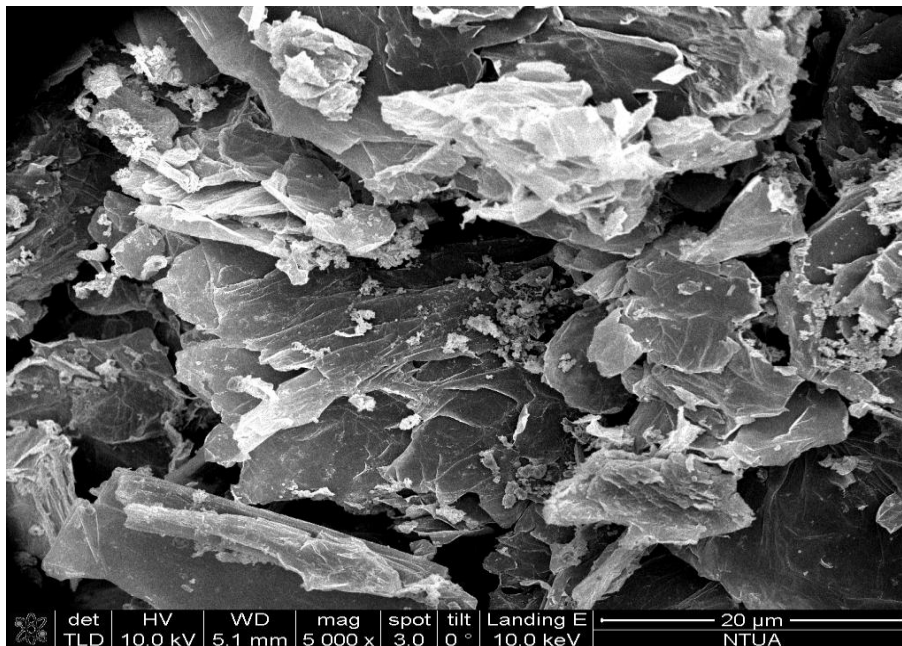
Με σκοπό την μορφολογική μελέτη και την χημική στοιχειομετρία των δειγμάτων που συντέθηκαν εργαστηριακά πραγματοποιήθηκε ανάλυση μέσω μικροσκοπίας σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM). Η προκατεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει την επιχρυσώσή τους με σκοπό την εισαγωγή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έντασης πεδίου NOVA NanoSEM, ώστε να επιτευχθεί η ταυτόχρονη ποιοτική και ποσοτική ανάλυσή τους.

Ενδεικτικά, επιλέχθηκαν δύο δείγματα των οποίων η σύσταση φαίνεται παρακάτω στον πίνακα 5.1, με σκοπό την γενίκευση συμπερασμάτων ως προς την μορφολογικά χαρακτηριστικά του υλικού και στα υπόλοιπα δείγματα, αφήνοντας ανοιχτό το περιθώριο σφάλματος. Η επιλογή των δυο δειγμάτων έγινε έτσι ώστε να επιτυγχάνεται διπλασιασμός τόσο στις ποσότητες των αλάτων όσο και στην θερμοκρασία κατεργασίας κατά την θέρμανση σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων.

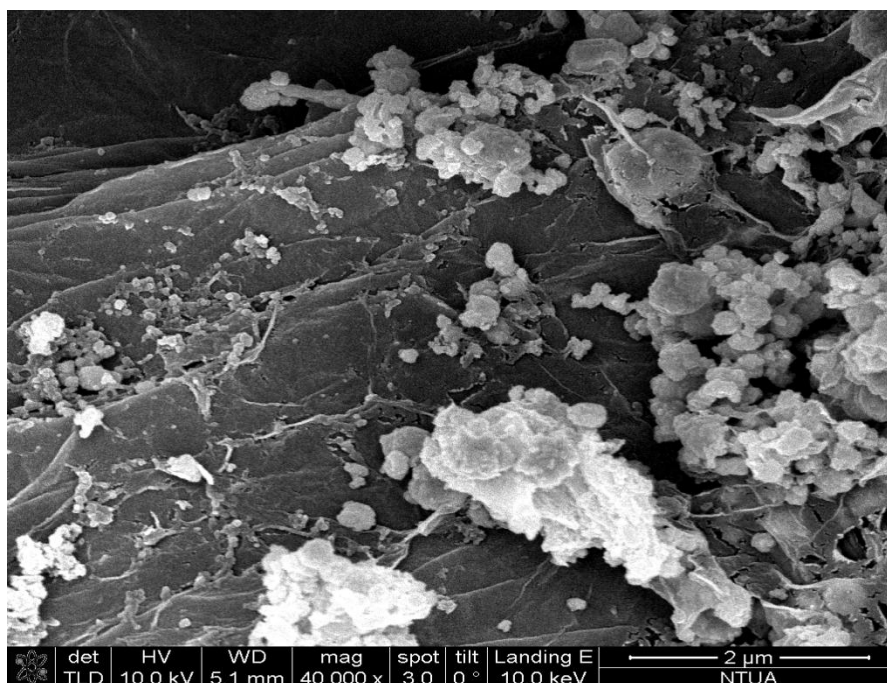
Πίνακας 5.1 : Σύσταση νανοϋβριδικών δειγμάτων που αναλύθηκαν με FESEM

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΣΤΑΣΗ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)
6	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O -0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	150
9	0,064g CuCl ₂ ·2H ₂ O -0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	200

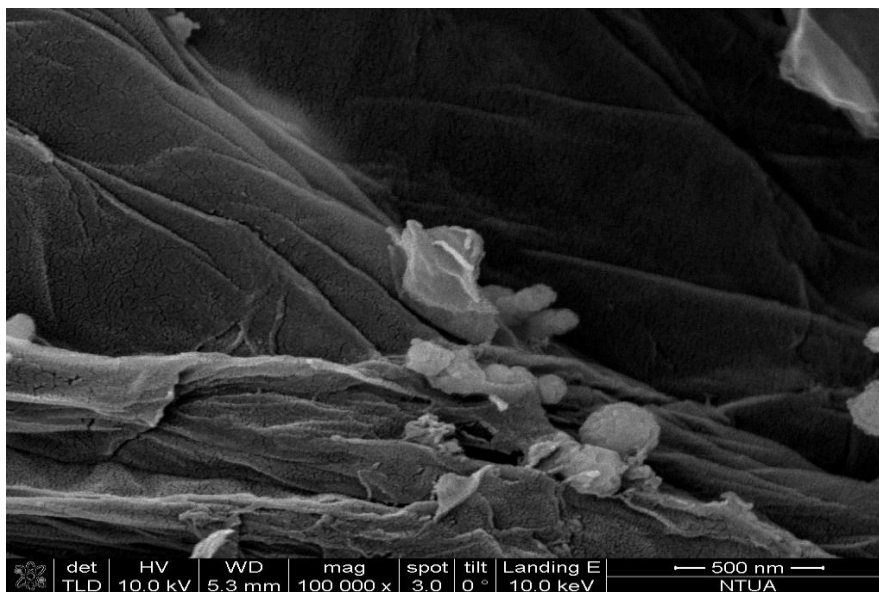
Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι απεικονίσεις FE-SEM για το νανοϋβριδικό υλικό δείγματος 6 σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις x 5.000, 40.000 και 100.000 (εικόνες 5.1-5.3).



Εικόνα 5.1
Απεικόνιση FESEM δείγματος 6 σε μεγέθυνση x 5.000.



Εικόνα 5.2
Απεικόνιση FESEM δείγματος 6 σε μεγέθυνση x 40.000.

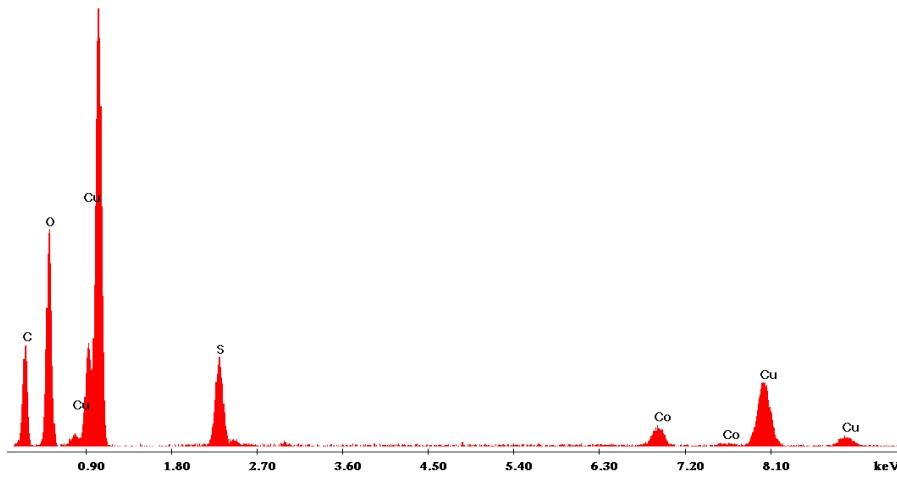


Εικόνα 5.3

Απεικόνιση FESEM δείγματος 6 σε μεγέθυνση x 100.000.

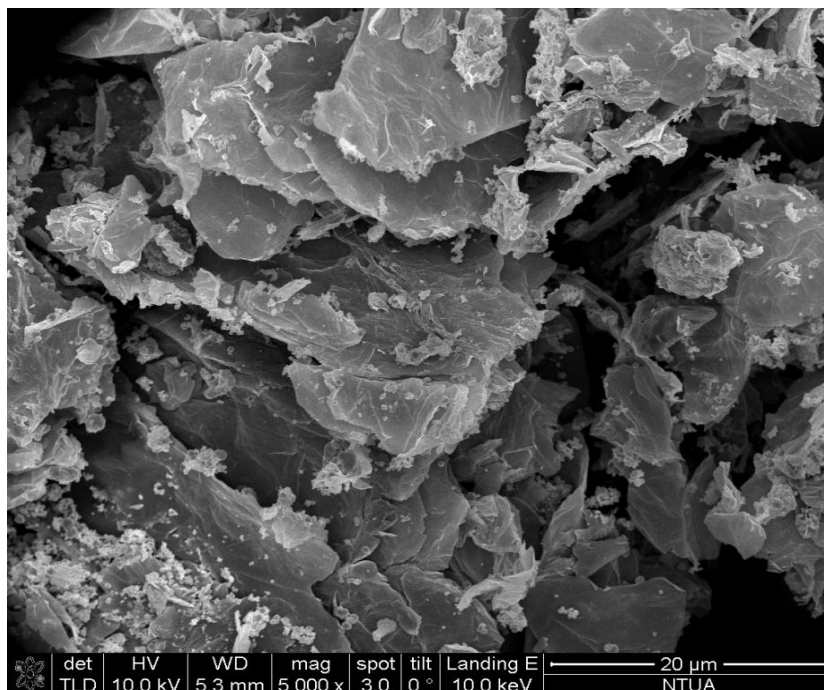
Από τις λαμβανόμενες εικόνες διαπιστώνεται η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων και συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων πάνω στα γραφίτικά φύλλα του GO. Η μελέτη της επιφάνειας του GO φανερώνει σχετικά αραιή κατανομή των δημιουργούμενων συσσωματωμάτων, η ανάπτυξη των οποίων λαμβάνει χώρα σε περιοχές του GO με περισσότερες ελαττωματικές θέσεις, οι οποίες και αποτελούν θέσεις έναρξης της πυρηνοποίησης των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων Co, Cu, CuS και CoS. Στη μικρότερης μεγέθυνσης εικόνα (εικ.5.1) διακρίνεται ευκρινώς ο σχηματισμός γραφίτικών λεπτών στρωμάτων ή φύλλων του οξειδίου του γραφενίου, πάνω στα οποία εναποτίθενται νανοσωματίδια. Τα νανοσωματίδια αυτά έχουν σφαιρικό σχήμα και είναι ομοιόμορφα σε όλη την έκταση της επιφάνειας του GO. Παρόλα αυτά παρατηρείται η ύπαρξη μεγάλων κενών χώρων και κατ' επέκταση η παρουσία συγκεκριμένων περιοχών συσσωμάτωσης νανοσωματιδίων που είναι πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία της αιθυλενογλυκόλης EG [77]. Σε γενικές γραμμές, οι εικόνες αυτές, πιστοποιούν για ακόμη μία φορά τη επιτυχή ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Co, Cu, CuS και CoS πάνω στα νανοφύλλα του GO.

Στο παραπάνω δείγμα πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση τα αποτελέσματα της οποίας αποδεικνύουν πως το δείγμα αποτελείται από C, O, Co, Cu και S. Η έντονη παρουσία του O οφείλεται στα σχηματιζόμενα οξείδια των μετάλλων πάνω στην επιφάνεια των γραφίτικών φύλλων και η αναγωγή του GO μπορεί να θεωρηθεί επιτυχημένη. Οι περιοχές του δείγματος, όπου διακρίνονται μεγάλες λευκές μάζες, όπως προαναφέραμε, αποτελούνται από νανοσωματίδια τα οποία έχουν συσσωματωθεί. Οι ποσότητες της παρούσας στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος 6 φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 5.6.

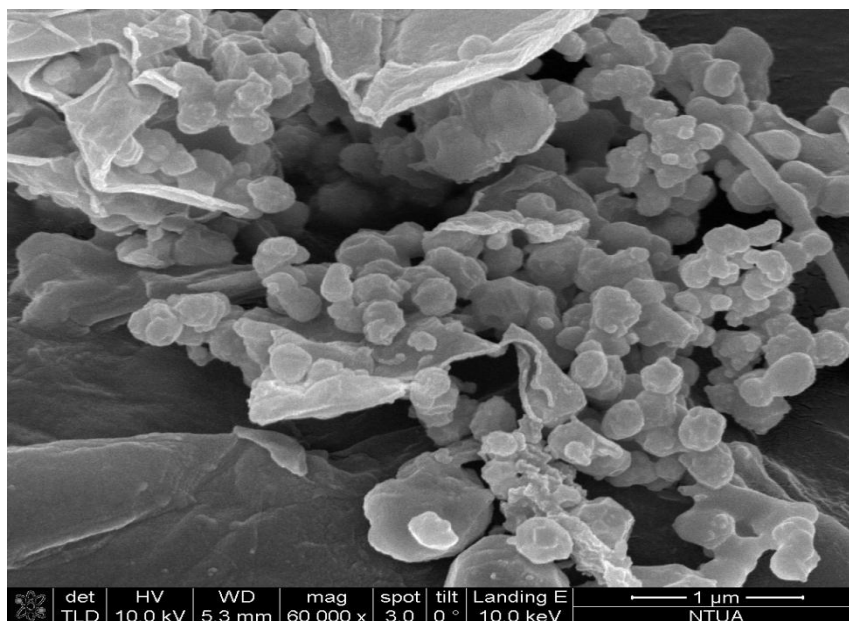


Σχήμα 5.6
Στοιχειακή ανάλυση δειγματος 6.

Με παρόμοιο τρόπο παρουσιάζονται σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις (x 5000, x 60.000, x 120.000) οι απεικονίσεις της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης εκπομπής πεδίου του δείγματος 9.

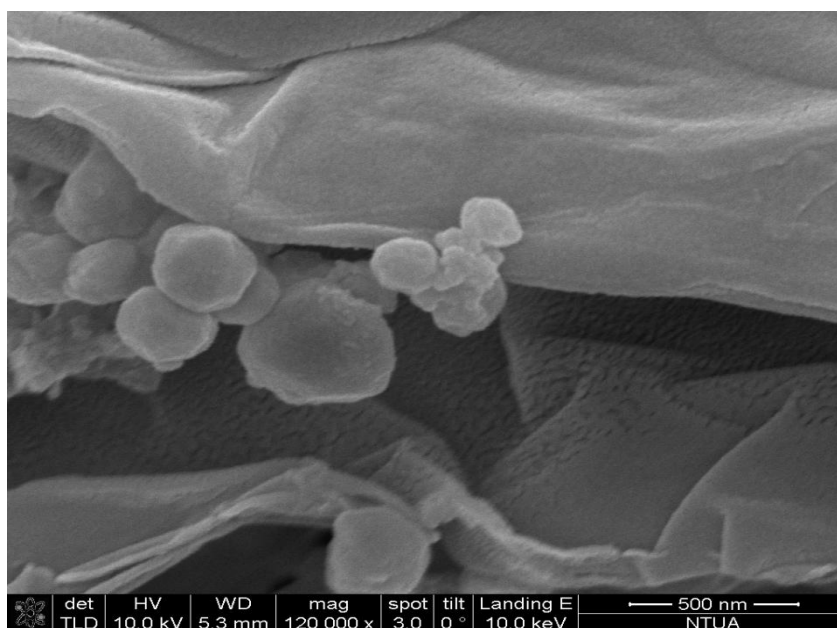


Εικόνα 5.4
Απεικόνιση FESEM δείγματος 9 σε μεγέθυνση x 5.000.



Εικόνα 5.5

Απεικόνιση FESEM δείγματος 9 σε μεγέθυνση x 60.000.



Εικόνα 5.6

Απεικόνιση FESEM δείγματος 9 σε μεγέθυνση x 120.000.

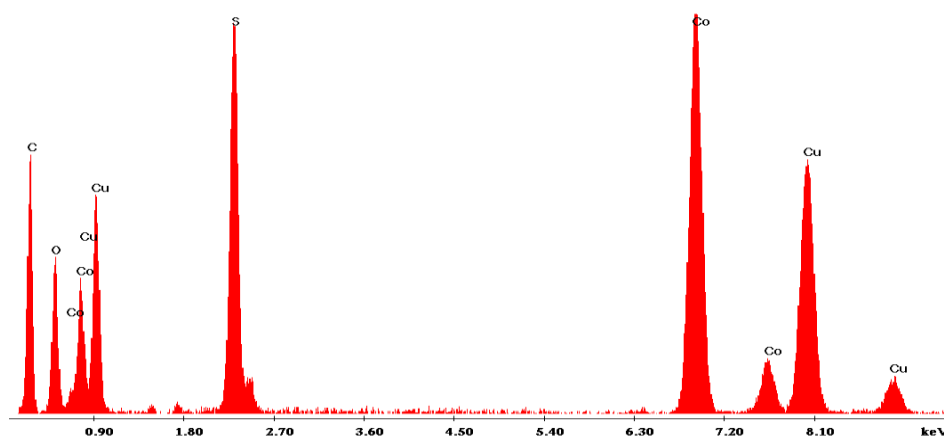
Από τις παραπάνω εικόνες 5.4, 5.5, 5.6 γίνεται εμφανής η επιτυχής ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Co, Cu, CoS και CuS στα γραφίτικά φύλλα του οξειδίου του γραφενίου. Κατά την μελέτη της επιφάνειας των γραφίτικών φύλλων παρατηρείται η ύπαρξη μεγάλου αριθμού νανοσωματιδίων η οποία σχετίζεται τόσο με την παρουσία πολλών ελαττωματικών θέσεων της επιφάνειας του GO όσο και με την διπλάσια, από το δείγμα 6, ποσότητα πρόδρομης ουσίας που προστέθηκε στο δείγμα. Επιπλέον, η παρουσία διπλάσιας πρόδρομης ουσίας στο δείγμα, εκτός από την αρκετά πυκνότερη κατανομή των

νανοσωματιδίων, έχει ως αποτέλεσμα την ελαφρά διαφοροποίηση της μορφής τους από σφαιρικό σχήμα σε flower-like. Επομένως, με την μείωση της ποσότητας των προστιθέμενων αλάτων, όπως συμβαίνει στο προηγούμενο δείγμα (6), παρατηρούνται μεγαλύτερες κενές περιοχές στην επιφάνεια του GO και η μορφή των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων είναι σφαιρική, ενώ δεν παρατηρείται η μορφή flower-like σε αυτό.

Στο δείγμα 9 πραγματοποιήθηκε επιπλέον στοιχειακή ανάλυση. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης ανάλυσης αποδεικνύουν την ύπαρξη των στοιχείων C, O, Co, Cu και S στο δείγμα. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το συνολικό ποσοστό άνθρακα στο δείγμα ανέρχεται σε 41,49%, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό οξυγόνου είναι 9,46%. Η παρουσία του O στο τελικό δείγμα μπορεί να οφείλεται είτε στα σχηματιζόμενα οξείδια των μετάλλων είτε στις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στα νανοφύλλα του GO. Επομένως, το σχετικά μικρό ποσοστό του O₂ στο τελικό δείγμα αποδεικνύει την επιτυχή αναγωγή του GO. Τα ποσοστά των στοιχείων στο τελικό δείγμα φαίνονται αναλυτικά, στον πίνακα 5.2 και στο σχήμα 5.7, που ακολουθούν.

Πίνακας 5.2 : Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης δείγματος 9

Element	Weight %	Atomic %
C	41,49	69,84
O	9,46	11,96
S	6,64	4,19
Co	20,96	7,19
Cu	21,46	6,83
<i>Totals</i>	100	100

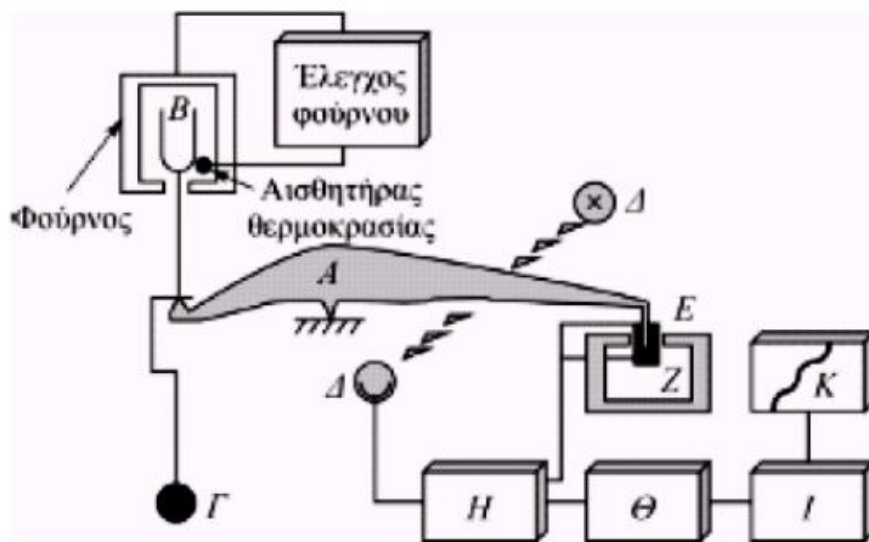


Σχήμα 5.7
Στοιχειακή ανάλυση δειγματος 9.

5.5 Αποτελέσματα Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA)

Η θερμοσταθμική ή θερμοβαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται ευρύτατα τόσο για την ποιοτική όσο και ποσοτική ανάλυση του προς μελέτη αντικειμένου. Στην τεχνική αυτή η ουσία τοποθετημένη σε ζυγό ακριβείας εντός κλιβάνου, υποβάλλεται σε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας και τα συμπεράσματα που εξάγονται βασίζονται στην απώλεια μάζας της ουσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα εντός του κλιβάνου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και μπορεί να είναι οξειδωτική, αδρανής ή δραστική, ενώ το μέγεθος του δείγματος είναι μικρό ώστε να αποφεύγονται σφάλματα λόγω θερμικών συνιστωσών. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση παρέχει πληροφορίες για την αρχική και τελική θερμοκρασία της αντίδρασης, για την ποσοτική ανάλυση διαφοράς βάρους καθώς και για τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική κατεργασία του δείγματος. Παραδείγματα αποτελούν φαινόμενα απορρόφησης, αντίδρασης στερεού-αερίου, αφυδρογόνωση, εξάτμιση και εξάχνωση [78].

Το λαμβανόμενο διάγραμμα της μάζας συναρτήσει του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης. Συχνά γίνεται χρήση της πρώτης παραγώγου της καμπύλης TGA σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο, που ονομάζεται διαφορική θερμοβαρυμετρική καμπύλη (DTG) με σκοπό την παρουσίαση του ρυθμού μεταβολής της μάζας ως συμπληρωματική μελέτη του υπό εξέταση δείγματος.



Εικόνα 5.7

Τμήματα ενός τυπικού θερμικού ζυγού: Α) βραχίονας, Β) δοχείο δείγματος και υποδοχέας, Γ) αντισταθμικό βάρος, Δ) λυχνία και φωτοδίοδοι, Ε) πηνίο, Ζ) μαγνήτης, Η) ενισχυτής ελέγχου, Θ) υπολογιστής απόβαρου, Ι) ενισχυτής, Κ) καταγραφικό [78],[79].

Στην παραπάνω εικόνα 5.7, φαίνονται τα βασικά τμήματα ενός θερμοζυγού. Το κυρίαρχο τμήμα της διάταξης είναι ο φούρνος μέσα στον οποίο εισάγεται ο ζυγός που φέρει το δείγμα. Οι περισσότεροι φούρνοι καλύπτουν εύρος από θερμοκρασία περιβάλλοντος –

1500° C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να φτάσει τους 200° C. Θερμοκρασιακή μεταβολή προκαλεί μεταβολή της μάζας του δείγματος η οποία με τη σειρά της επιφέρει εκτροπή του βραχίονα, από την αρχική του θέση. Με την μετακίνηση του βραχίονα θέτεται σε κίνηση ένα πέτασμα φωτός μεταξύ μιας λυχνίας και μιας από τις φωτοδιόδους. Το προκαλούμενο ρεύμα της φωτοόδου ενισχύεται και τροφοδοτεί το σωληνοειδές E που είναι τοποθετημένο μεταξύ των πόλων ενός μόνιμου μαγνήτη Z. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από το ρεύμα στο σωληνοειδές επαναφέρει τον βραχίονα στην αρχική του θέση και κατ' αυτόν τον τρόπο είναι σε θέση να ανίχνευση την επόμενη θερμοκρασιακή μεταβολή. Το ίδιο το ρεύμα καταγράφεται μετατρέπεται σε μάζα ή απώλεια μάζας από το σύστημα συλλογής δεδομένων και η λαμβάνουσα γραφική παράσταση λαμβάνεται σε πραγματικό χρόνο [78],[80].

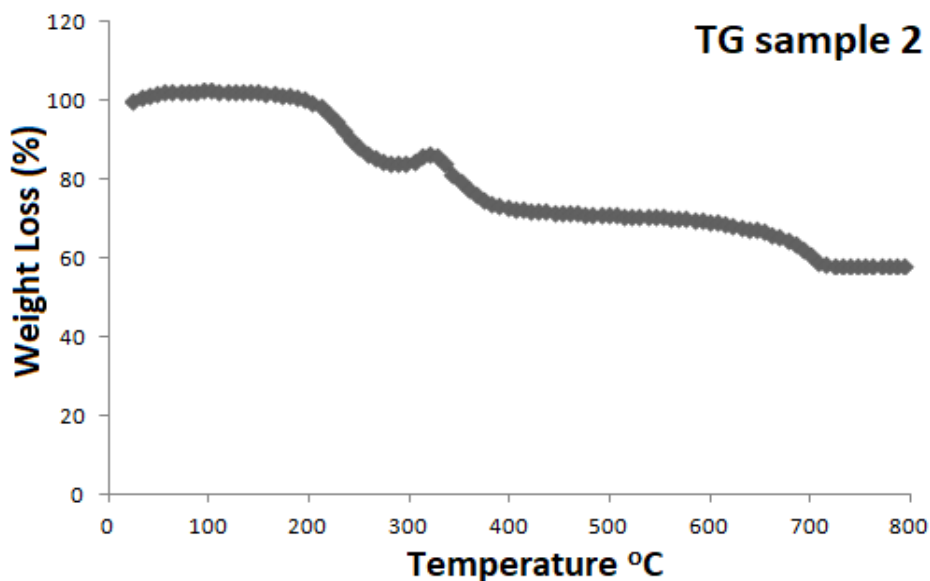
Για την εργαστηριακή μελέτη των δειγμάτων μας ως προς τη θερμική σταθερότητα των νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, GO/Cu, GO/CoS, GO/CuS με τη μέθοδο της θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης έγινε χρήση του θερμοζυγού Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Προς αποφυγή της ταχείας διεύρυνσης των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου GO, επιλέχθηκε σχετικά χαμηλός ρυθμός θέρμανσης του δείγματος 2°C/min, ενώ το συνολικό εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής θέρμανσης για τη μελέτη του κάθε δείγματος ήταν από 0 έως 800 °C με ροή αέρα 50 mL/min.

Ενδεικτικά επιλέχθηκαν δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα για να υποβληθούν σε θερμοβαρουμετρική ανάλυση. Και τα δύο δείγματα αποτελούνται από τη μεγαλύτερη ποσότητα άλατος με την διαφορά εισαγωγής στο 2^ο δείγμα θειοθειϊκού νατρίου και την διαφορετική θερμοκρασία κατεργασίας. Η σύσταση του καθενός φαίνεται παρακάτω :

Πίνακας 5.3 : Σύσταση νανοϋβριδικών δειγμάτων που αναλύθηκαν με TGA

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΣΥΣΤΑΣΗ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)
2	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O	microwave	150
8	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O -0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	200

Με σκοπό την μελέτη συνθέσεως νανοϋβριδικών υλικών GO/Co-Cu, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρουμετρική ανάλυση στο δείγμα 2 από το οποίο και λαμβάνουμε το θερμογράφημα ποσοστού απώλειας μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας που διαφαίνεται στο παρακάτω σχήμα 5.8 :



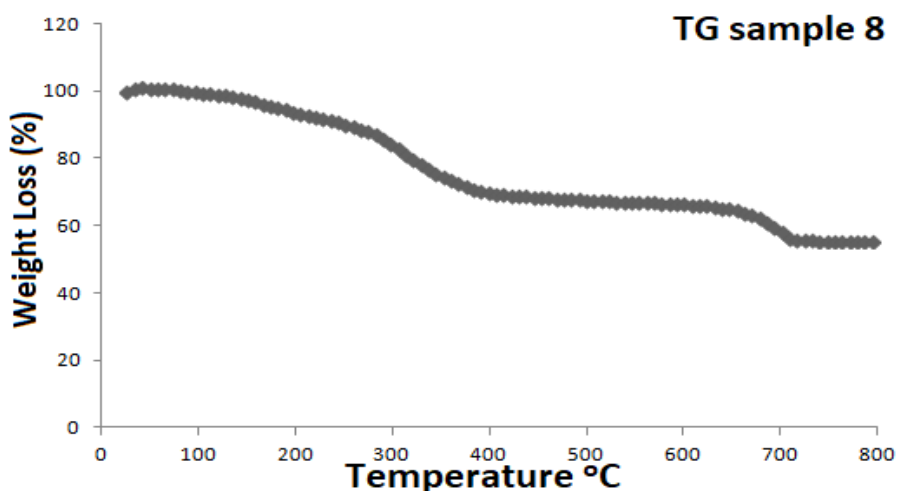
Σχήμα 5.8

Θερμογράφημα δείγματος 2.

Από την θερμική ανάλυση του δείγματος 2 παρατηρούμε :

- Αρχικά, μια απότομη απώλεια μάζας της τάξεως του 20% από τους 190 °C έως τους 250 °C, η οποία οφείλεται σε εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων διαλύτη και απώλειας μορίων νερού που υπήρχαν στο δείγμα.
- Εν συνεχεία, ακολουθεί μια σταδιακή απώλεια μάζας της τάξεως του 20% κατά ένα αρκετά μεγάλο το θερμοκρασιακό εύρος το οποίο ξεκινάει στους 290 °C και φθάνει μέχρι τη τελική σταθεροποίηση της μάζας στους 710 °C. Η μείωση αυτή της μάζας του δείγματος οφείλεται στην θερμική διάσπαση των χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής που περιέχουν οξυγόνο. Σημειώνεται ότι στις πρώτες θερμοκρασίες του διαστήματος αυτού (300-330 °C) παρατηρούμε μια φαινομενική αύξηση της μάζας κατά περίπου 5%, ποσοστό όμως που δεν προσμετράται στην συνολική μείωση της μάζας κατά τη θέρμανση του δείγματος.
- Από τους 710 °C κι έπειτα δεν παρατηρείται κάποια αισθητή απώλεια μάζας. Το υλικό που παραμένει αποτελείται από τα σχηματισμένα νανοσωματίδια GO/Co-Cu και αντιστοιχεί σε ποσοστό 58% της αρχικής μάζας του δείγματος. Στην τελική ποσότητα του δείγματος είναι πιθανόν να υπάρχουν μόρια CoO₂ και CuO₂ λόγω της παρουσίας αέρα εντός του κλιβάνου που γίνεται η μέτρηση.

Με σκοπό την μελέτη συνθέσεως νανοϋβριδικών υλικών GO/CoS και GO/CuS, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο δείγμα 8. Το προκύπτον θερμογράφημα παρουσιάζεται παρακάτω στο σχήμα 5.9 :



Σχήμα 5.9
Θερμογράφημα δείγματος 8.

Από την θερμική ανάλυση του δείγματος 8 παρατηρούμε :

- Μια μεγάλη σταδιακή απώλεια μάζας από την έναρξη θέρμανσης του δείγματος μέχρι τους 420 °C. Το συνολικό ποσοστό μείωσης της μάζας στο διάστημα αυτό ανέρχεται περίπου στο 35 % και αποδίδεται στην απομάκρυνση μορίων νερού ή υγρασίας και στην εξάτμιση τυχόν υπολειμμάτων του διαλύτη. Παρατηρούμε πως στο θερμοκρασιακό διάστημα από 290 °C έως 390 °C ο ρυθμός απώλειας μάζας είναι μεγαλύτερος και αντιστοιχεί σε ποσοστό 20 %, συμπεράσματα που εξάγονται ευκολότερα με την μελέτη της διαφορικής θερμοβαρυμετρικής καμπύλης (DTG).
- Στη συνέχεια, ακολουθεί μια απότομη μείωση της μάζας του δείγματος της τάξεως του 10% στο θερμοκρασιακό εύρος από 620 °C έως 710 °C. Η απώλεια μάζας αυτή, η οποία επέρχεται έπειτα από σταθεροποίηση της μάζας σε εύρος θερμοκρασιών περίπου 200 °C, οφείλεται στην ταυτόχρονη αποδόμηση των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων του GO και της γραφενικής δομής.
- Τέλος, από τους 710 °C κι έπειτα, δεν υπάρχει κάποια αισθητή μεταβολή της μάζας του υπό μελέτη δείγματος. Το υλικό που απομένει αντιστοιχεί σε ποσοστό 55% της αρχικής μάζας και αποτελείται από τα σχηματισμένα νανοσωματίδια GO/CoS και GO/CuS.

Συγκριτικά, παρατηρείται πως τα τελικά ποσοστά της μάζας που απομένει κατά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και στα δύο δείγματα παρουσιάζουν μεταξύ τους πολύ μικρή απόκλιση. Το ποσοστό αυτό για το δείγμα 2 προκύπτει 58% και αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια GO/Co-Cu, ενώ για το δείγμα 8, 55% και αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια GO/CoS και GO/CuS. Η ομοιότητα των δύο εναπομένοντων ποσοστών μάζας οφείλεται στις ίσες ποσότητες άλατος που εισάγαμε στα δύο δείγματα. Κατ' επέκταση, θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε πως τα δείγματα με μικρότερες ποσότητες άλατος (δείγματα 1,3,5,7), θα παρουσίαζαν μικρότερα τελικά ποσοστά μάζας και επομένως μικρότερες ποσότητες των εκάστοτε νανοσωματιδίων.

5.6 Αποτελέσματα Γραμμικής Βολταμμετρίας Σάρωσης (LSV)

Η γραμμική βολταμμετρία σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry, LSV) υπάγεται στις βασικές ηλεκτροχημικές τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των βολταμμετρικών τεχνικών αποτελεί η εφαρμογή ενός δυναμικού (E) σε ένα ηλεκτρόδιο και η καταγραφή του προκύπτοντος ρεύματος (I) που ρέει μέσω του ηλεκτροχημικού κελιού. Συγκεκριμένα, στην Γραμμική Βολταμμετρία Σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry, LSV) το δυναμικό του ηλεκτροδίου (E) μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο (t) με ρυθμό σάρωσης $v = dE/dt$, ενώ καταγράφεται η καμπύλη ρεύματος (I) – δυναμικού. Το ηλεκτροχημικό κελί, όπου διεξάγεται το πείραμα της βολταμμετρίας, αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και συνήθως ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Σε πολλές περιπτώσεις το εφαρμοζόμενο δυναμικό ποικίλλει ή το ρεύμα καταγράφεται σε μια περίοδο χρόνου (t). Κατ'αυτόν τον τρόπο όλες οι βολταμμετρικές τεχνικές μπορούν να περιγραφούν ως μια συνάρτηση του E, I και του t και θεωρούνται ενεργές τεχνικές εξαιτίας του ότι τα εφαρμοζόμενα δυναμικά επισύρουν αλλαγή στη συγκέντρωση των ηλεκτροενεργών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ανάγοντάς το ή οξειδώνοντάς το ηλεκτροχημικά, σε αντίθεση με τις παθητικές τεχνικές, όπως η ποτενσιομετρία.

Οι βολταμμετρικές τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας ποικιλίας διαλυμένων ανόργανων και οργανικών ουσιών, για θεμελιώδεις μελέτες των διαδικασιών αναγωγής και οξείδωσης σε διάφορα μέσα, μεταφοράς ηλεκτρονίων και μηχανισμούς αντίδρασης, διεργασίες προσρόφησης σε επιφάνειες, κινητικής της μεταφοράς ηλεκτρονίων, και μελέτες των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των διαλυμένων ειδών. Επίσης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό ουσιών φαρμακευτικού ενδιαφέροντος και σε συνδυασμό με χρωματογραφικές μεθόδους για την ανάλυση περίπλοκων μιγμάτων [81].

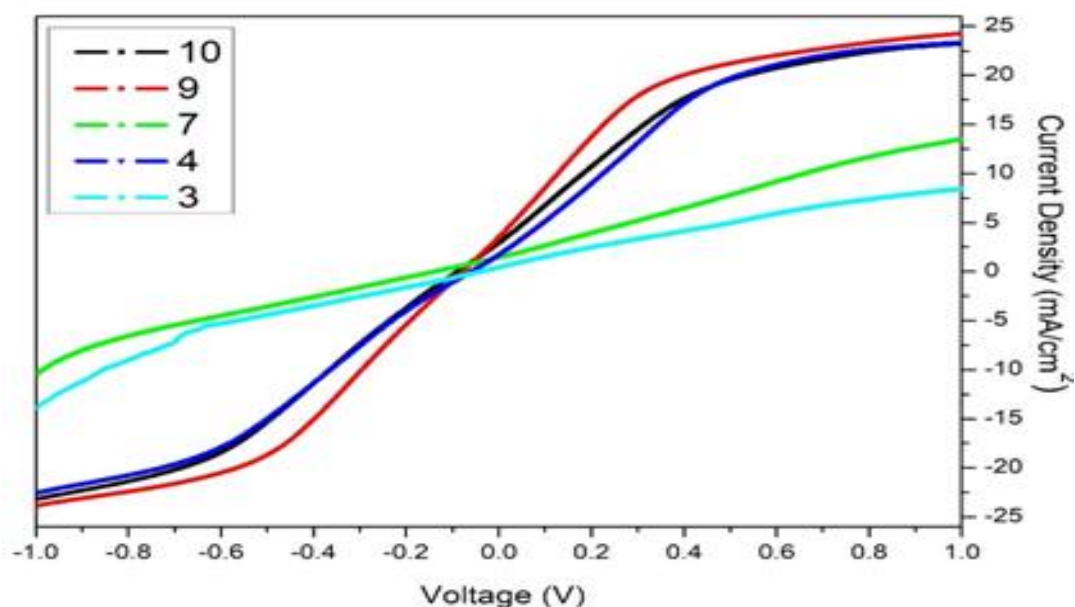
Στην παρούσα εργαστηριακή μελέτη, η γραμμική βολταμμετρία σάρωσης πραγματοποιήθηκε για τις συμμετρικές κυψελίδες, αποτελούμενες από δύο πανομοιότυπα ηλεκτρόδια τα οποία, περικλείουν τον ηλεκτρολύτη, υπό συνθήκες σκότους, σε εύρος από +1 έως -1 V και με ρυθμό σάρωσης 20 mVs^{-1} .

Ο χαρακτηρισμός των κατασκευασμένων αντι-ηλεκτροδίων έγινε με την ενσωμάτωση όμοιων υβριδικών υλικών των δειγμάτων 3, 4, 7, 9 και 10, η σύσταση των οποίων φαίνεται στον πίνακα 5.4, (ενεργή περιοχή $0,24 \text{ cm}^2$) σε συμμετρικές φωτοβολταϊκές κυψελίδες τύπου: FTO/GO-Cu-Co-S//ηλεκτρολύτης//GO-Cu-Co-S/FTO. Οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες περιέχουν τον ίδιο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε στις ευαισθητοποιημένες με κβαντικές τελείες ηλιακές κυψελίδες (QDSSCs), έναν υδατικό ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων που περιέχει $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ S}$ και $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$.

Πίνακας 5.4 : Σύσταση νανοϋβριδικών δειγμάτων που αναλύθηκαν με LSV και EIS

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΣΥΣΤΑΣΗ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)
3	0,016g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,022g CoCl ₂ ·6H ₂ O	microwave	200
4	0,032g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O	microwave	200
7	0,016g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,022g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,01g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	200
9	0,064g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	microwave	200
10	0,064g CuCl ₂ ·2H ₂ O - 0,044g CoCl ₂ ·6H ₂ O - 0,02g Na ₂ S ₂ O ₃	autoclave	200

Τα βολταμμογραφήματα της γραμμικής σάρωσης των συμμετρικών κυψελίδων παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα. Από το σχήμα 5.10 μπορεί να υπολογιστεί η οριακή πυκνότητα ρεύματος (J_{lim}) της οποίας η τιμή καθορίζεται από την μεταφορά μάζας στον ηλεκτρολύτη. Κατά αυτόν τον τρόπο μπορεί να προκύψει συμπέρασμα για την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των ηλεκτροδίων προς τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων. Οι τιμές της οριακής πυκνότητας (J_{lim}) βρέθηκαν να είναι 8,45, 23,39, 13,48, 24,26 και 23,21 για τα δείγματα 3,4,7,9 και 10 αντίστοιχα. Από τις τιμές αυτές αλλά και από τις κλίσεις των ευθειών, όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα, προκύπτει ότι την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το δείγμα 9 ακολουθούμενο από τα δείγματα 4 και 10 που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Τα δείγματα 3 και 7 είναι τα λιγότερο κατάλληλα για χρήση σε ηλιακά κελιά καθώς έχουν τη μικρότερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα προς τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 5.10

Αποτελέσματα LSV συμμετρικών κυψελίδων για δείγματα 3,4,7,9,10.

5.7 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) αποτελεί μία μέθοδο γραμμικής απόκρισης κατά την οποία το σύστημα διαταράσσεται από ρεύμα ή δυναμικό ημιτονοειδούς μορφής, μικρού πλάτους τέτοιο ώστε η απόκριση να περιλαμβάνει μόνο τους όρους πρώτης τάξης της σειράς Taylor της μη γραμμικής σχέσης ρεύματος-δυναμικού. Η ηλεκτροχημική αυτή μέθοδος βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς της ηλεκτροχημείας, όπως στην κινητική των ηλεκτρονιακών δράσεων, στις μπαταρίες, στη διάβρωση, στην ηλεκτροχημεία στερεής κατάστασης και στην ηλεκτροχημεία βιοχημικών συστημάτων.

Διακρίνονται δύο βασικοί τρόποι εφαρμογής της μεθόδου. Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται “Electrochemical Impedance Spectroscopy” ή “Impedance Voltammetry” και περιλαμβάνει την μέτρηση της εμπέδησης σαν συνάρτηση της συχνότητας μιας μικρού πλάτους ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού η οποία υπερτίθεται σε ένα συνεχές σταθερό δυναμικό υποβάθρου. Το φάσμα της εμπέδησης μετριέται για διάφορες τιμές του εφαρμοζόμενου συνεχούς (dc) δυναμικού. Η δεύτερη μέθοδος ονομάζεται “Alternative Current Polarography” ή “Alternative Current Voltammetry” και αναφέρεται στην υπέρθεση μίας ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού (μικρού πλάτους και σταθερής συχνότητας) και μίας γραμμικά μεταβαλλόμενης συνεχούς τάσης υποβάθρου με ταυτόχρονη μέτρηση της εναλλασσόμενης συνιστώσας του ρεύματος. Ουσιαστικά, σε αυτήν την περίπτωση, παίρνουμε το αντίστροφο της σύνθετης αντίστασης που ονομάζεται αγωγιμότητα.

Με την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης εξετάζεται η εμπέδηση μιας διεπιφάνειας σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Εμπέδηση (Z), ονομάζεται η συνολική αντίσταση στην κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, προερχόμενη από αντιστάσεις, πυκνωτές και πηνία, λαμβάνοντας ως μονάδα μέτρησης το Ohm. Από τις σχετικές αποκρίσεις προτείνονται αντίστοιχα RC κυκλώματα και με μαθηματικές τεχνικές προσαρμογής υπολογίζονται οι τιμές των R και C. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον καθορισμό :

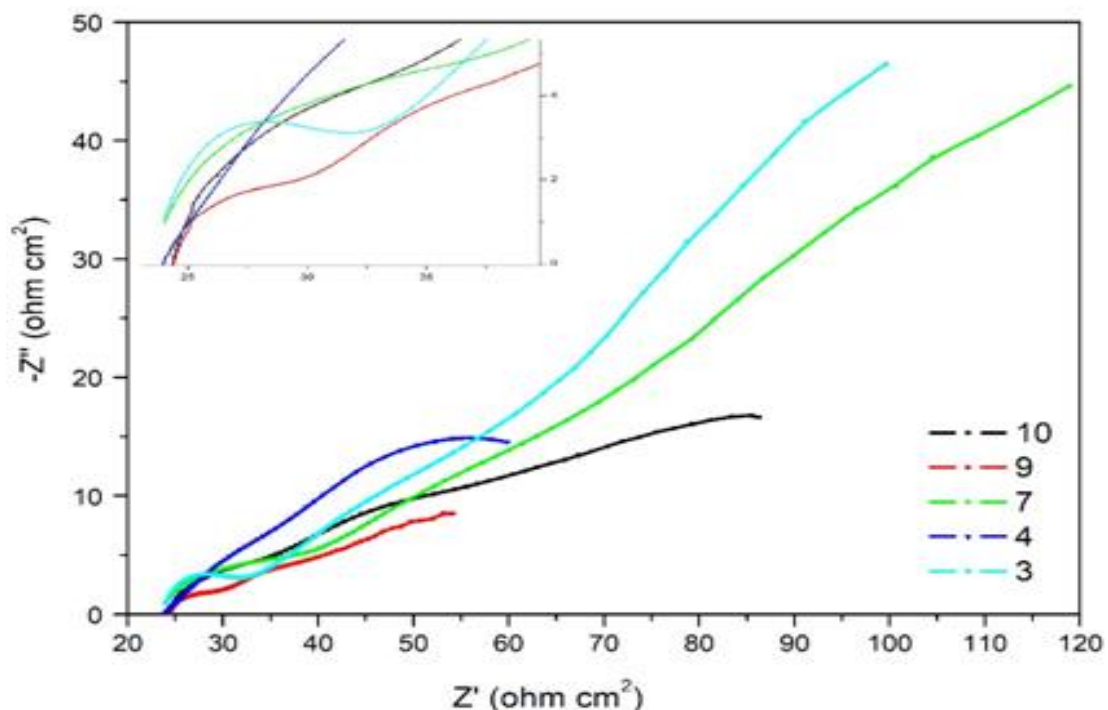
- a) των ιδιοτήτων της ηλεκτρικής διεπιφάνειας, όπως ο ρυθμός αντίδρασης, οι σταθερές ταχύτητας, η ηλεκτροχωρητικότητα, οι συντελεστές διάχυσης, η σταθερά ταχύτητας προσρόφησης και οι μηχανισμοί αντιδράσεων
- b) των παραμέτρων του υλικού, όπως η αγωγιμότητα, η διηλεκτρική σταθερά, η ευκινησία φορτίου, το πάχος φιλμ, η παρουσία πόρων και ρωγμών

Υπολογίζοντας τις τιμές της εμπέδησης (Z) για διάφορες τιμές συχνοτήτων (ω), σχεδιάζεται η γραφική παράσταση Nyquist του φανταστικού μέρους σε συνάρτηση με το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z για διάφορες τιμές ω . Στο διάγραμμα Nyquist, η διάμετρος του ημικυκλίου που έχει το κέντρο του στον άξονα των πραγματικών αριθμών ισούται με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου και έχει πραγματική τιμή, ενώ η απόσταση

του ημικυκλίου από τον πραγματικό άξονα αντιπροσωπεύει την μέγιστη συχνότητα και δεν παρεμβάλεται στη μέτρηση [85].

Για την ανάλυση των εργαστηριακά παρασκευασμένων δειγμάτων, η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης καταγράφηκε χρησιμοποιώντας το Autolab PGSTAT-30 potentiostat (Ecochemie), εξοπλισμένο με έναν αναλυτή αντίδρασης συχνότητας (FRA) και πραγματοποιήθηκε για τις συμμετρικές κυψελίδες, οι οποίες αποτελούνται από δύο πανομοιότυπα ηλεκτρόδια τα οποία περικλείουν τον ηλεκτρολύτη. Τα φάσματα καταγράφηκαν στο σκοτάδι σε εύρος συχνότητας από 100 kHz έως 10 mHz.

Περισσότερες πληροφορίες για την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των κατασκευασμένων αντι-ηλεκτροδίων και της συμβατότητάς τους με τον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη ελήφθησαν με τις μετρήσεις εμπέδησης χρησιμοποιώντας συμμετρικά κελιά που αποτελούνταν από: FTO/GO-Cu-Co-S//ηλεκτρολύτης//GO-Cu-Co-S/FTO. Τα διαγράμματα Nyquist των νανοϋβριδικών υλικών, όπως προαναφέραμε, αποτελούνται από το άθροισμα των ωμικών αντιστάσεων (ηλεκτρόδια, ηλεκτρολυτικής αντίστασης και επαφών) R_s , οι οποίες είναι ενδεικτικές των ηλεκτροδίων και της ηλεκτρολυτικής αντίστασης, της αντίστασης μεταφοράς φορτίου R_{ct} στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, που αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο καθώς υποδεικνύει τη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και της διάχυσης Nernst (Z_w) στον όγκο του ηλεκτρολύτη στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Στο παρακάτω σχήμα 5.12 διαφαίνονται τα αποτελέσματα της EIS ανάλυσης για τα όμοια νανοϋβριδικά δείγματα 3,4,7,9,10 των οποίων η σύσταση φαίνεται στον πίνακα 5.3.



Σχήμα 5.12

Αποτελέσματα EIS για τα δείγματα 3,4,7,9,10.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα 5.12, το δείγμα 9 παρουσιάζει τη χαμηλότερη R_{ct} ίση με $2,37 \text{ ohm/cm}^2$, ακολουθούμενο από τα δείγματα 10, 3 και 7 που λαμβάνουν τιμές $4,09$, $4,37$ και $6,41 \text{ ohm/cm}^2$ αντίστοιχα. Το δείγμα 4 δεν ήταν δυνατόν να μετρηθεί εξαιτίας της μεγάλης διάχυσης που παρουσιάζει. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [83-91]. Στα δείγματα με χαμηλότερη R_{ct} , η αναγωγή του ζεύγους οξειδωαναγωγής στην διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη είναι πιο αποτελεσματική, γεγονός που οδηγεί στην αναγέννηση των κβαντικών τελειών (QDs) στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/φωτοανόδου και βελτιώνει τη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για μηδενική τάση (J_{sc}). Επιπλέον, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ευθείες γραμμές σε χαμηλές συχνότητες οι οποίες σχετίζονται με τη διαδικασία διάχυσης των αντιδρώντων.

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

Όπως είδαμε παραπάνω το προκύπτον βολταμογράφημα της LSV ανάλυσης αποτελεί διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου δυναμικού (J – V). Από τα διαγράμματα αυτά μπορεί να υπολογιστεί η ηλεκτρική απόδοση των φωτοβολταϊκών κυψελίδων, όπως επίσης και μια σειρά από άλλα χρήσιμα μεγέθη, οι ορισμοί των οποίων παρουσιάζονται παρακάτω:

- i. J_{sc} : είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για μηδενική τάση (βραχυκύκλωμα).
- ii. V_{oc} : είναι η μέγιστη τιμή της τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (ανοικτό κύκλωμα).
- iii. J_{mp} : είναι η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.
- iv. V_{mp} : είναι η τιμή της τάσης στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.
- v. FF (fill factor): ονομάζεται παράγων πλήρωσης και η τιμή του συνδέεται με την απόκλιση της συμπεριφοράς της κυψελίδας από την ιδανική συμπεριφορά, όπου ο $FF = 1$. Υπολογίζεται με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης:

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

- vi. η : η απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο :

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

Όπου P_{out} η παραγόμενη ισχύς (W),

P_{in} η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W),

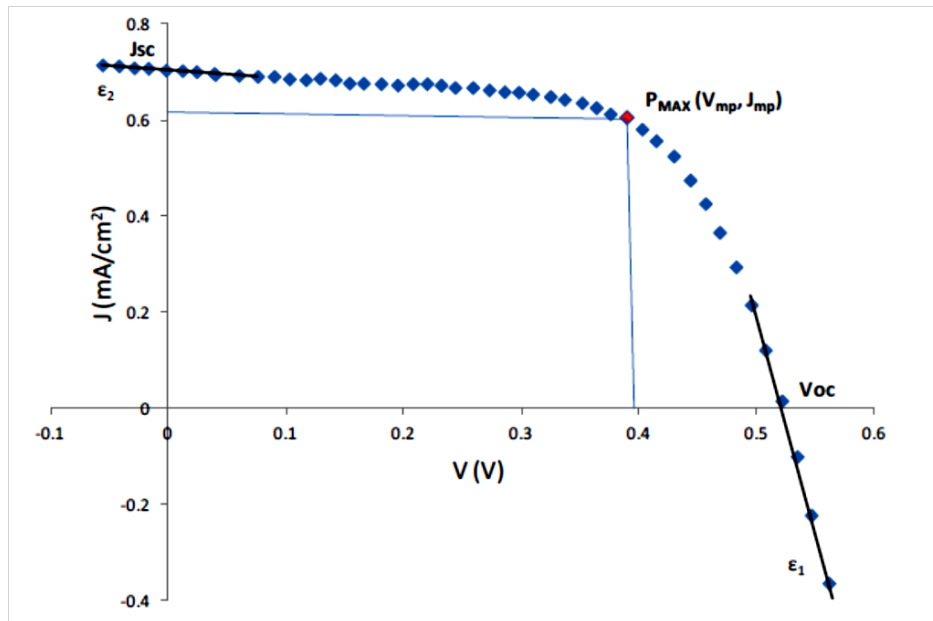
A το εμβαδόν της επιφάνειας της φωτοβολταϊκής κυψελίδας (m^2)

G_T η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W/m^2) [82].

Το διάγραμμα J-V παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψελίδας, ανάμεσα στα οποία είναι το φωτόρευμα βραχυκύκλωσης I_{sc} , η φωτοτάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} και οι τιμές I_m και V_m για το ρεύμα και την τάση στο σημείο όπου η κυψελίδα παράγει τη μέγιστη ισχύ P_{max} . Η μέγιστη παραγόμενη ισχύς αντιπροσωπεύεται από το εμβαδόν του μεγαλύτερου ορθογωνίου παραλληλογράμμου που δύναται να σχηματιστεί από ένα σημείο της γραφικής παράστασης J-V και τις κάθετες στους άξονες συντεταγμένων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.8. Επίσης, το μέγιστο θεωρητικά παραγόμενο

δυναμικό αντιστοιχεί στη διαφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και της ενέργειας Fermi (E_F) του ημιαγωγού. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνδυάζονται και μας δίνουν τον παράγοντα πλήρωσης (Fill Factor, FF) [82],[83].

Ένα τυπικό διάγραμμα J-V μιας ευαισθητοποιημένης φωτοβολταϊκής κυψελίδας φαίνεται στην Εικόνα 5.8, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά μεγέθη που αναφέρθηκαν παραπάνω.

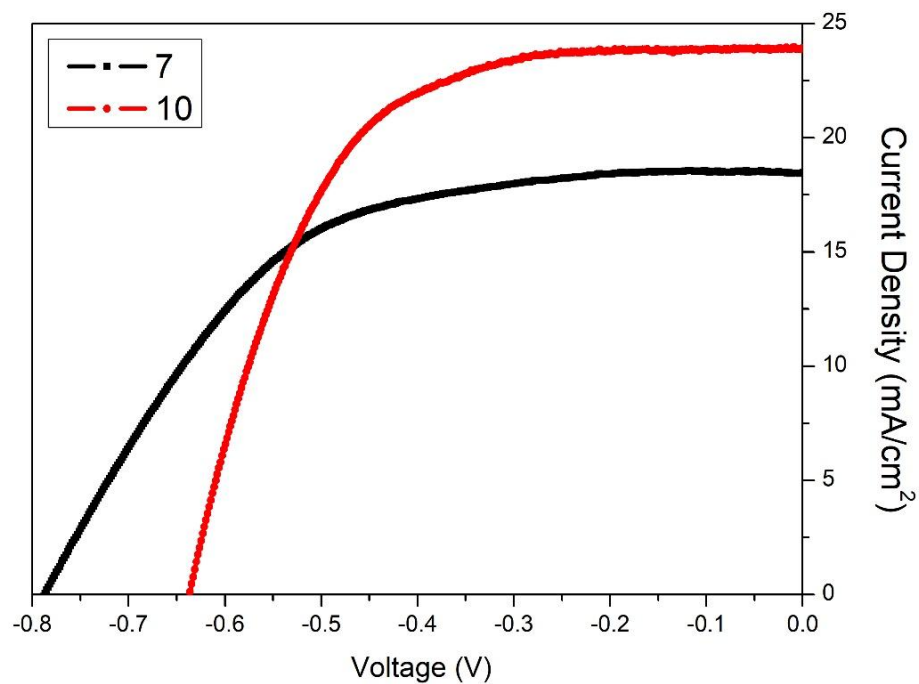


Εικόνα 5.8

Χαρακτηριστικό διάγραμμα J-V ευαισθητοποιημένης φωτοβολταϊκής κυψελίδας.

Στην παρούσα εργασία, οι μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης (J-V) των ηλιακών κελιών ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες πραγματοποιήθηκαν φωτίζοντας τις κβαντικές τελείες με φως που προσομοίωσε αυτό του ηλίου (1 ήλιος , 100 mW/cm^2) το οποίο εκπεμπόταν από μία πηγή 300W Xe και φιλτραρίστηκε στα $1,5\text{M G}$ με χρήση κατάλληλων οπτικών φίλτρων (Oriel). Η ενεργή περιοχή ορίστηκε στα $0,15\text{cm}^2$ και για την αποφυγή οποιασδήποτε εισόδου φωτός στις κυψελίδες, χρησιμοποιήθηκε μια μαύρη μάσκα μπροστά από αυτές. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V καταγράφηκαν με γραμμική βολταμμετρία σάρωσης (LSV) σε ποντεσιοστάτη Autolab σε λειτουργία δύο ηλεκτροδίων με ρυθμό σάρωσης στα 20 mVs^{-1} .

Ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες κβαντικών τελειών (QDSSCs), χρησιμοποιήθηκαν τα νανοϋβριδικά δείγματα 7 και 10 με χρήση των φωτοηλεκτροδίων ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂. Στο παρακάτω σχήμα 5.11 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα (J-V) των κατασκευασμένων κυψελίδων, ενώ ο πίνακας 5.5 συνοψίζει τις υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παραμέτρους.



Σχήμα 5.11
Διαγράμματα J-V των δειγμάτων 7 και 10.

Πίνακας 5.5 :Υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παράμετροι για δείγματα 7 και 10

Δείγμα	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	$\eta\%$
7	18.46	0.79	0.56	8.10
10	23.93	0.64	0.60	9.26

Είναι εμφανές ότι και τα 2 αντίθετα ηλεκτρόδια λειτουργούν αποτελεσματικά. Το δείγμα 7 το οποίο περιέχει μικρότερη ποσότητα Cu, Co και S παρουσιάζει υψηλότερες τιμές V_{oc} , δηλαδή τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (0,79V) ενώ το δείγμα 10 το οποίο περιέχει τη διπλάσια ποσότητα μετάλλων σε σχέση με το δείγμα 7 παρουσιάζει υψηλότερη

τιμή πυκνότητας φωτορεύματος ($J_{sc}=23,93 \text{ mA/cm}^2$) και μεγαλύτερο παράγοντα πλήρωσης. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις της Γραμμικής Βολταμμετρίας Σάρωσης. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της ποσότητας των μετάλλων αυξάνεται η απόδοση των φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Η ηλιακή κυψελίδα η οποία ενσωματώνει ως αντίθετο ηλεκτρόδιο το δείγμα 10 παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση ύψους 9,26%, η οποία μπορεί να αποδοθεί τόσο στην υψηλή πυκνότητα φωτορεύματος όσο και στην τιμή του παράγοντα πλήρωσης FF.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός σύνθετων νανοϋβριδικών υλικών αποτελούμενων από οξείδιο του γραφενίου και νανοσωματιδίων είτε χαλκού (Cu), είτε κοβαλτίου (Co), είτε μίγμα αυτών των δύο καθώς και νανοσωματιδίων θειϊκού χαλκού (CuS) και θειϊκού κοβαλτίου (CoS) και στη συνέχεια η αποτελεσματικότητά τους ως ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλιακά κελιά. Η εργαστηριακή παραγωγή του οξειδίου του γραφενίου έγινε σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, ενώ η σύνθεση των νανοϋβριδικών μεταλλικών υλικών πραγματοποιήθηκε με διαλυτοθερμική μέθοδο κάνοντας χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων και για συγκριτικούς σκοπούς σε ένα από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο. Κύριο σκοπό αποτέλεσε η μελέτη της επίδρασης της ποσότητας της πρόδρομης ουσίας τόσο των μεταλλικών ουσιών (Cu, Co) όσο και του άλατος ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) καθώς και η θερμοκρασία κατεργασίας των νανοϋβριδικών υλικών. Στο Πειραματικό Μέρος της παρούσας εργασίας παρουσιάστηκαν αναλυτικά οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των εργαστηριακά παρασκευασμένων δειγμάτων καθώς και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από αυτές. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα :

Αναφορικά με το Οξείδιο του Γραφενίου:

- Από τις απεικονίσεις FESEM και τα αποτελέσματα της ανάλυσης Raman διαπιστώνεται η δημιουργία ολιγοστρωματικού οξειδίου του γραφενίου. Αυτό καθιστά την τροποποιημένη μέθοδο Hummers που επιλέχθηκε για την απομάκρυνση των δραστικών ομάδων οξυγόνου αποτελεσματική και κατ' επέκταση την οξείδωση του γραφίτη επιτυχημένη.
- Από τα φάσματα FT-IR και Raman προκύπτει ότι η δομή του παραγόμενου οξειδίου του γραφενίου (GO) χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη του sp^2 δικτύου άνθρακα, πάνω στο οποίο είναι συνδεδεμένες οι χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (εποξυ-, υδροξυλ- και καρβοξυλ- ομάδες) και sp^3 ελαττωματικών περιοχών που προκαλούνται από την οξείδωση. Η δομή αυτή έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα προτεινόμενα μοντέλα.
- Από την XRD ανάλυση, παρατηρήθηκε πως η απόσταση των επιπέδων του οξειδίου του γραφενίου είναι αρκετά μεγάλη και κατά συνέπεια η στοίβαξη του GO είναι αρκετά αραιή και χαλαρή. Η δομή αυτή ερμηνεύεται από την ύπαρξη των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και των ελαττωματικών περιοχών στα γραφίτικά φύλλα.

Αναφορικά με τα νανοϋβριδικά υλικά GO-Cu, GO-Co, GO-CuS και GO-CoS :

- Από το σύνολο των μεθόδων ανάλυσης των δειγμάτων, διαπιστώθηκε η επιτυχής ενσωμάτωση των μεταλλικών και θειούχων νανοσωματιδίων πάνω στα νανόφυλλα GO, ανεξαρτήτως της ποσότητας της πρόδρομης ουσίας που εισάγαμε, της μεθόδου και της θερμοκρασίας κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκε.
- Μέσω των μεθόδων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ο ρόλος της πρόδρομης ένωσης ως παράγοντα ρύθμισης της ποσότητας και της μορφής των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, από την XRD ανάλυση, παρατηρήθηκε η παρουσία μόνο μεταλλικών νανοσωματιδίων (GO-Cu και GO-Co, όταν για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν άλατα των μετάλλων, ενώ η εισαγωγή του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, προκάλεσε την δημιουργία νανοσωματιδίων από οξείδια των μετάλλων, θειούχων αλάτων καθώς και μετάλλων. Το γεγονός αυτό πιστοποιείται και από την ύπαρξη O_2 σε σχετικά μεγάλο ποσοστό στα τελικά δείγματα, όπως φαίνεται στις στοιχειακές αναλύσεις αυτών.
- Από τις απεικονήσεις FE-SEM των δυο δειγμάτων, παρατηρείται ότι με την αύξηση της πρόδρομης ουσίας στο δείγμα επιτυγχάνεται αύξηση του αριθμού των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων πάνω στα γραφιτικά φύλλα, καθώς και η δημιουργία συσσωματομάτων ή clusters. Από το γεγονός αυτό, συμπεραίνουμε πως η επιλογή της μεγαλύτερης αναλογίας της πρόδρομης ένωσης στα δείγματά μας, είναι η καταλληλότερη για χρήση των νανοϋβριδικών υλικών ως ηλεκτρόδιο καθόδου σε ηλιακό κελί. Αυτό συμβαίνει λόγω της αυξημένης επιφάνειας του ηλεκτροδίου για το ίδιο μέγεθος. Συμπληρωματικά, ως προς την επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας της μεθόδου κατεργασίας, επιλέγεται η χαμηλότερη (150°C) ώστε να επιτυγχάνεται ταυτόχρονα εξοικονόμηση ενέργειας.
- Από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), προκύπτει ότι με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στα δείγματα, προκαλείται αύξηση της θερμικής σταθερότητάς τους, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία απώλειας μαζών συγκριτικά με εκείνη του GO. Ωστόσο, η θερμική αντοχή των σχηματιζόμενων νανοϋβριδικών υλικών παρουσιάζεται μειωμένη, αφού η πλήρης αποικοδόμηση της γραφενικής δομής πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.
- Κατά την σύγκριση των δειγμάτων 9 και 10, στα οποία εισήχθησαν οι ίδιες ποσότητες αλάτων, στην ίδια θερμοκρασία αλλά με διαφορετική μέθοδο κατεργασίας, διαπιστώθηκε πως η χρήση αυτόκλειστου παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από τα φάσματα XRD, στα οποία διαφαίνεται μη επιθυμητή κορυφή περίθλασης (γωνία $2\theta=11^\circ$) για το δείγμα που εισάγεται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων, καθώς και από το γεγονός πως η

μεγαλύτερης διάρκειας διαλυτοθερμική μέθοδος κατεργασίας (αυτόκλειστο), επιφέρει μεγαλύτερο χρόνο αναγωγής του GO και περισσότερες ελαττωματικές θέσεις, που λειτουργούν ως κέντρα πυρηνογένεσης των νανοσωματιδίων.

- Τα νανοϋβριδικά υλικά που παρασκευάσαμε, χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με κβαντικές τελείες χρησιμοποιώντας τα ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂ σαν φωτοηλεκτρόδια. Τα νανοϋβριδικά υλικά παρουσιάζουν βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα με υψηλές τιμές οριακής πυκνότητας ρεύματος (J_{lim}) και χαμηλές τιμές R_{ct} που υποδεικνύουν μια αποτελεσματική αναγωγή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στην διεπιφάνεια CE/ηλεκτρολύτη. Οι ηλιακές κυψελίδες λειτουργούν αποτελεσματικά και με τα δύο δείγματα. Με την αύξηση των συγκεντρώσεων των εισαγόμενων μετάλλων, αυξάνονται οι τιμές των J_{sc} και FF. Έτσι, το δείγμα 10 λειτουργεί αξιοσημείωτα σαν αντίθετο ηλεκτρόδιο παρουσιάζοντας εξαιρετική απόδοση ύψους 9,26%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [2] Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Zikek R. (2011). "Methods for carbon nanotubes synthesis—review", *Journal of Materials Chemistry*, Issue 40, 21, p. 15872–15884
- [3] Grochala, Wojciech (2014). "Diamond: Electronic Ground State of Carbon at Temperatures Approaching 0 K". *Angewandte Chemie International Edition*. 53 (14): 3680–3683
- [4] Marcelina A., Urszula N. (2017). "Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review". *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume 200, Pages 179-189
- [5] Πιλάτος Ι.Γεώργιος, Διδακτορική Διατριβή,(2014). "Σύνθεση και Τροποποίηση Γραφιτικών Νανοδομών και σύνθετων υλικών για παραγωγή προϊόντων με εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας", Σχολή Χημικών Μηχανικών,Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [6] Hosseinzadeha A. , Bidmeshkipourc S., Abdia Y., Arzia E., Mohajerzadehc S. (2018). "Graphene Based Strain Sensors: A Comparative study on Graphene and its Derivatives, *Applied Surface Science*", Elsevier, *Applied Surface Science*, Volume 448, Pages 71-77
- [7] Forbeaux I., Themlin J.-M., Debever J.-M. (1998). "Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure", *Physical Review B* 58 (24), 16396–16406
- [8] Novoselov K. S. , Geim A.K., Morozov S.V, Jiang D., Zhang Y. , Dubonos S. V. (2004). "Electric field effect in atomically thin carbon films" *Science*, Vol. 306, , Issue 5696, p. 666-669
- [9] Pudikov D.A., Zhizhin E.V., Rybkin A.G., Rybkina A.A., Zhukov Y.M., Vilkov O. Yu., Shikin A.M. (2016). "Electronic structure of graphene on Ni surfaces with different orientation", *Materials Chemistry and Physics*, Volume 179, Pages 189-193,
- [10] Zhengyi Zhang, Theses doctoral, Columbia University, (2014). «Optical and Electrical Properties of. Single-walled Carbon Nanotubes with. Known Chiralities»
- [12] Balandin A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F. and Chun Ning Lau et al. (2008). "Superior Thermal Conductivity of Single layer Graphene" *Nano Letters*, ASAP 8 (3): 902-907
- [13] Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. (2010). "Production, properties and potential of graphene", Elsevier, *Carbon*, Volume 48, Issue 8, Pages 2127-2150

- [14]** Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, (2011). "Graphene based materials: Past, present and future" ,Elsevier, Progress in Materials Science, 56, p. 1178–1271
- [15]** Francesco Bonaccorso, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Luigi Colombo, and Andrea C. Ferrari. (2012). "Production and processing of graphene and 2d crystals",Materials today, Volume 15, Issue 12,Pages 564-589
- [16]** Shuai Ren, Ping Rong, Qi Yu, (2018). "Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review", Elsevier, Ceramics International, Volume 44, Issue 11, Pages 11940-11955
- [17]** Erik T. Thostenson, Zhifeng Renb, Tsu-WeiChou (2001). " Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", Elsevier, Volume 61, Issue 13, Pages 1899-1912
- [18]** Sekhar C. Ray, (2015). "Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials", William Andrew, "Application and Uses of Graphene" , A volume in Micro and Nano Technologies, Pages 1–38
- [20]** Hwee Ling Poh, Filip Sanek, Adriano Ambrosi, Guanxia Zhao, Zdenek Sofer and Martin Pumera, (2012). "Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties",Nanoscale, Issue 11, 4, p. 3515-3522
- [21]** Rachel L.Whitea, Cale M.Whitea, Hulusi Turguta, A.Massoudabc, Z.RyanTian,(2018). "Comparative studies on copper adsorption by graphene oxide and functionalized graphene oxide nanoparticles", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 85, Pages 18-28
- [22]** Daniel R. Dreyer, Sungjin Park , Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, (2010). "The chemistry of graphene oxide", Royal society of chemistry, **39**, p. 228-240
- [23]** Guilin Shao, Yonggen Lu, Fangfang Wu, Changling Yang, Fanlong Zeng, Qilin Wu. (2012). "Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation", Journal of Materials Science, Volume 47, Issue 10, pp 4400–4409
- [24]** Dan Li, Marc B. Müller, Scott Gilje, Richard B. Kaner & Gordon G. Wallace (2008). "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", Nature nanotechnology, 3, pages 101–105
- [25]** D.Sreedhara, Sandhya Devireddy, Vasudeva Rao Veeredhi, (2018). "Synthesis and Study of Reduced Graphene Oxide layers under Microwave Irradiation", Materials today, Proceedings,Volume 5, Issue 2, Part 1,Pages 3403-3410

- [26] Jeremy J. Ramsden (2011). "Nanotechnology: An Introduction", William Andrew, "Nanomaterials and their Production", A volume in Micro and Nano Technologies, Pages 101–124
- [27] P. Henrique, C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych (2009). "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities", Materials Research, Vol. 12, No. 1, 1-39
- [28] Fen Lia, Xue Jianga, Jijun Zhaoab, Shengbai Zhang (2015). "Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications", Nano Energy, Volume 16, Pages 488-515
- [29] Alexey Klechikova, Jinhua Suna, Guangzhi Hua, Mingbo Zhengb, Thomas Wågberga, Alexandr V.Talyzin (2017). "Graphene decorated with metal nanoparticles: Hydrogen sorption and related artefacts", Microporous and Mesoporous Materials, Volume 250, Pages 27-34
- [30] X. Huang, X. Qi, F. Boeyab, H. Zhang (2012). "Graphene-based composites", Chemical Society Reviews, 41, Issue 2, 666–686
- [31] Bai S. , Shen X. (2012). "Graphene-inorganic nanocomposites" RSC Advance, issue 1, p.64-98
- [32] X.H. Li, J.S. Chen, X. C. Wang, J.H. Sun and M. Antonietti, (2011). "Metal-Free Activation of Dioxygen by Graphene/g-C₃N₄ Nanocomposites: Functional Dyads for Selective Oxidation of Saturated Hydrocarbons" Journal of the American Chemistry Society, 133(21), p. 8074–8077.
- [33] Lütfiye Yıldız, Ozero Corrado, Garlisia Habeebllah, Oladipoa Mario, Pagliarob Saad, Asadullah Shariefc, Ahmed Yusufa, Saif Almheiric, Giovanni Palmisano, (2017). "Inorganic semiconductors-graphene composites in photo (electro)catalysis: Synthetic strategies, interaction mechanisms and applications", Journal of Photochemistry and Photobiology, Photochemistry Reviews, Volume 33, Pages 132-164
- [34] X. B. Meng, D. S. Geng, J. A. Liu, R. Y. Li and X. L. Sun, (2011). "Atomic layer deposition of amorphous TiO₂ on graphene as an anode for Li-ion batteries" Nanotechnology, 22, 165602-165609
- [35] Meilian Zhao, Feng Yang, Ying Xue, Dan Xiao, and Yong Guo, (2014). "A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots", CemPhysChem, Volume15, Issue5, Pages 950-957

- [36] Hazem Abdelsalama, Hanan Elhaesb, Medhat A.Ibrahim, (2018). "First principles study of edge carboxylated graphene quantum dots", *Physica B: Condensed Matter*, Volume 537, Pages 77-86
- [37] Qing-Rui Dong, Yan Li Chen, Jia Fu-Li Wang, Ya-Ting Zhang, Chun-Xiang Liu, (2018). "Electrically-induced polarization selection rules of a graphene quantum dot" *Solid State Communications*, Volume 273, Pages 55-59
- [38] Meilian Zhao, Feng Yang, Ying Xue, Dan Xiao and Yong Guo, (2014). "A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots", *CemPhysChem*, Volume15, Issue5, Pages 950-957
- [39] Zehua Jin, Peter Owour, Sidong Lei, Liehui Ge, (2015). "Graphene, graphene quantum dots and their applications in optoelectronics", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 20, Issues 5–6, Pages 439-453
- [40] D. Gangrade, S.D. Lad, A.L. Mehta, (2015). "Overview on microwave synthesis- Important tool for green Chemistry", *International Journal of Research in Pharmacy and Science*, 5(2), 37-42.
- [41] S. Ravichandran, E. Karthikeyan,(2011). "Microwave synthesis- A potential tool for Green Chemistry", *International Journal of Chemical Technology Research*, Vol. 3, No. 1, 466-470
- [42] Xiaowei Xu, Jianfeng Shen, Na Li, Mingxin Ye (2015). "Microwave-assisted in situ synthesis of cobalt nanoparticles decorated on reduced grapheme oxide as promising electrodes for supercapacitors", *Elsevier*, Volume 40, Issue 38, Pages 13003-13013
- [43] Carvalho-Jrab Flavio, L.Souzaa Sydney, Ferreira Santosa, Jean-Louis Bobet, (2018). "Rapid microwave-assisted synthesis of zirconium aluminide", *Materials Chemistry and Physics*, Volume 211, Pages 249-257
- [44] Tetsuo Soga, (2006). "Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion", *Elsevier Science*, "Fundamentals of Solar Cell", Pages 3–43
- [45] U.Kassel, (2003). "Photovoltaic Systems Technology", *Rationelle Energiewandlung Franz Kininger*, "Fundamentals of photovoltaics", pages 31-57
- [46] Haining Chen, Weiping Li, Huicong Liu, Liqun Zhu, Beijing, (2010). "A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: Sequential chemical bath deposition", *Elsevier, Solar Energy*, 84, p.1201-1207
- [47] Δρ.Εμμανουήλ Κουδουμάς και Δρ. Εμμανουηλ Κυμάκης "Οργανικά φωτοβολταϊκά". Τμήμα Ηλεκτρολογίας & Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λείζερ, ΤΕΙ Κρήτης..

[48] Πελέκη Μαρία-Δανάη, Διπλωματική Εργασία (2013). “Οργανικά φωτοβολταϊκά”, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Ενέργειας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

[49] Καπογιάννη Ιωάννα, Διπλωματική Εργασία, (2011). «Ευαισθητοποίηση διοξειδίου του τιτανίου με κβαντικές τελείες ημιαγωγικών σουλφιδίων PbS και CdS» Σχολή Εφαρμοσμένων και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

[50] A.J. Nozik, (2002). “Quantum dot solar cells”, Elsevier, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 14, Issues 1–2, Pages 115-120

[51] Junbo Wu, Héctor A. Becerril, Zhenan Bao, Zufeng Liu, Yongsheng Chen, and Peter Peumans, (2008). “Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes”, *Applied Physics Letters*, Volume 92, Issue 26, 263302

[52] Jacob Tse-Wei Wang, James M. Ball, Eva M. Barea, Antonio Abate, Jack A. Alexander-Webber, Jian Huang, Michael Saliba, Iván Mora-Sero, Juan Bisquert, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas, (2014). “Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Films Perovskite Solar Cells”, *Nano Letters*, 14 (2), pp 724–730

[53] Papageorgiou N., (2004). “Counter-Electrode Function in Nanocrystalline Photoelectrochemical Cell Configurations” Elsevier, Vol.248, Issues 13-14, pp. 1421–1446

[54] A. Jorio, (2012). “Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology”, W. Lu and M. Tommasini, *International Scholarly Research Network, ISRN Nanotechnology*, Volume 2012, Article ID: 234216, 16 pages

[55] Enzheng Shi, Hongbian Li, Long Yang, Luhui Zhang, Zhen Li, Peixu Li, Yuanyuan Shang, Shiting Wu, Xinming Li, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Hongwei Zhu, Dehai Wu, Ying Fang, and Anyuan Cao (2013). “Colloidal Antireflection Coating Improves Graphene–Silicon Solar Cells”, *Nano Letters*, 13 (4), pp 1776–1781

[56] Hummers W., Offeman R. (1958). “Preparation of graphitic oxide”, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), pp 1339–1339

[57] I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, (2013). “Raman spectroscopy of graphene and related materials”, Chapter 19.

[58] H.S. Wahab, S.H. Ali, A.M. Abdul Hussein, (2015). “Synthesis and characterization of graphene by Raman Spectroscopy”, *Journal of Material Sciences and Applications*, 1(3), pp. 130-135.

[59] F. Tuinstra, J.L. Koenig, (2003). “Raman spectrum of graphite”, *The Journal of Chemical Physics*, 53, pp. 1126–1130.

- [60] H.S. Wahab, S.H. Ali, A.M.Abdul Hussein, (2015). "Synthesis and characterization of graphene by Raman Spectroscopy", *Journal of Material Sciences and Applications*, 1(3),pp.130-135
- [61] Hejun Xu, Xing Wu, Xinming Li, Chen Luo, Edmond Orignac,Junhao Chu et al. (2018). "Properties of graphene-metal contacts probed by Raman spectroscopy", Elsevier, *Carbon*, Volume 127, Pages 491-497
- [62] Jan Rogalski, Kai Braun, Anke Horneber, Marius van den Berg, et al. (2017). "STM tip-enhanced Raman spectroscopy and the investigation of doped graphene, Vibrational Spectroscopy", Elsevier, Volume 91, Pages 128-135
- [63] Scott A Speakman, PhD. "Introduction to X-Ray Powder Diffraction, Data Analysis", Center for Materials Science and Engineering at MIT
- [64] Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου,Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. "Φασματομετρικές μέθοδοι", Γ' έκδοση
- [65] Xiaowei Xu, Jianfeng Shen, Na Li, Mingxin Ye, (2015). "Microwave-assisted in situ synthesis of cobalt nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as promising electrodes for supercapacitors", *International journal of hydrogen energy* ,40, p. 13003-13013
- [66] Andre´ Rittermeier, Shaojun Miao, Marie K. Schröter, Xiaoning Zhang, Maurits W. E. van den Berg, Shankhamala Kundu, Yuemin Wang, Sabine Schimpf, Elke Löffler, Roland A. Fischerb and Martin Muhler (2009). "The formation of colloidal copper nanoparticles stabilized by zinc stearate: one-pot single-step synthesis and characterization of the core–shell particles" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, p. 8358–8366
- [67] Feng Li, Le Zhang, Jing Li, Xiaoqing Lin, Xinzhe Li, Yiyun Fang, Jingwei Huang, Wenzhu Li, Min Tian, Jun Jin, Rong Li, (2015). "Synthesis of Cu-MoS₂/rGO hybrid as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction", *Journal of Power Sources*, 292, p.15-22
- [68] Jacox M.E. (2003) "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32 (1), p.1-441.
- [69] D. H. Williams, I.Fleming, (1987). "Spectroscopic methods in organic chemistry", Mc Graw-Hill
- [70] X. Xie, W. Shen, (2009). "Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance" *Nanoscale*, 1, p. 50-60

- [71] Feng Li, Le Zhang, Jing Li, Xiaoqing Lin, Xinzhe Li, Yiyun Fang, Jingwei Huang, Wenzhu Li, Min Tian, Jun Jin, Rong Li (2015). "Synthesis of Cu-MoS₂/rGO hybrid as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction", *Journal of Power Sources*, 292, p. 15-22
- [72] Y. Shan, L. Gao, (2007). "Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co₃O₄ nanocomposites for supercapacitors", *Materials Chemistry and Physics*, 103, p. 206-210.
- [74] Ojeda J., Dittrich M. (2012). "Fourier transform infrared spectroscopy for molecular analysis of microbial cells", *Methods Mol Bio*, 881, p. 187-211
- [75] "Information on the FESEM (Field-emission Scanning Electron Microscope), University Nijmegen, Classroom Biology
- [76] Emre Aslan, Dr. Imren, Hatay Patir, Prof. Dr. Mustafa Ersoz (2015). "Cu Nanoparticles Electrodeposited at Liquid-Liquid Interfaces: A Highly Efficient Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction", *Chemistry- A European Journal*, 21(12), p. 4585-4589
- [77] Λαρίου Ειρήνη, Μεταπτυχιακή Εργασία, (2013). «Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη του γραφενίου ως υπόστρωμα SERS», Σχολή Εφαρμοσμένων και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [78] T.Hatakeyama, Liu Zhenhai, (1998). "Handbook of thermal analysis", John Wiley & Sons Ltd, "Conformation of TA Apparatus", p.15-41
- [79] Μεκερίδης Ευάγγελος, Διπλωματική Εργασία (2010). «Βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων Ormosil επιστρώσεων σε κράμα αλουμινίου 2024-T3 με τη χρήση νανοδοχείων Ce-Ti εμπλουτισμένων με αναστολείς διάβρωσης», Πανεπιστήμιο Πατρών
- [80] Σ.Μπασκούτας «Σημειώσεις ΠΜΣ Επιστήμης Υλικών – Πειραματικές Τεχνικές 1», Πανεπιστήμιο Πατρών
- [81] Τριγκάκη Δανάη, Διπλωματική Εργασία, (2017). «Κατασκευή και χαρακτηρισμός ανθρακούχων ηλεκτροδίων ινών άνθρακα – πολυμερούς άνθρακα για εφαρμογές σε κελία καυσίμων», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας III, Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [82] Δημήτριος Τσιχλής, Διπλωματική Εργασία (2017). «Σύνθεση, χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών GO/Co, GO/Cu και GO/Co-Cu και εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

- [83]** Zhangpeng Li, Wenyue Li, Hongtao Xue, Wenpei Kang, Xia Yang, Mingliang Sun, Yongbing Tang and Chun-Sing Lee (2014). "Facile fabrication and electrochemical properties of high-quality reduced graphene oxide/cobalt sulfide composite as anode material for lithium-ion batteries", RSC Advance, 4, p. 37180-37187
- [84]** James G. Radich, Ryan Dwyer and Prashant V. Kamat, (2011). "Cu₂S-Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells. Overcoming the Redox Limitations of S₂/Sn₂ at the Counter Electrode" Journal Physical and Chemical Letters, 2, p. 2453–2460
- [85]** Dongxia Yuan, Gang Huang, Feifei Zhang, Dongming Yin, Limin Wang (2016). "Facile Synthesis of CuS/rGO Composite with enhanced electrochemical lithium-storage properties through microwave-assisted hydrothermal method", , Electrochimical Act, 203, p. 238–245
- [86]** Cansen Liu, Fenghua Su, Jizhao Liang, (2015). "Producing cobalt–grapheme composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance", Applied Surface Science, 351,p. 889–896
- [87]** Ting Shen, Lu Bian, Bo Li, Kaibo Zheng, Tönu Pullerits and Jianjun Tian (2016). "A structure of CdS/CuxS quantum dots sensitized solar cells", Applied Physics Letters, Volume 108, Issue 21,pages 259–264
- [88]** C.-Y. Lin, C.-Y. Teng, T.-L. Li, Y.-L. Lee, H. Teng, (2013). "Photoactive p-type PbS as a counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells" Journal of Materials Chemistry A , Issue 4, p.1155–1162.
- [89]** Y. Jiang, X. Zhang, Q.-Q. Ge, B.-B. Yu, Y.-G. Zou, W.-J. Jiang, W.-G. Song, L.-J. Wan, J.-S. Hu, (2014). "ITO@Cu₂S Tunnel Junction Nanowire Arrays as Efficient Counter Electrode for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells", Nano Letters, 14, p.365-372
- [90]** M. D. Ye, C.Chen, N. Zhang, X. R. Wen, W. X. Guo, C. J. Lin, (2014). "Quantum-Dot Sensitized Solar Cells Employing Hierarchical Cu₂S Microspheres Wrapped by Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Effective Counter Electrodes" Advanced Energy Materials,Vol. 4, Issue 9, 1301564
- [91]** H. Hu, J. Ding, J. Qian, Y. Li, L. Bai, N. Yuan, (2014). "Preparation of a reduced graphene oxide/SiO₂/Fe₃O₄ UV-curing material and its excellent microwave absorption properties", Material Letters, 7, p. 18172-18177

Ηλεκτρονικοί Σύνδεσμοι :

[1]<https://ipfs.io/ipfs/QmXoypizjW3WknFiJnKLwHCnL72vedxjQkDDP1mXWo6uco/wiki/Carbon.html>

[19] <https://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.W7YZA2gzY2w>

[11] <http://www.saintjeancarbon.com/index.php/graphene/applications-and-uses/>

[73][https://chem.libretexts.org/Textbook Maps/Physical and Theoretical Chemistry Textbook Maps/Supplemental Modules \(Physical and Theoretical Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational Spectroscopy/Infrared Spectroscopy/How an FTIR Spectrometer Operates](https://chem.libretexts.org/Textbook%20Maps/Physical%20and%20Theoretical%20Chemistry%20Textbook%20Maps/Supplemental%20Modules%20(Physical%20and%20Theoretical%20Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational%20Spectroscopy/Infrared%20Spectroscopy/How%20an%20FTIR%20Spectrometer%20Operates)