

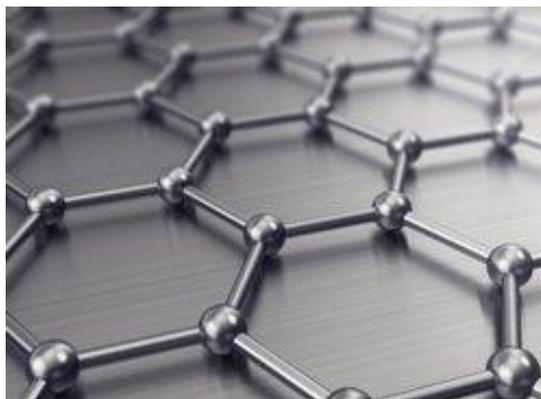


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"



Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών Χαλκογενών – Οξειδίου του Γραφενίου

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ Θ. ΗΛΙΑΣ

Μηχανικός Αεροσκαφών, Σχολή Ικάρων

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Κ. Κορδάτος, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών Χαλκογενών – Οξειδίου του Γραφενίου

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ Θ. ΗΛΙΑΣ

Μηχανικός Αεροσκαφών, Σχολή Ικάρων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κ. Κόλλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π..

Κ. Κορδάτος, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2018

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών Χαλκογενών – Οξειδίου του Γραφενίου» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, στο πλαίσιο του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» το εκπαιδευτικό έτος 2017-2018.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο για την καθοδήγηση, τη στήριξη και την εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπό μου, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Ήταν πάντα πρόθυμος να με συμβουλευσει και να δώσει λύσεις σε όλες τις προκλήσεις και τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Αφροδίτη Ντζιούνη, για την αμέριστη βοήθειά της στις πειραματικές διαδικασίες και την καίρια συμβολή της στην εξέταση των δειγμάτων που συντέθηκαν με τις διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών.

Ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα και συνάδελφο Δημήτριο Καραμπάτσο, μέλος του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας και τέλος τον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλαο Αδαμόπουλο για τη συνεχή υποστήριξη, την άοκνη προσφορά και τις αξιόλογες συμβουλές του, στον ένα χρόνο που διήρκησε η εκπόνηση της παρούσας μελέτης.

Θα ήθελα, επιπλέον, να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. Αθηνά Τσετσέκου και την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Κωνσταντίνα Κόλλια, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στην οικογένειά μου και στη Μαντώ, τους ανθρώπους που με υποστηρίζουν, μου συμπαραστέκονται και με βοηθούν να αντιμετωπίζω τις καθημερινές προκλήσεις της ζωής με αισιοδοξία.

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

Χαράλαμπος Θ. Ηλίας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	1
Abstract.....	3
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στον Άνθρακα.....	5
1.1 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα.....	6
1.1.1 Διαμάντι.....	6
1.1.2 Γραφίτης.....	7
1.1.3 Φουλερένια.....	8
1.1.4 Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	9
1.1.5 Γραφένιο.....	14
Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στο Γραφένιο.....	15
2.1 Σύνθεση Γραφενίου.....	17
2.1.1 Top Down.....	17
2.1.1.1 Μηχανική Αποφλοίωση Γραφίτη.....	17
2.1.1.2 Αποφλοίωση Γραφίτη σε Υγρή Φάση.....	18
2.1.1.3 Αναγωγή Οξειδίου του Γραφίτη.....	18
2.1.2 Bottom Up.....	19
2.1.2.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD).....	19
2.1.2.2 Επιταξιακή Ανάπτυξη σε Καρβίδιο Πυριτίου (SiC).....	21
2.1.2.3 Τομή Νανοσωλήνων Άνθρακα.....	22
2.2 Ιδιότητες Γραφενίου.....	23
2.2.1 Μηχανικές Ιδιότητες.....	23
2.2.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες.....	24
2.2.3 Οπτικές Ιδιότητες.....	26
2.2.4 Θερμικές Ιδιότητες.....	27
2.3 Οξείδιο Γραφενίου (GO).....	27

2.3.1	Δομή και Ιδιότητες Οξειδίου του Γραφενίου	28
2.3.2	Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου	32
2.3.3	Ενεργοποίηση Οξειδίου του Γραφενίου.....	34
2.4	Εφαρμογές Γραφενίου και Οξειδίου του Γραφενίου	36
Κεφάλαιο 3: Νανούβριδικά υλικά Χαλκογενών - Οξειδίου του Γραφενίου (GO).....		41
3.1	Εισαγωγή στα Νανούβριδικά Υλικά	41
3.1.1	Νανούβριδικά Υλικά Γραφενίου/Ανόργανων Δομών.....	41
3.1.2	Ex Situ Υβριδοποίηση.....	42
3.1.3	In Situ Κρυστάλλωση	43
3.1.3.1	Εναπόθεση Μέσω Διαλυμάτων.....	43
3.1.3.2	Μέσω Υδροθερμικής/Διαλυτοθερμικής Μεθόδου	45
3.1.3.3	Εναπόθεση Μέσω Αέριας Φάσης.....	46
3.2	Διχαλκογενίδια Μεταβατικών Μετάλλων (TMDs)	46
3.2.1	Χαλκογενή.....	46
3.2.2	Σελήνιο.....	47
3.2.3	Μαγγάνιο.....	48
3.3	Νανούβριδικά Υλικά με Οξείδιο του Γραφενίου και Σεληνίδια του Μαγγανίου.....	49
3.3.1	Δισεληνίδιο ($MnSe_2$) και Σεληνίδιο του Μαγγανίου ($MnSe$)	49
3.3.2	Μέθοδοι Σύνθεσης	52
3.3.2.1	Σύνθεση με Ιοντικό Υγρό και Διαλυτοθερμική Μέθοδο	53
3.3.2.2	Σύνθεση Υποβοηθούμενη από Μικροκυματική Ακτινοβολία και Ιοντικά Υγρά (MAILs)	55
3.3.2.3	Σύνθεση με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση και Διαλυτοθερμική Μέθοδο	58
3.4	Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών.....	59
3.4.1	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)	59
3.4.2	Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	62
3.4.3	Φασματοσκοπία Raman	67

3.4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	70
3.4.4.1 Εισαγωγή-Γενικά Χαρακτηριστικά.....	70
3.4.4.2 Περιγραφή Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου-Αρχές Λειτουργίας.....	71
3.4.4.3 Πειραματική Διαδικασία	74
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	75
Κεφάλαιο 4: Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου (GO) με Δισεληνίδιο του Μαγγανίου (MnSe ₂).....	75
4.1 Πρώτες Ύλες - Αντιδραστήρια.....	75
4.2 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)	79
4.3 Σύνθεση Καρβοξυλιωμένου Οξειδίου του Γραφενίου (cGO).....	82
4.4 Σύνθεση GO/MnSe ₂ με Ιοντικό Υγρό (Ionic Fluid) και Διαλυτοθερμική (Solvothermal) Μέθοδο.....	83
4.5 Σύνθεση GO/MnSe ₂ με τη Μέθοδο MAILs.	84
4.6 Σύνθεση GO/MnSe ₂ με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση και Διαλυτοθερμική Μέθοδο.....	86
4.7 Πειραματικά Δεδομένα	88
Κεφάλαιο 5: Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	90
5.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	90
5.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχημ. Fourier (FT-IR).....	97
5.3 Φασματοσκοπία Raman	100
5.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	104
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα	108
Βιβλιογραφία.....	111

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου (Graphene oxide, GO) και νανοσωματιδίων χαλκογενιδίων και πιο συγκεκριμένα δισεληνιδίου του μαγγανίου ($MnSe_2$).

Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, η οποία αποτελείται από ένα επίπεδο στρώμα ατόμων άνθρακα, με πάχος ένα άτομο. Τα άτομα άνθρακα είναι πυκνά διατεταγμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) κυψελλοειδές πλέγμα. Θεωρείται ως το υλικό του 21ου αιώνα και έχει κερδίσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας, καθώς μελετάται σε όλους τους τομείς της επιστήμης και της μηχανολογίας, εξαιτίας των εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων του. Επίσης παρουσιάζει υψηλή χημική σταθερότητα, εξαιρετική ελαστικότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδη δομή. Όλες αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν ιδανικό για χρήση σε ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, σε χημικούς αισθητήρες, σε συσσωρευτές και υπερπυκνωτές, σε καταλύτες και συστήματα φιλτραρίσματος, καθώς και ως ενίσχυση σε νανოსύνθετα υλικά.

Το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει στρωματική δομή όμοια με εκείνη του γραφενίου με βασική διαφορά την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου που συνδέονται με τα άτομα άνθρακα των γραφενικών επιπέδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαταράσσεται το sp^2 υβριδικό δίκτυο και ως εκ τούτου να υποβαθμίζονται κάποιες ιδιότητες του υλικού, σε σύγκριση με το καθαρό γραφένιο. Λόγω των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου το GO παρουσιάζει υδροφιλική συμπεριφορά και χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών. Τα νανοϋβριδικά υλικά αποτελούμενα από GO και ενώσεις χαλκογενιδίων είναι ιδανικά για χρήση σε ηλιακά κελιά, καταλύτες, αισθητήρες, συσκευές αποθήκευσης ενέργειας και σε οπτο-ηλεκτρικές εφαρμογές.

Τα πρώτα 3 κεφάλαια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελούν μια περιεκτική θεωρητική και βιβλιογραφική ανάλυση για το γραφένιο και τα νανοϋβριδικά υλικά που σχηματίζει αυτό με χαλκογενίδια. Στα επόμενα 3 κεφάλαια περιγράφεται η πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου και των νανοϋβριδικών υλικών $GO/MnSe_2$. Επίσης γίνεται παρουσίαση-

σχολιασμός των αποτελεσμάτων από την εξέταση των τελικών προϊόντων με τις τεχνικές χαρακτηρισμού.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύνθεση οξειδίου του γραφενίου με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Για την παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση κάθε μεθόδου στη σύσταση, στην ποιότητα και στην μορφή των τελικών προϊόντων. Οι μέθοδοι αυτές ήταν: α) η Διαλυτοθερμική (Solvothermal) με χρήση του ιοντικού υγρού (Ionic Liquid) [Bmim]BF₄, β) Υποβοηθούμενη από Μικροκυματική Ακτινοβολία και Ιοντικά Υγρά (Microwave-Assisted Ionic Liquids Method, MAILs) και γ) Διαλυτοθερμική (Solvothermal) με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση (Self Assembly). Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων στις διάφορες πειραματικές σειρές, προκειμένου να εξετασθεί η επίδραση και άλλων παραμέτρων στα τελικά προϊόντα.

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού όπως Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD), Φασματοσκοπία Raman, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Με τις παραπάνω τεχνικές αποδείχθηκε η μη επιτυχής σύνθεση σεληνιδίων του μαγγανίου με τις πρώτες δύο μεθόδους, αλλά πιστοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/MnSe₂ με την τρίτη μέθοδο. Επιπροσθέτως, ελήφθησαν πληροφορίες για τη μορφολογία, τη δομή των νανοςύνθετων υλικών, καθώς και το μέγεθος και την κατανομή των νανοδομών MnSe₂.

Abstract

This Master Thesis aims towards the synthesis and characterization of nanohybrid materials consisting of graphene oxide (GO) and metal chalcogenide nanoparticles, specifically manganese diselenide (MnSe_2).

Graphene is an allotropic form of carbon which consists of a flat, one atom thick layer of sp^2 carbon atoms, which are densely arranged in a two dimensional (2D) honeycomb grid. It is considered to be the material of the 21st century and gained the interest of the global scientific community, as it is studied in every sector of science and engineering due to its excellent mechanical, electrical, thermal and optical properties. Moreover, it has high chemical stability, excellent elasticity, high specific surface area and porous structure. All these great attributes make it an ideal material for electronic and optoelectronic devices, catalysts, filtering systems and as a reinforcement in nanocomposite materials.

Graphene oxide has a similar structure to graphene, except that the surface of GO has many oxygen functional groups linked to the existing hexagonal lattice. That leads the sp^2 hybrid grid to disorder and degrades some of the properties of GO, in comparison with pristine graphene. Due to the existence of the oxygen functional groups GO is hydrophilic and is used extensively for composing nanohybrid materials. The nanohybrid materials consisting of graphene oxide (GO) and metal chalcogenide nanoparticles are potential materials for solar cells, catalysts, sensors, energy storage and optoelectronic devices.

Chapters 1-3 of the present thesis consist of a brief theoretical analysis and literature approach for graphene and its nanohybrid materials with metal chalcogenides. In chapters 4-6 is analyzed the experimental process that is used to synthesize the GO and the GO/MnSe_2 nanohybrid materials. It also includes the analysis of experimental results from the characterization techniques.

The initial step was the production of the GO by oxidation of graphite using strong oxidizing agents (modified Hummers method). Three methods were used to compose the nanohybrid materials, in order to investigate the effects on the texture, the quality and morphology of the final products. These methods were the following: a) Solvothermal with the Ionic Liquid $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, b) Microwave-Assisted Ionic Liquids Method, MAILs and c) Solvothermal with Electrostatic Self Assembly.

Moreover, different combinations of reagent quantities and types were used to determine the effect of these parameters on the final products.

For the characterization of the synthesized samples, various instrumental techniques were used, such as X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). With these techniques the unsuccessful synthesis of GO/MnSe₂ nanohybrid materials by using the methods a) and b) was established. It was proved though the successful formation of the desired nanohybrid materials as a result of the third synthesis method. Moreover, the characterization techniques provided information about the morphology and the structure of the nanohybrid materials, the size and the distribution of the MnSe₂ nanostructures.

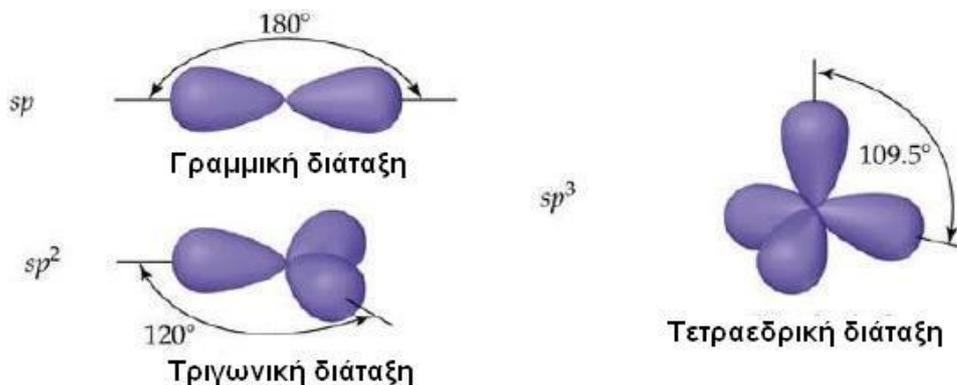
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στον Άνθρακα

Το στοιχείο άνθρακας είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6. Είναι το 15^ο σε αφθονία χημικό στοιχείο στον φλοιό της Γης και το 4ο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, μετά από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Ο άνθρακας είναι το έκτο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και έχει τον μικρότερο Ατομικό Αριθμό από κάθε άλλο στοιχείο της ομάδας 14 (πρώην IVA) και είναι ένα από τα ελάχιστα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την Αρχαιότητα.

Κάθε άτομο άνθρακα έχει έξι ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό καταλαμβάνεται από δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια ενώ στα τροχιακά σθένους $2s^2$ και $2p^2$ βρίσκονται τέσσερα ηλεκτρόνια λιγότερα ισχυρά συνδεδεμένα, διαθέσιμα για τη δημιουργία χημικών δεσμών. Στην κρυσταλλική φάση, τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα διάφορα υλικά του άνθρακα.

Εφόσον στον άνθρακα η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα $2p$ και τα κατώτερα $2s$ είναι μικρή, σε σύγκριση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς, οι κυματοσυναρτήσεις για αυτά τα τέσσερα ηλεκτρόνια επικαλύπτονται, τροποποιώντας έτσι την κατανομή των $2s$ και των $2p$ ατομικών τροχιακών προκειμένου να ενδυναμωθεί η ενέργεια δέσμευσης του ατόμου άνθρακα με τα γειτονικά του άτομα. Η ανάμειξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός, ενώ η ανάμειξη ενός μονού $2s$ ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία $2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός, όπου $n=1, 2, 3$. Συνεπώς οι υβριδισμοί που μπορούν να υπάρξουν στον άνθρακα είναι οι sp , sp^2 και sp^3 . Οι διάφοροι τύποι δεσμών συνδέονται με ορισμένες δομικές διατάξεις, δηλαδή ο δεσμός sp προκαλεί δομές αλυσίδας, ο sp^2 δεσμός επίπεδες τριγωνικές δομές και ο sp^3 τετραεδρικές δομές (Σχήμα 1.1) [1, 2].



Σχήμα 1.1: Δομικές διατάξεις υβριδισμών sp , sp^2 και sp^3 .

1.1 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα

Ο άνθρακας, λόγω και των υβριδισμών που αναλύθηκαν παραπάνω, μπορεί και σχηματίζει δεσμούς τόσο με άλλα άτομα άνθρακα όσο και με άλλα στοιχεία και να δίνει μακρομοριακές ενώσεις και για αυτό είναι το από τα πιο βασικά στοιχεία οργανικών ενώσεων στη γη. Ο άνθρακας στη στερεή του κατάσταση παρουσιάζει ποικιλία δομικών μορφών, γνωστές ως αλλοτροπικές μορφές, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι δύο πρώτες αποτελούν φυσικές κρυσταλλικές μορφές, ενώ οι υπόλοιπες ανακαλύφθηκαν στα τέλη του 20ου αιώνα και η παραγωγή τους γίνεται κυρίως εργαστηριακά [1, 2, 4].

1.1.1 Διαμάντι

Οι ιδιότητες του διαμαντιού οφείλονται στον τύπο των δεσμών C-C, οι οποίοι είναι σ δεσμοί. Κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τα γειτονικά με υβριδικούς sp^3 δεσμούς, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα κανονικό τετράεδρο (Σχήμα 1.2). Το μήκος του δεσμού ανάμεσα στους sp^3 άνθρακες είναι $1,54\text{\AA}$, που αντιστοιχεί στο μήκος ενός απλού δεσμού. Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού είναι εδροκεντρωμένη κυβική, ανάλογη του σφαλλερίτη. Η ισχύς των ομοιοπολικών σ δεσμών και η συνοχή της κρυσταλλικής δομής προσδίδει στο διαμάντι τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες που είναι η υψηλή σκληρότητα, υψηλή θερμοκρασία εξάχνωσης, πολύ υψηλό σημείο τήξης, ελαττωμένη χημική δραστηριότητα και οι μονωτικές ιδιότητες. Το διαμάντι συμπεριφέρεται ως μονωτής γιατί όλα τα ηλεκτρόνια συμμετέχουν στους δεσμούς μέσα στο δίκτυο sp^3 [1, 2, 4].

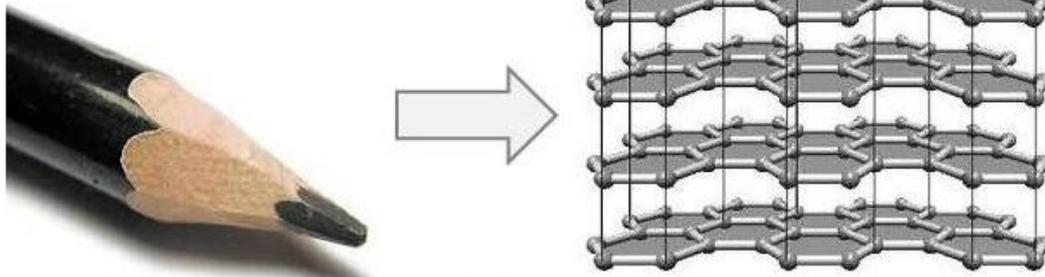


Σχήμα 1.2: Το διαμάντι και η δομή των ατόμων άνθρακα σε αυτό.

1.1.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα. Είναι η πιο συνηθισμένη μορφή άνθρακα και η πιο σταθερή δομή του υπό κανονικές συνθήκες. Οι ιδιότητες του γραφίτη οφείλονται στον τύπο των δεσμών C-C, οι οποίοι παρουσιάζουν υβριδισμό sp^2 . Κάθε ένα από τα τρία sp^2 τροχιακά επικαλύπτεται με τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι τρεις νέους «σ» δεσμούς σε τριγωνική διάταξη εντός του ίδιου επιπέδου. Το απομένον p_z ατομικό τροχιακό του άνθρακα, που διατηρεί την κατεύθυνσή του κάθετα με το επίπεδο της υβριδίωσης, επικαλύπτεται με παρόμοιο τροχιακό γειτονικού ατόμου σχηματίζοντας π δεσμό και δημιουργείται έτσι ένα διεσπαρμένο σύστημα π δεσμών που παρουσιάζει μεσομέρεια.

Η ιδανική κρυσταλλική δομή του γραφίτη αποτελείται από στρώματα ατόμων άνθρακα, που σχηματίζουν εξαγωνικούς δακτυλίους διατεταγμένους σε κυψελοειδές δίκτυο (Σχήμα 1.3). Στον εξαγωνικό δακτύλιο το μήκος δεσμού C-C είναι 1,42 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι 3,35 Å. Τα επίπεδα στρώματα συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, ενώ εντός των επιπέδων επικρατούν οι ομοιοπολικοί δεσμοί. Εξαιτίας αυτού, ο γραφίτης παρουσιάζει μαλακότητα και θρυμματίζεται εύκολα. Τέλος, λόγω των ομοιοπολικών δεσμών ο γραφίτης εμφανίζει καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κατά μήκος των επιπέδων στρωμάτων, ενώ είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας κάθετα στα επίπεδα, λόγω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals στην κατεύθυνση αυτή [1, 2, 4].



Σχήμα 1.3: Ο γραφίτης και η δομή των ατόμων άνθρακα σε αυτόν.

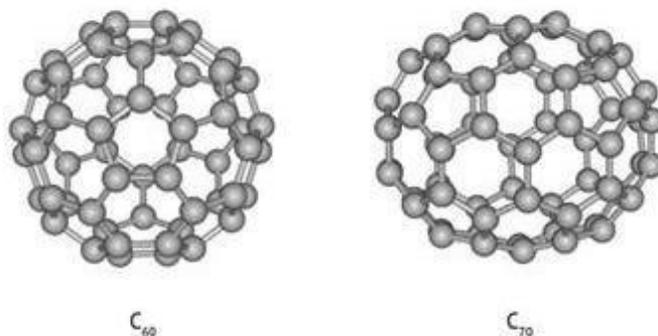
1.1.3 Φουλερένια

Τα φουλερένια ανήκουν στις νέες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που ανακαλύφθηκαν στα τέλη του 20ου αιώνα, ως αποτέλεσμα των συνδυασμένων πειραμάτων των Kroto, Curl και Smalley στο Πανεπιστήμιο Rice του Τέξας των ΗΠΑ το 1985. Η ανακάλυψή τους αυτή, οδήγησε στην απονομή του Νόμπελ Χημείας το 1996. Τα πειράματά τους στόχευαν στην εργαστηριακή προσομοίωση των συνθηκών σε ένα γιγαντιαίο, πλούσιο σε άνθρακα, κόκκινο αστέρι. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές είχαν αναπτύξει μια τεχνική με την οποία δέσμη λέιζερ μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την εξαχνωση ατόμων ενός πυρίμαχου υλικού (άνθρακα) μέσα σε φέρον αέριο (συνήθως ήλιο). Στο φέρον αέριο, τα άτομα σχηματίζουν συμπλέγματα και στη συνέχεια ψύχονται, απομακρύνονται και αναλύονται με φασματοσκοπία μάζας [1, 5].

Οι Kroto, Curl και Smalley παρατήρησαν ότι με την παραπάνω τεχνική δημιουργείται μια ποικιλία συμπλεγμάτων άνθρακα, που αποτελείται από 38 έως 120 άτομα και η κατανομή των μεγεθών τους επηρεάζεται σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες.

Δεδομένης της επικράτησης της κορυφής του C_{60} στο φάσμα μάζας, οι Kroto, Curl και Smalley προσπάθησαν να προσδιορίσουν την πιθανή δομή ενός συμπλέγματος με 60 άτομα άνθρακα, η οποία θα εμφάνιζε ασυνήθιστα υψηλή σταθερότητα. Κατέληξαν ότι προκειμένου να μην υπάρχουν ανικανοποίητα φορτία θα πρέπει τα άτομα να δημιουργούν μια σφαίρα που στην προκειμένη περίπτωση έχει τη μορφή μπάλας ποδοσφαίρου ή περικεκομμένου εικοσαέδρου. Γενικότερα, σε αντίθεση με το διαμάντι και τον γραφίτη, τα μόρια του άνθρακα στα φουλερένια

συνδέονται μεταξύ τους σε μορφή κλωβού και έχουν μοριακό τύπο C_n , με το n να έχει διαφορές τιμές όπως 60, 68, 70, 76, 82.



Σχήμα 1.4: Μοριακό μοντέλο φουλερενίων C_{60} και C_{70} .

Το φουλερένιο C_{60} είναι συμμετρικό μόριο και τα άτομα του άνθρακα είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, καταλαμβάνοντας τις 60 κορυφές ενός περικεκομμένου εικοσαέδρου, το οποίο αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Κάθε πεντάγωνο είναι απομονωμένο από τα άλλα και περικλείεται από πέντε εξάγωνα. Κάθε άτομο άνθρακα είναι τριπλά συνδεδεμένο με άλλα τρία άτομα άνθρακα, με δύο μακρύτερους δεσμούς ($1,47\text{\AA}$) και έναν πιο μικρό δεσμό ($1,36\text{\AA}$) και βιβλιογραφικά αναφέρονται κατά σύμβαση ως δύο απλοί και ένας διπλός δεσμός. Οι Kroto, Curl και Smalley ονόμασαν το C_{60} buckyball ή buckminsterfullerene ή fullerene, προς τιμήν του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller, που είχε κατασκευάσει παρόμοιες δομές [1, 2, 5].

1.1.4 Νανοσωλήνες Άνθρακα

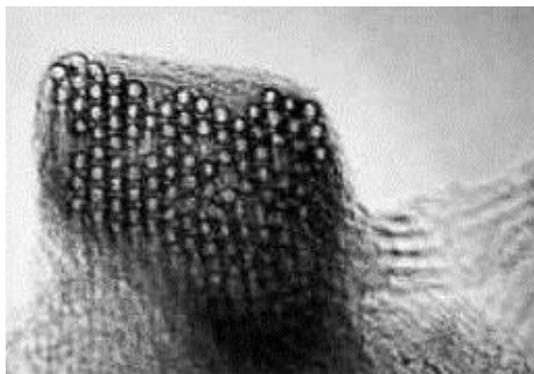
Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά το 1991 από τον S. Iijima, σε πειράματα που είχαν χρησιμοποιηθεί για την μαζική παραγωγή του C_{60} , δηλαδή εξάτμιση ηλεκτροδίων γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου σε μερική ατμόσφαιρα ηλίου, εστιάζοντας στις εναποθέσεις που δημιουργούνται στην κάθοδο. Χρησιμοποιώντας Υψηλής Ευκρίνειας Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης Δέσμης (HRTEM) και περίθλαση ηλεκτρονίων παρατήρησε τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT). Αυτοί αποτελούνταν από ομοαξονικούς κυλίνδρους με μήκος που έφτανε το $1\text{ }\mu\text{m}$, ενώ $2,2\text{ nm}$ ήταν η μικρότερη διάμετρος που σημειώθηκε. Το γεγονός αυτό προκάλεσε το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων να καταπιαστούν με το πεδίο των

νανοσωλήνων άνθρακα, λόγω των σημαντικών δομών και ιδιοτήτων που ίσως έδιναν έδαφος σε μοναδικές μελλοντικές εφαρμογές [6, 14].

Δύο χρόνια αργότερα κατέστη δυνατή η παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), από τον Iijima και την ομάδα του και από τους Bethune και συνεργάτες στο εργαστήριο IBM στο Almaden. Ο Iijima τροποποίησε την μέθοδο παραγωγής χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια γραφίτη-σιδήρου σε μερική ατμόσφαιρα μεθανίου-αργού. Η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος που παρατήρησε ήταν περίπου 1,4 nm. Η ομάδα του Bethune χρησιμοποίησε επίσης την τεχνική εκφόρτισης τόξου και παρήγαγε σημαντική ποσότητα νανοσωλήνων μονού τοιχώματος [6, 7, 8].

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος αποτελούν την δομική μονάδα των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων και είναι θεμελιώδους σημασίας. Υπήρξαν η βάση για ένα μεγάλο αριθμό θεωρητικών μελετών και προβλέψεων που είχαν προηγηθεί της πειραματικής παρατήρησής τους. Από αυτές τις θεωρητικές προβλέψεις η πιο χαρακτηριστική ήταν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να είναι είτε ημιαγωγοί, είτε να παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά αναλόγως των γεωμετρικών χαρακτηριστικών, δηλαδή τη διάμετρο και τον προσανατολισμό των εξαγώνων τους σε σχέση με τον άξονα του νανοσωλήνα (χειρική γωνία). Αν και οι προβλέψεις που αφορούσαν τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες έγιναν το 1992, επιβεβαιώθηκαν πειραματικά το 1998 [9, 10, 12].

Το 1996 οι Thess, Smalley και συνεργάτες, στο Πανεπιστήμιο Rice συνέθεσαν επιτυχώς υψηλής ποιότητας συστοιχίες ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Οι νανοσωλήνες που παρήχθησαν ήταν κυρίως με την μορφή «σχοινιών» που αποτελούνταν από δεκάδες ξεχωριστούς νανοσωλήνες διαμέτρου περίπου 1,4 nm, πυκνά στοιβαγμένους σε εξαγωνικούς κρυστάλλους μέσω των αλληλεπιδράσεων van der Waals (Εικόνα 1.1) [11]. Αυτό υπήρξε ένα μεγάλο επιστημονικό άλμα γιατί κατέστησε δυνατή την διεξαγωγή πολλών πειραμάτων που ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθούν μέχρι τότε.



Εικόνα 1.1: Φωτογραφία συστοιχίας νανοσωλήνων μονού τοιχώματος.

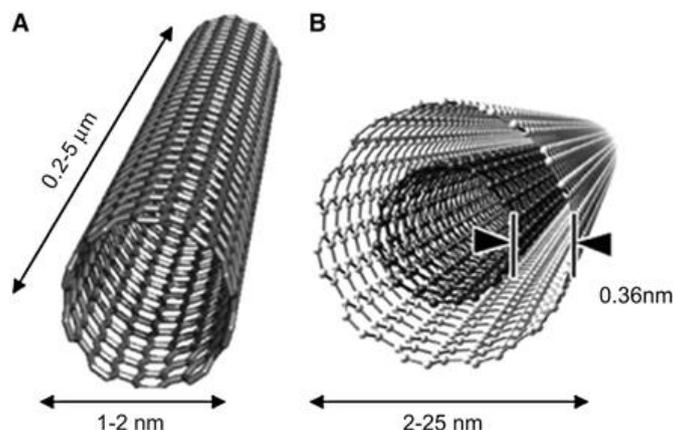
Την τελευταία δεκαετία παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη έρευνα γύρω από τους νανοσωλήνες άνθρακα τόσο σε επιστημονικό όσο και σε τεχνολογικό επίπεδο. Οι εφαρμογές τους στηρίζονται πέρα από τις ηλεκτρονικές και στις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες που έχουν να επιδείξουν. Μετρήσεις του μέτρου Young απέδειξαν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι μηχανικά πολύ πιο ισχυροί από τις συμβατικές ίνες άνθρακα και εξαιρετικά πιο ευλύγιστοι όταν υποβάλλονται σε μεγάλες τάσεις. Μερικά από τα παραδείγματα εφαρμογών περιλαμβάνουν την χρήση των νανοσωλήνων ως εξαρτήματα αποθήκευσης αερίων όπως Ar, N₂ και H₂, υψηλής ισχύος ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, ηλεκτρονικοί νανοδιακόπτες, χημικοί αισθητήρες, συσκευές αποθήκευσης μαγνητικών δεδομένων (π.χ. νανοσωλήνες με εγκλείσματα Fe), ενισχυτικό υλικό σε νανοσύνθετα υλικά κ.α. [12, 14].

Εντούτοις, προκειμένου να αξιοποιηθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα ή τα νανοσύνθετα υλικά τους σε μια εμπορική βάση είναι αναγκαίο να ελεγχθεί η ανάπτυξη τους, το μήκος, η διάμετρος και η κρυσταλλικότητα τους σε επίπεδα αποδεκτού κόστους.

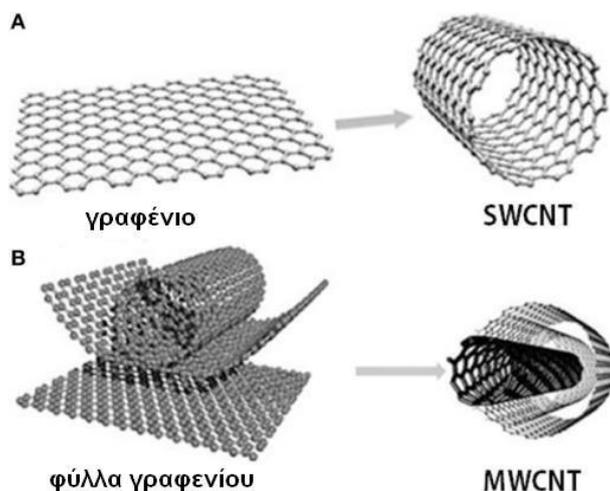
Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν δύο ειδών νανοσωλήνες άνθρακα: μονού τοιχώματος (SWNTs) και πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNTs). Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, που αποτελούνται από ένα κυλινδρικό δίκτυο πάχους ενός ατόμου, θεωρούνται η θεμελιώδης δομική μονάδα. Η διάμετρος τους μπορεί να κυμαίνεται από 0,6 έως 2,0 nm, ενώ έχουν αναφερθεί μικρότερες (0,4 nm) και μεγαλύτερες τιμές (3,0 nm) [6, 7, 8].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σχηματίζονται από ομοαξονικούς κυλίνδρους με μήκος μικρότερο από 1 μm και διάμετρο που

κυμαίνεται από 2 έως 100 nm. Οι ομοαξονικοί κύλινδροι απέχουν μεταξύ τους 3,6 Å, δηλαδή περισσότερο από την απόσταση που χωρίζει τα φύλλα του γραφίτη, που είναι 3,35 Å (Σχήμα 1.5). Σύμφωνα με τον Iijima, οι πιο ασθενείς δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των αλληπάλληλων κυλίνδρων και η καμπυλότητα του γραφίτη, ευθύνονται για τη διαφοροποίηση αυτή [6, 14].

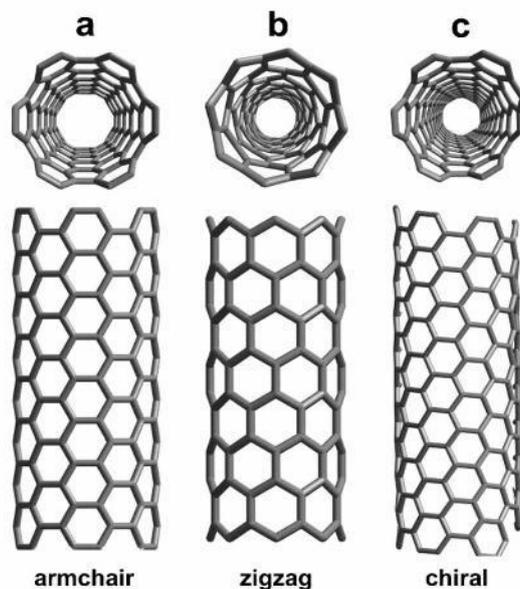


Σχήμα 1.5: A: Νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT)
B: Νανοσωλήνας άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT)



Σχήμα 1.6: Αναπαράσταση αναδίπλωσης του γραφίτη προς σχηματισμό νανοσωλήνα A: μονού τοιχώματος και B: πολλαπλών τοιχωμάτων.

Οι νανοσωλήνες αποτελούνται από φύλλα όμοια με τα επίπεδα του γραφίτη που έχουν αναδιπλωθεί. Το κυλινδρικό τμήμα των νανοσωλήνων σχηματίζεται από εξαγωνικούς δακτυλίσκους, ενώ τα άκρα ενώνονται με τη συνδρομή και των πενταγώνων. Κάποιες φορές τα άκρα μπορεί να έχουν ημισφαιρικό σχήμα, σαν το μισό μόριο φουλερενίου. Συνήθως η μορφή τους είναι επίπεδη, με ένα δακτύλιο που αποτελείται από πεντάγωνα, στο όριο του κυλινδρικού τμήματος του μορίου (Σχήμα 1.6) [2, 12].



Σχήμα 1.7: Οι τρεις πιθανές δομές νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος.

Οι τρεις πιθανοί τρόποι αναδίπλωσης του γραφιτικού φύλλου σε κύλινδρο οδηγούν στον σχηματισμό τριών διαφορετικών δομών νανοσωλήνα. Η δομή ενός νανοσωλήνα κατανοείται καλύτερα με τη χρήση του χειρικού διανύσματος C_h , που ορίζεται ως το διάνυσμα πάνω σε ένα γραφιτικό φύλλο που ορίζει δύο σημεία στα οποία γίνεται η ένωση όταν αυτό αναδιπλωθεί για να σχηματιστεί το κυλινδρικό πλέγμα. Επομένως, ανάλογα με την γωνία μεταξύ του χειρικού διανύσματος και του zig-zag άξονα του φύλλου, προκύπτουν οι τρεις τύποι νανοσωλήνων (Σχήμα 1.7). Για γωνία 0° προκύπτει η δομή zig-zag, ενώ για γωνία 30° ο νανοσωλήνας έχει δομή armchair. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις ο νανοσωλήνας έχει δομή chiral [2, 12].

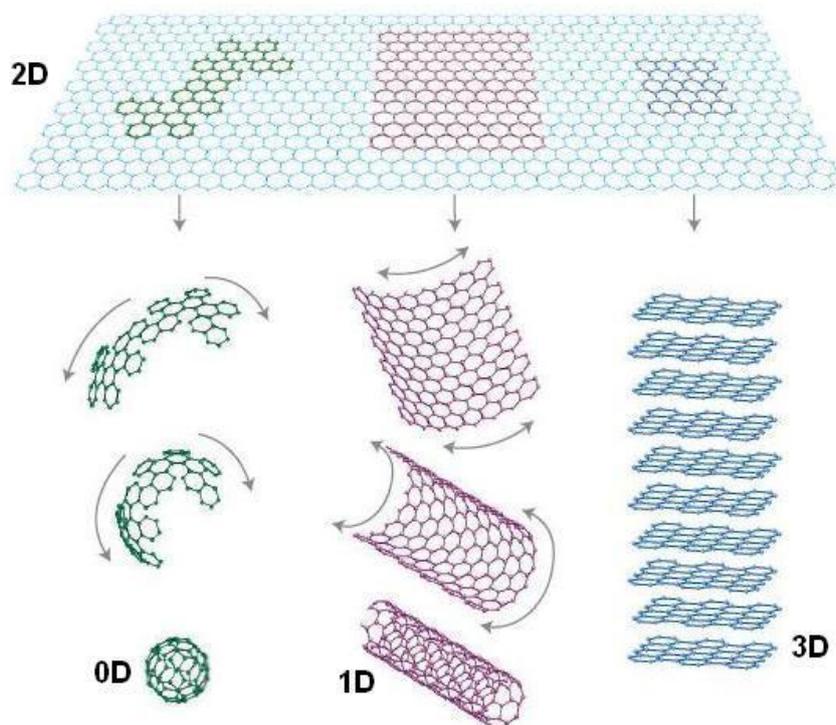
Οι νανοσωλήνες έχουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, εμφανίζοντας αγωγή ή ημιαγωγή συμπεριφορά που εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της δομής τους, όπως η διάμετρος και η χειρική γωνία. Σ' αυτές τις ιδιότητες στηρίζονται διάφορες εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα με πιο χαρακτηριστική την κατασκευή αγωγίων και υπεραγωγίων νανοκαλωδίων.

Παράλληλα, οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα από τα πιο σκληρά και ανθεκτικά υλικά που έχουν συντεθεί ως τώρα. Αυτό οφείλεται κυρίως στους πολύ ισχυρούς «σ» δεσμούς, από τους πιο ισχυρούς στη φύση, μεταξύ των ατόμων άνθρακα των γραφιτικών φύλλων. Κατόπιν των ανωτέρω, οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά εφόσον

εξασφαλιστεί η καλή συνοχή με τη μήτρα και δημιουργηθούν κατάλληλες διασταυρώσεις ανάμεσά τους, ώστε σε κάθε περίπτωση να γίνεται ομοιόμορφη κατανομή των φορτίων [2, 12, 14].

1.1.5 Γραφένιο

Το γραφένιο είναι μια ακόμη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, αποτελούμενη από ένα επίπεδο στρώμα ατόμων άνθρακα, που έχει πάχος ενός ατόμου. Τα άτομα άνθρακα είναι πυκνά διατεταγμένα σε δισδιάστατο (2D) εξαγωνικό πλέγμα. Λόγω της δομής του αυτής διαθέτει εξαιρετικές ιδιότητες. Είναι ευλύγιστο, ιδιαίτερα ανθεκτικό και ελαφρύ υλικό. Αποτελεί τη βασική δομική μονάδα για την οικοδόμηση του γραφίτη, ο οποίος σχηματίζεται από τη στοίβαξη φύλλων γραφενίου, καθώς και των υπόλοιπων γραφιτικών μορφών με αναδίπλωση ή περιτύλιξη (Σχήμα 1.8). Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερής αναφορά στο γραφένιο, στους τρόπους σύνθεσής του, στη δομή, στις ιδιότητές του και στις πολυάριθμες εφαρμογές του [15, 16].



Σχήμα 1.8: Το γραφένιο η βασική μονάδα των γραφιτικών δομών.

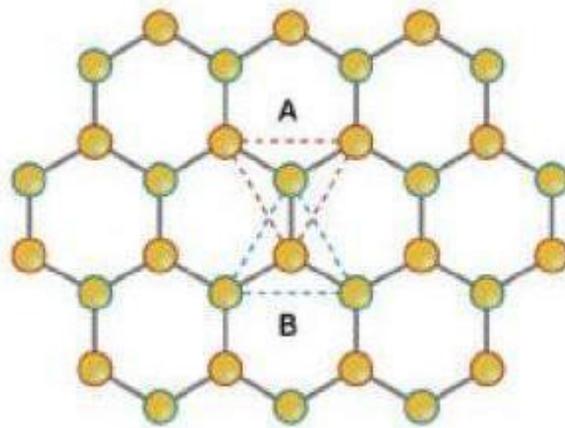
Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στο Γραφένιο

Το γραφένιο αρχικά αποτελούσε ένα θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιούταν για την καλύτερη κατανόηση της δομής των υπόλοιπων γραφικών μοντέλων. Δεν είχαν γίνει πολλές απόπειρες απομόνωσής του, καθώς είχε θεωρηθεί θερμοδυναμικά ασταθές υλικό και δεν είχε εξεταστεί το ενδεχόμενο το γραφένιο να υπάρξει σε ελεύθερη κατάσταση.

Οι ανωτέρω θεωρίες ανατράπηκαν το 2004, όταν οι A. Geim και K. Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να αποσπάσουν ένα ενιαίο στρώμα γραφενίου από γραφίτη, μέσω μικρομηχανικής αποφλοίωσης, με τη χρήση «κολλητικής ταινίας». Με την τεχνική αυτή κατάφεραν την απομόνωση δισδιάστατων κρυστάλλων γραφενίου, υψηλής ποιότητας και ελεύθερης κατάστασης, πάνω σε μη κρυσταλλικά υποστρώματα ή σε υγρά αιωρήματα. Το επίτευγμα αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη βράβευσή τους με το Νόμπελ Φυσικής το 2010.

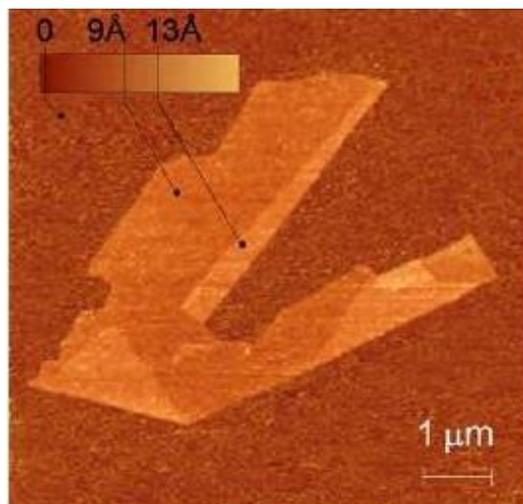
Τα άτομα άνθρακα στο γραφένιο εμφανίζουν υβριδισμό sp^2 , με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τρεις «σ» δεσμοί, οι οποίοι είναι οι ισχυρότεροι τύποι ομοιοπολικών δεσμών. Οι δεσμοί αυτοί έχουν τα ηλεκτρόνιά τους εντοπισμένα πάνω στο επίπεδο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα και είναι ο βασικός λόγος για την αντοχή και τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Το εναπομείναν p τροχιακό, με κάθετο προσανατολισμό στο μοριακό επίπεδο ($2p_z$), σχηματίζει « π » δεσμούς, που ευθύνονται για τα φαινόμενα επίπεδης αγωγιμότητας που παρουσιάζονται στο γραφένιο.

Όπως αναφέρθηκε, η δομή του γραφενίου είναι κυψελοειδής και αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις. Το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι περίπου $1,42 \text{ \AA}$ και είναι μια μέση τιμή μεταξύ των μηκών του απλού και του διπλού δεσμού. Η εν λόγω δομή αποτελείται από δύο ισοδύναμα κρυσταλλογραφικά τριγωνικά πλέγματα Bravais με βάση δύο ατόμων, A και B, που συνεισφέρουν δύο ηλεκτρόνια ανά κυψελίδα στις ηλεκτρικές ιδιότητες (Σχήμα 2.1) [15, 16].



Σχήμα 2.1: Η δομή του γραφενίου και τα τριγωνικά υποπλέγματα A και B.

Έχει αποδειχθεί πειραματικά και μέσω παρατήρησης με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δέσμης (TEM) και Μικροσκοπίας Ατομικής Σάρωσης (AFM) (Εικόνα 2.1), ότι στο γραφένιο παρουσιάζονται πτυχώσεις και αυλακώσεις, οι οποίες ανάλογα με το μέγεθός τους δύναται να επηρεάσουν και να διαφοροποιήσουν την αγωγιμότητα του νανούλικού. Επίσης, παρά το γεγονός ότι το γραφένιο αποτελεί επίπεδο στρώμα πάχους ενός ατόμου, παρατηρούνται εγγενείς αλλοιώσεις, ατέλειες πλέγματος, κενά ή άτομα σε θέσεις παρεμβολής και ακαθαρσίες, που εξαρτώνται από την μέθοδο σύνθεσης που χρησιμοποιείται [15, 16].



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση με χρήση AFM γραφενίου με πτυχώσεις.

2.1 Σύνθεση Γραφενίου

Μετά την ανακάλυψη του γραφενίου το 2004, προτάθηκαν και αναπτύχθηκαν πολυάριθμες μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να διακριθούν στις εξής δύο βασικές κατηγορίες:

2.1.1 Top Down

Σε μεθόδους, δηλαδή, που χρησιμοποιούν μεγαλύτερες αρχικές δομές (γραφίτης), οι οποίες περιλαμβάνουν ήδη τη δομή γραφενίου και με διάφορες τεχνικές κατακερματισμού, επιτυγχάνεται η παρασκευή νανοϋλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες (γραφένιο). Οι κυριότερες μέθοδοι που ανήκουν στην κατηγορία αυτή αναλύονται παρακάτω:

2.1.1.1 Μηχανική Αποφλοίωση Γραφίτη

Είναι μια απλή και ιδιαίτερα χαμηλού κόστους μέθοδος με την απομονώθηκε για πρώτη φορά το γραφένιο από γραφίτη το 2004. Η διαδικασία περιλαμβάνει την τριβή της επιφάνειας ενός κρυστάλλου γραφίτη σε μια άλλη στερεή επιφάνεια και την εναπόθεση γραφενικών στρωμάτων επί αυτής. Στην προκειμένη περίπτωση, τοποθετείται κολλητική ταινία (scotch tape) και μετέπειτα αφαιρείται επαναλαμβανόμενα. Με τον τρόπο αυτό υπερνικούνται οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των στρωμάτων του γραφίτη, χωρίζοντας περαιτέρω τα λίγα στρώματα γραφίτη ώσπου αυτά να διαμορφώσουν το γραφενικό πλέγμα.



Εικόνα 2.2: Μηχανική αποφλοίωση γραφίτη.

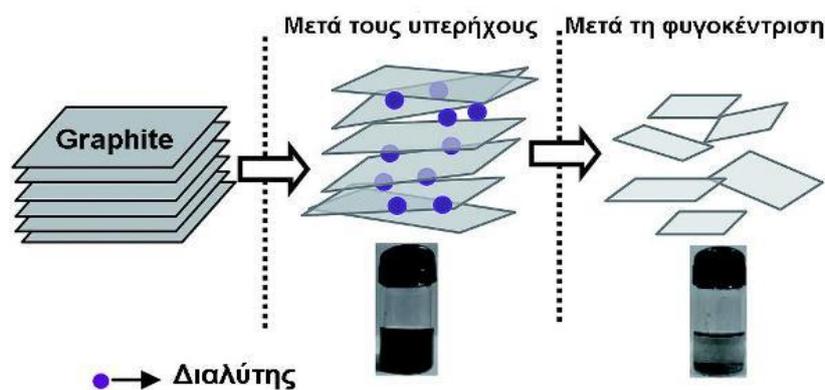
Στην συνέχεια, η κολλητική ταινία τοποθετείται σε κατάλληλο υπόστρωμα πυριτίου ή οξειδίου του πυριτίου και μετά απομακρύνεται έτσι ώστε το

νεοσυσταθέν γραφένιο να επικολληθεί πάνω στο υπόστρωμα. Ακολουθεί θερμική κατεργασία προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ίχνη κόλλας.

Τα προϊόντα της ανωτέρω διαδικασίας είναι υψηλής καθαρότητας, υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας και θερμοδυναμικά σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου. Μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι η χαμηλή απόδοση, το ακανόνιστο σχήμα και ο μη ελεγχόμενος προσανατολισμός του τελικού προϊόντος [16, 17, 18].

2.1.1.2 Αποφλοιώση Γραφίτη σε Υγρή Φάση.

Η αποφλοιώση σε υγρή φάση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε λουτρό υπερήχων, προκειμένου να γίνει θρυμματισμός του γραφίτη χωρίς να καταστραφεί το δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται στον διαλύτη διασπορά γραφενικών νιφάδων. Στη συνέχεια πρέπει να γίνει διαχωρισμός των αποφλοιωμένων φύλλων γραφενίου από τυχόν γραφιτικό υλικό που δεν έχει αποφλοιωθεί και παραμένει συμπαγές. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με φυγοκέντριση. Η ανωτέρω διαδικασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Ως διαλύτες για αυτή τη μέθοδο μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφορες ουσίες που ελαχιστοποιούν τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ του υγρού και των φύλλων γραφενίου [17].

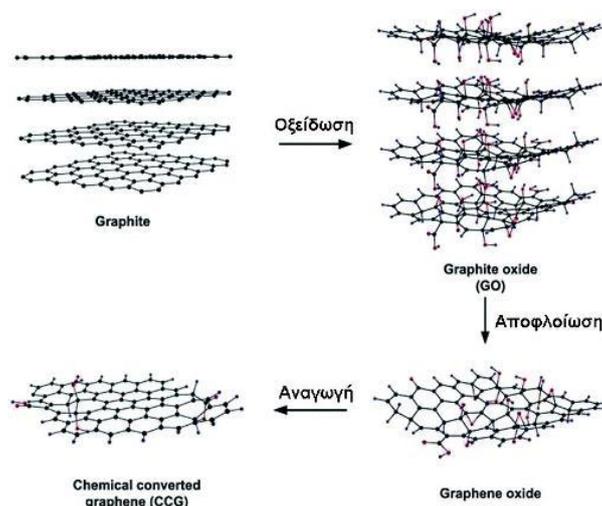


Σχήμα 2.2: Μηχανισμός αποφλοιώσης γραφίτη σε υγρή φάση.

2.1.1.3 Αναγωγή Οξειδίου του Γραφίτη

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη δημιουργία κολλοειδών διαλυμάτων του οξειδίου του γραφίτη και στη συνέχεια την αποφλοιώση και αναγωγή του προκειμένου να παραχθούν γραφενικά φύλλα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3. Το οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) είναι ένα δισδιάστατο υλικό και αποτελεί προϊόν της οξειδωσης του γραφίτη, κατόπιν αντίδρασής του με

ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερής αναφορά στο οξείδιο του γραφενίου, στους τρόπους σύνθεσής του, στη δομή, στις ιδιότητές του και στις πολυάριθμες εφαρμογές του.



Σχήμα 2.3: Μετατροπή γραφίτη σε γραφένιο.

Η πιο αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος αναγωγής περιλαμβάνει την χημική κατεργασία του GO με ισχυρές αναγωγικές ουσίες, όπως η ένυδρη υδραζίνη ($N_2H_4 \cdot H_2O$), υδροκινόνη ($C_6H_6O_2$) ή το βοροϋδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$). Λόγω της υψηλής τοξικότητας και της βλαβερής επίδρασης των ανωτέρω ουσιών στο περιβάλλον γίνεται προσπάθεια για εύρεση πιο ήπιων αναγωγικών μεθόδων, όπως για παράδειγμα με την χρήση ένυδρου οξικού νατρίου ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), που έχει αναγωγικές ιδιότητες, χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει τοξική επίδραση [19, 20].

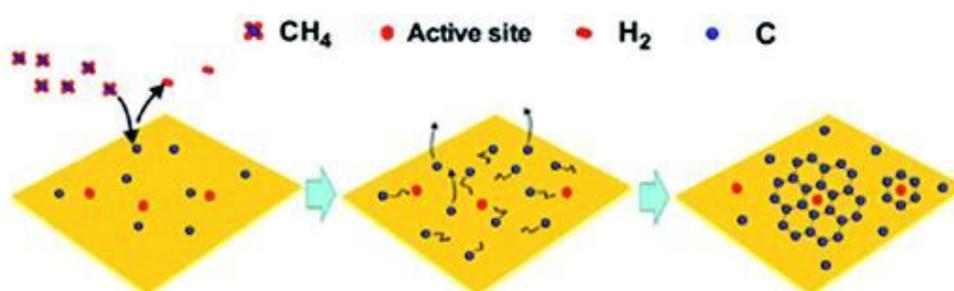
2.1.2 Bottom Up

Οι μέθοδοι αυτές ξεκινούν από κάποιες πρόδρομες ενώσεις που περιέχουν τις επιθυμητές δομικές μονάδες, δηλαδή άτομα που αυτοσυγκροτούνται και αυτοσυντάσσονται με συγκεκριμένο τρόπο ώστε να δημιουργήσουν μεγαλύτερες σταθερές δομές στη νανοκλίμακα. Οι κυριότερες μέθοδοι που ανήκουν στην κατηγορία αυτή παρουσιάζονται παρακάτω:

2.1.2.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)

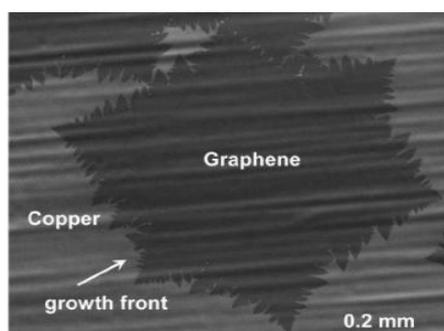
Μια διαδεδομένη μέθοδος για παραγωγή γραφενίου, μονοστρωματικού ή μερικών στρωμάτων, είναι η Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD). Η μέθοδος βασίζεται στην αρχή της θερμικής αποικοδόμησης

αερίων που περιέχουν άνθρακα, συνήθως υδρογονανθράκων που έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση γραφενικών δομών πάνω σε καταλυτικές επιφάνειες μετάλλων (Σχήμα 2.4). Ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά του μετάλλου και η διαλυτότητα του άνθρακα σε αυτό, καθορίζεται η μηχανισμός ανάπτυξης της γραφενικής επίστρωσης. Τα πιο συνηθισμένα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αυτή είναι κατασκευασμένα από χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni) ή ρουθίνιο (Ru) [17, 18].



Σχήμα 2.4: Μηχανισμός ανάπτυξης γραφενίου με τη μέθοδο CVD.

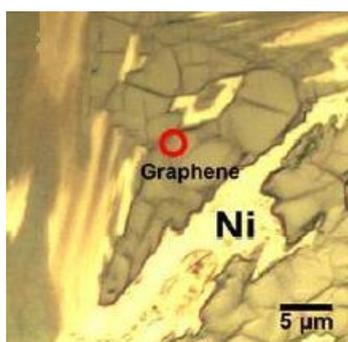
Ο χαλκός είναι το πιο διαδεδομένο και οικονομικό μέταλλο υποστρώματος για τη μέθοδο CVD. Ο άνθρακας έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στον χαλκό με αποτέλεσμα η διεργασία να πραγματοποιείται μόνο στην επιφάνεια και η διαδικασία είναι αυτοπεριοριζόμενη σε πάχος ενός στρώματος ατόμων άνθρακα. Εναπόθεση γραφενίου σε λεπτό υπόστρωμα χαλκού μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία 1000°C, χρησιμοποιώντας μείγμα μεθανίου-υδρογόνου (CH₄-H₂), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.3. [21, 23, 24].



Εικόνα 2.3: Εναπόθεση γραφενίου σε υπόστρωμα χαλκού με τη μέθοδο CVD.

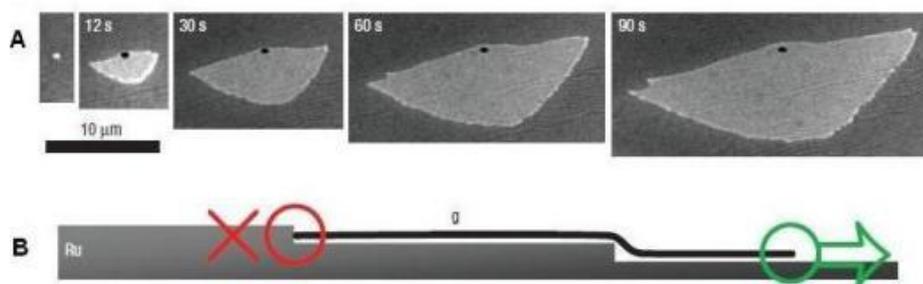
Το νικέλιο, αντίθετα, παρουσιάζει αυξημένη δυνατότητα διάλυσης άνθρακα στον κύριο όγκο του και έντονη αλληλεπίδραση με το γραφένιο. Είναι δυνατή η σύνθεση μονοστρωματικού γραφενικού φύλλου μέσω ελέγχου των παραμέτρων της εναπόθεσης. Ενδεικτικά, εναπόθεση ενός ή μερικών στρωμάτων γραφενίου

δύναται να επιτευχθεί με την τοποθέτηση υποστρώματος νικελίου σε σωλήνα χαλαζία που θερμαίνεται σε θερμοκρασία 900°C και σε αυτόν διοχετεύεται μείγμα μεθανίου-υδρογόνου-αργού (CH₄-H₂-Ar) για δέκα λεπτά, ενώ στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό ψύξης 0,3°C/sec (Εικόνα 2.4). Στην περίπτωση αυτή έχουμε διάχυση ατόμων άνθρακα στο μέταλλο και μετά την ψύξη τα διαλυμένα άτομα άνθρακα κατακρημνίζονται και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια αυτού σχηματίζοντας στρώματα γραφενίου [22].



Εικόνα 2.4: Εναπόθεση γραφενίου σε υπόστρωμα νικελίου με τη μέθοδο CVD.

Επίσης, το ρουθίνιο είναι ένα μέταλλο που έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη γραφενικού πλέγματος μέσω CVD, καθώς παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα των ατόμων άνθρακα και ισχυρή αλληλεπίδραση με το γραφένιο.



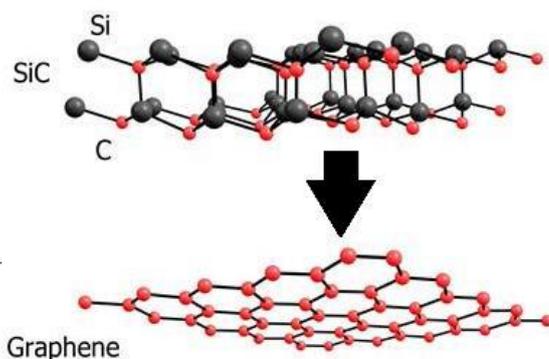
Εικόνα 2.5: A: Επιτόπου παρατήρηση, μέσω Περίθλασης Ηλεκτρονίων Χαμηλής Ενέργειας (LEED), της ανάπτυξης του πρώτου στρώματος γραφενίου συναρτήσει του χρόνου (σε second) σε υπόστρωμα ρουθηνίου, σε θερμοκρασία 850°C. Η μαύρη κουκίδα υποδεικνύει το σημείο του αρχικού γραφενικού πυρήνα. B: Διατομή που απεικονίζει την επιλεκτική, επικλινή ανάπτυξη του υμενίου από γραφένιο προς τα κάτω [25].

2.1.2.2 Επιταξιακή Ανάπτυξη σε Καρβίδιο Πυριτίου (SiC)

Η μέθοδος στηρίζεται στη θερμική κατεργασία υποστρώματος από καρβίδιο του πυριτίου υπό συνθήκες κενού, που προκαλεί την επιφανειακή εξάχνωση του

πυριτίου (αποσύνθεση), δημιουργώντας ταυτόχρονα περίσσεια ελεύθερων ατόμων άνθρακα. Αυτά τα άτομα άνθρακα αναδιοργανώνονται στον χώρο και τελικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζουν γραφενικές δομές (Σχήμα 2.5). Το πάχος των δομών αυτών εξαρτάται από την αρχική διαμόρφωση του καρβιδίου υλικού, καθώς και τη θερμοκρασία και τον χρόνο ανόπτησης, Για την δημιουργία λίγων φύλλων γραφενίου απαιτείται ανόπτηση για μερικά λεπτά στους 1200°C.

Αυτή η μέθοδος είναι δημοφιλής στον τομέα κατασκευής ημιαγωγών καθώς το καρβίδιο του πυριτίου παρουσιάζει συμπεριφορά μονωτή σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που το καθιστά ιδανικό υπόστρωμα για τις ηλεκτρονικές εφαρμογές, παρακάμπτοντας την ιδιαίτερα επισφαλή μεταφορά σε διαφορετικό υπόστρωμα. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολία να ελεγχθεί το ακριβές πάχος των σχηματιζόμενων υμενίων. Δεν πρέπει να συγχέεται με την Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD), καθώς τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν εξαγωνική δομή μετά την εξάχνωση του πυριτίου και δεν εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος από καρβίδιο του πυριτίου [17, 18].



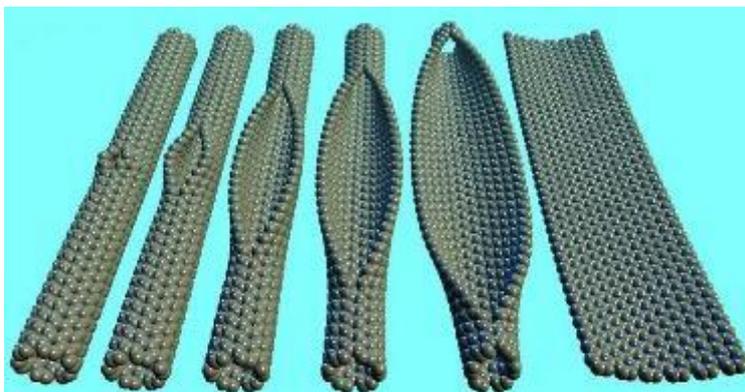
Σχήμα 2.5: Παρασκευή γραφενίου μέσω Επιταξιακής Ανάπτυξης.

2.1.2.3 Τομή Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη μετατροπή νανοσωλήνων άνθρακα μονού ή πολλαπλών τοιχωμάτων σε νανολωρίδες. Αυτό επιτυγχάνεται με διάρρηξη, δηλαδή διαμήκη τομή του πλέγματος των νανοσωλήνων και εκτύλιξή τους ώστε να σχηματιστεί η γραφενική δομή (Σχήμα 2.6).

Ένας τρόπος να επιτευχθεί αυτό είναι να διασπαρθούν νανοσωλήνες σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως θειικό οξύ (H_2SO_4) και υπερμαγγανικό κάλιο

(KMnO_4), με αποτέλεσμα τη διαμήκη θραύση των δεσμών και την παραγωγή νανολωρίδων γραφενίου με υψηλό ποσοστό οξειδωσης. Τα μειονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η υποβάθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, λόγω της οξειδωσης και η δυσκολία ελέγχου του πάχους των παραγομένων νανολωρίδων [18, 26].



Σχήμα 2.6: Δημιουργία γραφενίου με τομή νανοσωλήνα άνθρακα.

2.2 Ιδιότητες Γραφενίου

Το γραφένιο θεωρείται ως το υλικό του 21ου αιώνα και έχει κερδίσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας, καθώς μελετάται σε όλους τους τομείς της επιστήμης και της μηχανολογίας, εξαιτίας των εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων του. Επίσης παρουσιάζει υψηλή χημική σταθερότητα, εξαιρετική ελαστικότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδη δομή. Όλες αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν ιδανικό για χρήση σε ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρικές συσκευές, σε χημικούς αισθητήρες, σε συσσωρευτές και υπερπυκνωτές, σε καταλύτες και συστήματα φιλτραρίσματος, καθώς και ως ενίσχυση σε νανοσύνθετα υλικά. Παρακάτω αναλύονται οι πιο σημαντικές κατηγορίες ιδιοτήτων αλλά και εφαρμογών του γραφενίου [1, 17].

2.2.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Οι επιδόσεις και η διάρκεια ζωής μια ηλεκτρονικής συσκευής μπορεί να επηρεαστούν από τις τάσεις που αναπτύσσονται στα εξαρτήματα της συσκευής αυτής. Η επιβολή εξωτερικού φορτίου σε κρυσταλλικά υλικά μπορεί να διαταράξει τις διατομικές αποστάσεις με αποτέλεσμα την ανακατανομή του ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό μπορεί να δημιουργήσει ενεργειακό χάσμα στην ηλεκτρονιακή δομή του υλικού και να επηρεάσει σημαντικά τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Μετά τους

νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο έχει υπολογιστεί ότι παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας Young και την μεγαλύτερη αντοχή. Ορισμένες ενδεικτικές τιμές της αντοχής σε θραύση και του μέτρου Young για μονοστρωματικό, αλλά και δύο ή περισσότερων στρωμάτων, γραφένιο, κατόπιν μετρήσεων με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM), παρουσιάζονται παρακάτω στον Πίνακα 1 [17].

Μέθοδος	Υλικό	Μηχανικές ιδιότητες
AFM	Mono layer graphene	$E = 1 \pm 0.1$ TPa $\sigma_{int} = 130 \pm 10$ GPa at $\epsilon_{int} = 0.25$
AFM	Mono layer Bilayer Tri-layer Graphene	$E = 1.02$ TPa; $\sigma = 130$ GPa $E = 1.04$ TPa; $\sigma = 126$ GPa $E = 0.98$ TPa; $\sigma = 101$ GPa

Πίνακας 1: Μηχανικές ιδιότητες γραφενίου.

Όπως έχει αναφερθεί, η ανθεκτικότητα του γραφενίου οφείλεται στους ισχυρούς sp^2 δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Το γραφένιο παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που μπορεί να φτάσει τα $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, αν και οι πειραματικές τιμές είναι συνήθως χαμηλότερες. Επιπροσθέτως, είναι πολύ ελαφρύ, παρουσιάζει ιδιαίτερη ευλιγισία ως υλικό, καλή ολκιμότητα καθώς μπορεί να επιμηκυνθεί έως 20% του αρχικού του μεγέθους, ενώ δεν είναι διαπερατό από τα αέρια. Οι ανωτέρω ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ιδανικό για τεχνολογικές εφαρμογές σε αισθητήρες, πιεζοηλεκτρικά υλικά και εύκαμπτες οθόνες αφής [27, 28, 29].

2.2.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το καθαρό γραφένιο, ως δισδιάστατο κυψελοειδές πλέγμα ατόμων άνθρακα, είναι ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος. Ο υβριδισμός sp^2 που παρουσιάζουν τα άτομα άνθρακα στο γραφένιο έχει ως αποτέλεσμα να σχηματίζουν ένα εξάγωνο που αποτελείται από τρεις ισχυρούς σ δεσμούς. Τα διάφορα γραφενικά φύλλα συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς π δεσμούς, που προκύπτουν από τον υβριδισμό του εναπομείναντος p τροχιακού με κάθετο προσανατολισμό στο μοριακό επίπεδο ($2p_z$). Αυτά τα τροχιακά οφείλονται για τα φαινόμενα επίπεδης αγωγιμότητας του γραφενίου.

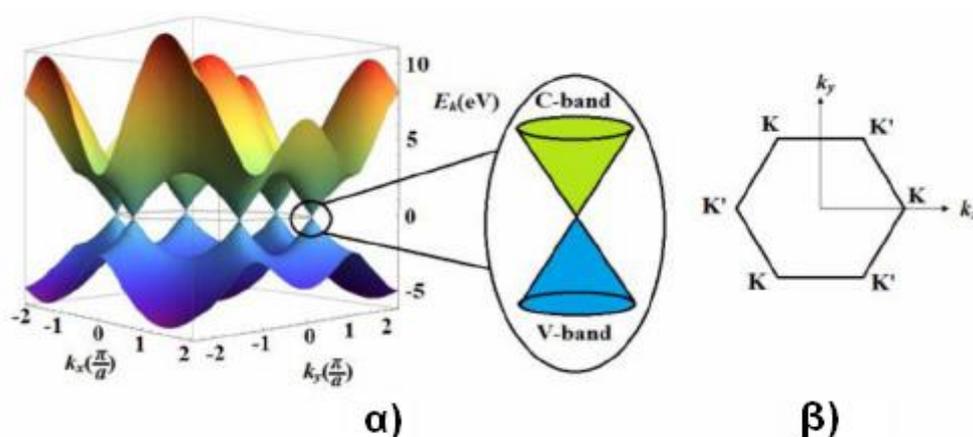
Οι εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου συνίσταται στο ότι παρουσιάζει ένα αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, στο οποίο οι φορείς του φορτίου εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις n έως 10^{-13} cm^{-2} και κινητικότητες μ που υπερβαίνουν τις $15.000 \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παρατηρηθείσες κινητικότητες εξαρτώνται ασθενώς από τη θερμοκρασία T , γεγονός που σημαίνει ότι ακόμη και στους 300K° περιορίζονται από σκεδάσεις λόγω ατελειών ή προσμίξεων στον κρύσταλλο του γραφενίου. Η ελαχιστοποίηση των ανωτέρω παραγόντων οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της κινητικότητας που μπορεί να φτάσει μέχρι και τις $200.000 \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [16, 17, 31].

Ορισμένοι ημιαγωγοί παρουσιάζουν κινητικότητα μ σε θερμοκρασία δωματίου περίπου $77.000 \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (όπως το InSb), όμως αυτές οι τιμές ισχύουν μόνο για ημιαγωγούς χωρίς προσμίξεις. Αντίθετα στο γραφένιο η κινητικότητα μ παραμένει υψηλή ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις n ($>10^{-12} \text{ cm}^{-2}$) ακόμη και στην περίπτωση που υπάρχουν προσμίξεις, το οποίο μεταφράζεται σε βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων σε υπομικρομετρική κλίμακα (μέχρι $0,3 \mu\text{m}$ στους 300°K) [16, 17, 31].

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά του γραφενίου είναι η ασυνήθιστη φύση των φορέων φορτίου, που συμπεριφέρονται σαν σωματίδια με μηδενική μάζα που ταξιδεύουν με ταχύτητα $V_F \approx 10^6 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$, γνωστά ως φερμιόνια Dirac. Η συμπεριφορά αυτών των φερμιονίων είναι ασυνήθιστη σε σύγκριση με ηλεκτρόνια που βρίσκονται υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου, με αποτέλεσμα για παράδειγμα να παρατηρείται το κλασματικό Κβαντικό Φαινόμενο Hall (QHE), ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Το Φαινόμενο Hall παρατηρείται όταν ένα μεταλλικό έλασμα που διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, βρεθεί μέσα σε ένα κάθετο μαγνητικό πεδίο και έχουμε ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού κάθετης στο ρεύμα και στο μαγνητικό πεδίο.

Η ξεχωριστή φύση των φορέων φορτίου, που μιμούνται σχετικιστικά σωματίδια, θεωρούνται ηλεκτρόνια που έχουν χάσει τη μάζα ηρεμίας τους ή μενερίνα τα οποία έχουν αποκτήσει φορτίο ηλεκτρονίου και μπορούν να περιγραφούν με ακρίβεια από την 3D εξίσωση Dirac. Οι ζώνες σθένους (V-band) και αγωγιμότητας (C-band) είναι συνημιτονοειδείς και εφάπτονται σε έξι σημεία,

που είναι γνωστά ως σημεία Dirac, δημιουργώντας κωνικές τομές του ενεργειακού φάσματος. Τα σημεία Dirac αντιστοιχούν στις έξι γωνίες της ζώνης Brillouin στο γραφένιο (Σχήμα 2.7). Κοντά στα σημεία K και K', η ηλεκτρονική διασπορά παρουσιάζει ομοιότητες με τα σχετικιστικά φερμιόνια Dirac, μόνο που στο γραφένιο η ταχύτητα Fermi για τα ηλεκτρόνια ή τις οπές αντικαθιστά την ταχύτητα του φωτός της σχετικιστικής εξίσωσης Dirac [1, 16, 17, 32].



Σχήμα 2.7: α) Οι κωνικές τομές του ενεργειακού φάσματος στις ζώνες σθένους (V-band) και αγωγιμότητας (C-band). β) Τα σημεία Dirac (K και K').

Στα σημεία K και K', οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας είναι εκφυλισμένες, με αποτέλεσμα το γραφένιο να είναι ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του μονοστρωματικού γραφενίου οφείλεται στην εξαιρετική του ποιότητα, που μεταφράζεται σε χαμηλή πυκνότητα ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Όταν παρουσιάζονται ατέλειες στο υλικό, μπορεί να αποτελέσουν σημεία σκέδασης που εμποδίζουν τη μεταφορά του φορτίου περιορίζοντας την ελεύθερη ροή των ηλεκτρονίων. Λόγω των ανωτέρω, το γραφένιο αποτελεί ιδανικό υλικό για τις ηλεκτρονικές συσκευές του μέλλοντος, αν και λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος αντιμετωπίζονται δυσκολίες στη χρήση του σε λογικά κυκλώματα που απαιτούν συχνές εναλλαγές ανοιχτού/κλειστού συστήματος κατά τη λειτουργία τους [17, 30, 31].

2.2.3 Οπτικές Ιδιότητες

Το μονοστρωματικό γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν διαφανές υλικό, καθώς απορροφά μόνο το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός για ένα μεγάλο εύρος μηκών κύματος. Η οπτική εκπομπή στο γραφένιο μπορεί να περιγραφεί με τη

σταθερά λεπτής υφής. Έχει αποδειχθεί ότι η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου και για κάθε στρώμα η απορρόφηση δίνεται από τον τύπο $A = 1 - T = \pi\alpha = 2.3\%$, όπου T είναι η οπτική εκπομπή και $\alpha \approx 1/37$ είναι η σταθερά λεπτής υφής. Η μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων ηλεκτρικού ρεύματος ή η εφαρμογή ηλεκτροστατικής πύλης οδηγούν στη μετατόπιση της στάθμης Fermi, που έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της οπτικής απορρόφησης-εκπομπής του γραφενίου. Επομένως είναι δυνατός ο έλεγχος των οπτικών ιδιοτήτων του γραφενίου, ανεξαρτήτως των στρωμάτων που το αποτελούν και σε συνδυασμό με τις εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητές του έχει αναπτυχθεί έντονο ενδιαφέρον για χρήση του γραφενίου σε καινοτόμες φωτοοπτικές συσκευές [17, 31, 33, 34].

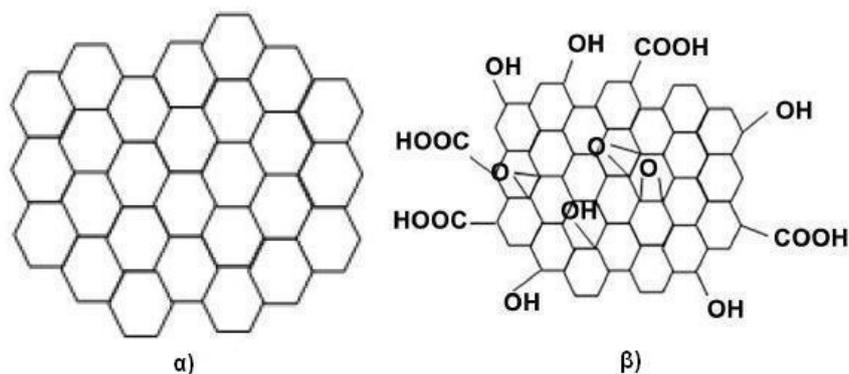
2.2.4 Θερμικές Ιδιότητες

Στις ηλεκτρονικές συσκευές η σωστή διαχείριση της θερμότητας αποτελεί βασικό παράγοντα για αξιοπιστία και καλύτερη επίδοση του ηλεκτρονικού εξαρτήματος. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της συσκευής παράγεται μεγάλη ποσότητα θερμότητας η οποία πρέπει να κατανεμηθεί και να απορριφθεί. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, όπως ο γραφίτης, το διαμάντι και οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα, εξαιτίας των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών και της μεταφοράς φονονίων. Την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα, πριν μελετηθεί το γραφένιο, την παρουσίαζαν οι νανοσωλήνες άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου με τιμή 3000 W/mK για τους MWCNT και 3500 W/mK για τους SWCNT. Ωστόσο, η θερμική αγωγιμότητα για το καθαρό, χωρίς ατέλειες μονοστρωματικό γραφένιο σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να φτάσει τις 5000 W/mK. Η θερμική αγωγιμότητα επηρεάζεται από των αριθμών ατελειών και τις πιθανές προσμίξεις στο πλέγμα του γραφενίου [1, 17, 35].

2.3 Οξειδίο Γραφενίου (GO)

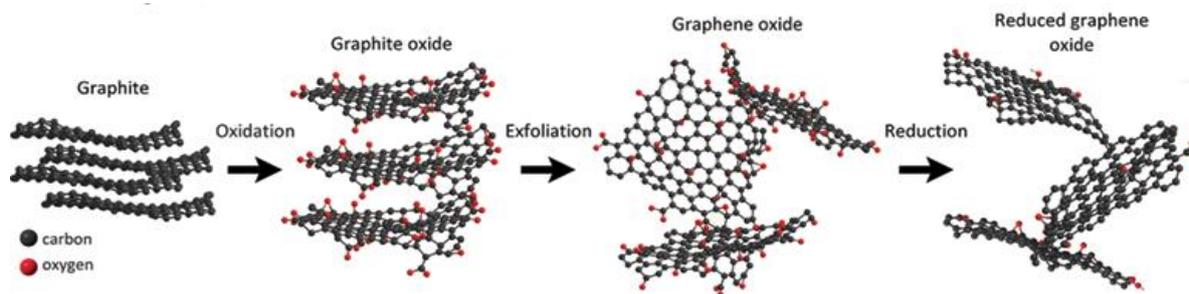
Με την οξείδωση του γραφίτη, διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο (εποξυ-ομάδες, υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες κ.α) συνδέονται με τα άτομα του άνθρακα στο εξαγωνικό πλέγμα, παρεμβάλλονται και αυξάνουν την απόσταση μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων καθιστώντας τα επίπεδα αυτά υδροφιλικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους, αν γίνει διασπορά του οξειδωμένου γραφίτη σε υδατικά

διαλύματα υπό ήπια επιβολή υπερήχων ή υπό ανάδευση. Με την ολοκλήρωση της απολέπισης, το οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide) μετατρέπεται σε μονοστρωματικά (ή μερικών στρωμάτων) φύλλα οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide, GO) (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: α) Η δομή του γραφενίου β) Η δομή του οξειδίου του γραφενίου.

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η αναγωγή του GO, δηλαδή η απομάκρυνση των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, αποτελεί μια από τις πολυάριθμες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση γραφενίου (Σχήμα 2.9). Τα προϊόντα αυτής της μεθόδου είναι δύσκολο να τυποποιηθούν και παρουσιάζουν αποκλίσεις μεταξύ τους σε σχέση με άλλες μεθόδους παραγωγής. Αυτό συμβαίνει λόγω τυχόν παραμενουσών χαρακτηριστικών ομάδων ή ελαττωμάτων που προϋπήρχαν, που κάθε φορά μπορεί να διαφοροποιήσουν τη δομή και τις ιδιότητες των γραφενικών φύλλων [37].



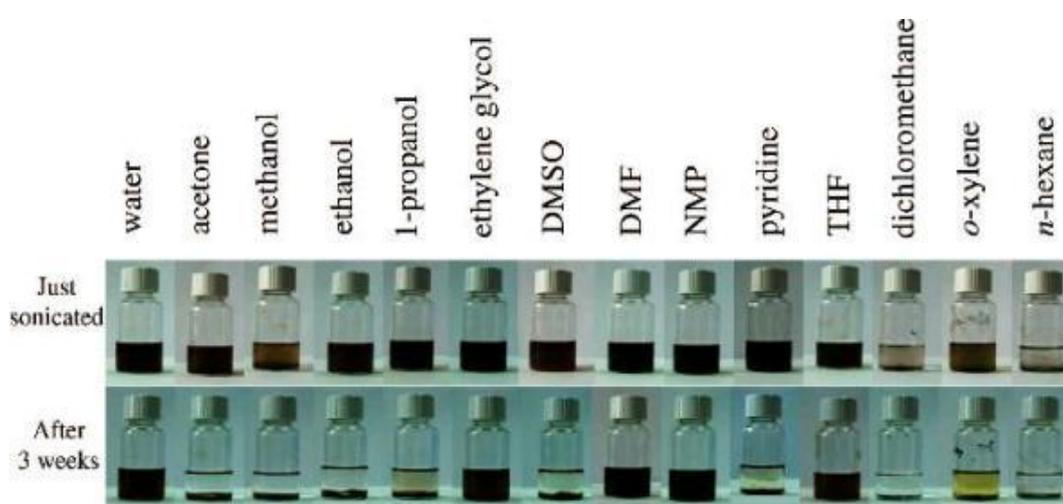
Σχήμα 2.9: Αναγωγή οξειδίου του γραφίτη.

2.3.1 Δομή και Ιδιότητες Οξειδίου του Γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει στρωματική δομή όμοια με εκείνη του γραφενίου με βασική διαφορά την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου που συνδέονται με τα άτομα άνθρακα των γραφιτικών επιπέδων. Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα να διαταράσσεται το sp^2 υβριδικό δίκτυο και ως εκ τούτου να υποβαθμίζονται οι ιδιότητες του υλικού, σε σύγκριση με το καθαρό γραφένιο. Με την μέθοδο της αναγωγής δύναται να γίνει επαναφορά των ιδιοτήτων του GO.

Το οξειδίο του γραφενίου διατηρεί την μεγάλη ειδική επιφάνεια και σε μεγάλο βαθμό τις καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που έχει το γραφένιο. Λόγω των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου το GO παρουσιάζει υδροφιλική συμπεριφορά και μπορεί να σχηματίσει κolloειδή διαλύματα με μη πολικούς διαλύτες όπως το νερό αλλά και με αρκετούς οργανικούς πολικούς διαλύτες (DMF, NMP) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.6 [36].



Εικόνα 2.6: Διασπορά GO σε διάφορους διαλύτες αμέσως μετά την επιβολή υπερήχων και 3 εβδομάδες αργότερα [36].

Όπως έχει αναφερθεί, οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και η υψηλή επίπεδη αγωγιμότητα του γραφενίου οφείλονται στο αδιατάρακτο δίκτυο του γραφενικού πλέγματος και εξαρτώνται από την πυκνότητα των ατελειών που υπάρχουν σε αυτό. Οι ατέλειες γενικά αποτελούν σημεία σκέδασης και εμποδίζουν τη μεταφορά του φορτίου περιορίζοντας την ελεύθερη ροή των ηλεκτρονίων. Επομένως στο GO, λόγω της οξείδωσης και της προσθήκης των χαρακτηριστικών ομάδων, διαταράσσεται η δομή και περιορίζονται τα π ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση αλλά και η κινητικότητα των φορέων του ηλεκτρικού φορτίου.

Διάφορες μελέτες έχουν οδηγήσει σε ικανοποιητικές προτάσεις με σκοπό την βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του GO. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που λεπτά υμένα από στρώματα GO στοιβαχθούν σε εύκαμπτα υποστρώματα,

παρουσιάζουν εξαιρετική αγωγιμότητα, με τιμές ηλεκτρικής αντίστασης που κυμαίνονταν από 276-2024 Ω/sq σε ποσοστό διαφάνειας 23-77%. Το GO είχε παραχθεί μέσω Ηλεκτροφορητικής Εναπόθεσης (Electrophoretic Deposition, EPD) με αποτέλεσμα να έχει χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου στο πλέγμα του, επομένως και υψηλότερη αγωγιμότητα. Τα εν λόγω υμένια από GO παρουσίασαν και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, καθώς για πάχος 100-200 nm το μέτρο Ελαστικότητας Young κυμαινόταν από 324 έως 529 GPa. Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία μπορούν να παραχθούν καλής ποιότητας και χαμηλού κόστους Διαφανείς Αγώγιμες Μεμβράνες (Transparent Conducting Films, TCF) [38].

Σε μετρήσεις που έγιναν με τη μέθοδο της Νανοεντύπωσης (Nanoindentation) σε ελεύθερα υμένια GO πάχους 50-60 nm, το μέτρο Ελαστικότητας Young έλαβε τιμές από 695 ± 53 GPa έως 697 ± 15 GPa και η αντοχή σε εφελκυσμό ήταν 3 ~ 33 GPa [39].

Οι οξειδωτικοί μηχανισμοί που οδηγούν στον σχηματισμό του GO, αλλά και η ακριβής χημική δομή του αποτελούν αντικείμενο μελέτης τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα να έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες και να έχουν προταθεί πολυάριθμα μοντέλα για να περιγράψουν τη δομή του GO. Πολλοί λόγοι συμβάλλουν σε αυτό, βασικό ρόλο όμως παίζει η πολυπλοκότητα του υλικού, αφού δείγματα που προέρχονται από την ίδια παρτίδα μπορεί να παρουσιάζουν διαφορές στη δομή, λόγω της μη ύπαρξης στοιχειομετρικής ατομικής σύστασης και του άμορφου χαρακτήρα του GO. Επίσης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η έλλειψη αναλυτικών τεχνικών για τον ακριβή χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών. Παρά τα εμπόδια, η έρευνα των τελευταίων ετών έχει βοηθήσει στο να γίνουν σημαντικά βήματα προς την κατανόηση της δομής του GO.

Στις πρώιμες μελέτες τα προτεινόμενα δομικά μοντέλα αποτελούνται από πλέγματα που σχηματίζονται από επαναλαμβανόμενες διακριτές μονάδες. Το μοντέλο των Hofmann και Holst απαρτίζεται από εποξυ-ομάδες διεσπαρμένες στα βασικά επίπεδα του γραφίτη, με μοριακό τύπο C_2O . Μια παραλλαγή του ανωτέρω μοντέλου προτάθηκε από τον Ruess το 1946, που τροποποίησε το σύστημα των βασικών επιπέδων από sp^2 υβριδισμό σε sp^3 και πρόσθεσε υδροξυλομάδες στη δομή των Hofmann και Holst, βασιζόμενος στην υψηλή περιεκτικότητα υδρογόνου που υπάρχει στο GO. Οι Scholz και Boehm πρότειναν ένα δομικό μοντέλο χωρίς αιθερικές και εποξυ-ομάδες το 1969. Ένα επίσης σημαντικό μοντέλο προτάθηκε

από τους Nakajima και Matsuo, χρησιμοποιώντας ως βάση ένα πλέγμα συγγενές με αυτό των πολυ-δικαρβονικών φθοριδίων (C_2F)_n.

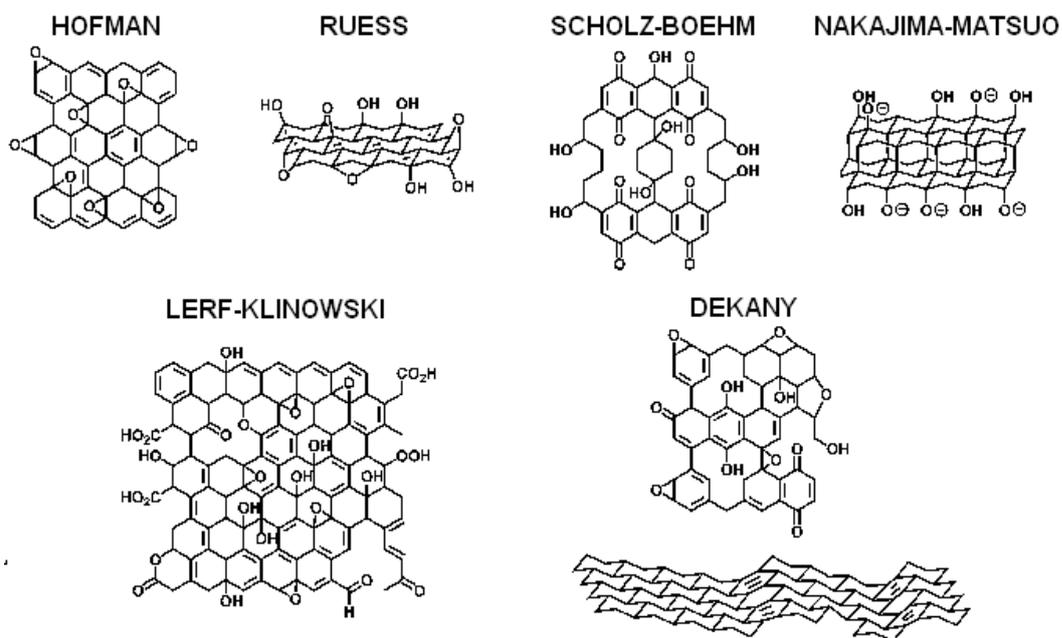
Τα πιο πρόσφατα μοντέλα που έχουν προταθεί για το GO απορρίπτουν τη θεωρία του κρυσταλλικού πλέγματος και προσανατολίζονται σε μια μη στοιχειομετρική, άμορφη εναλλακτική λύση. Το πιο γνωστό μοντέλο είναι αυτό των Lerf και Klinowski, οι οποίοι έχουν κάνει πληθώρα δημοσιεύσεων που αφορούν στη δομή και την απορροφητική συμπεριφορά του GO, δημοσιεύσεις που μνημονεύονται κατά κόρον στη σύγχρονη βιβλιογραφία. Στις αρχικές μελέτες που διεξήγαγαν, ο Lerf και οι συνεργάτες του, χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) στερεάς κατάστασης για τον χαρακτηρισμό των υλικών και αφού παρασκεύασαν μια σειρά από παράγωγα του GO, κατάφεραν να απομονώσουν ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά τους.

Πραγματοποιώντας πειράματα με τη μέθοδο σταυροπόλωσης υπό συνθήκες MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning, (CP/MAS) και στηριζόμενοι στην παραδοχή του μοντέλου Merroux, ότι όλοι οι άνθρακες στο GO είναι τεταρτοταγείς, κατάφεραν να αποδείξουν την ύπαρξη τριτοταγών αλκοολών, επόξυ (1,2-αιθερο)-ομάδων, καρβοξυλίων και ενός μείγματος αλκενίων. Επιπλέον, διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εποξυ-ομάδων και των αλκοολών, γεγονός που συμβάλει στη δομή στοίβαξης του GO. Τα αποτελέσματα της έρευνας των Lerf και Klinowski κινούνται περίπου στο ίδιο μήκος κύματος με παλαιότερα μοντέλα, όσον αφορά στην ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων, δεν κατάφεραν όμως να απαντήσουν στο βασικό ερώτημα του τρόπου κατανομής των ομάδων αυτών στη δομή του GO.

Έχουν προταθεί κατά καιρούς αρκετές τροποποιήσεις στο μοντέλο των Lerf και Klinowski, με την πιο αξιόλογη να θεωρείται αυτή του Dekany και των συνεργατών του, που συνδύασαν και αναβάθμισαν τα μοντέλα Ruess και Scholz-Boehm. Ουσιαστικά πρότειναν ένα μοντέλο αποτελούμενο από δύο διαφορετικές περιοχές, μία από trans-συνδεδεμένα κυκλοεξυλοειδή, κατανεμημένα σε τριτογενείς αλκοόλες και 1,3 αιθέρες και μια άλλη από ένα συζευγμένο δίκτυο κετονών και κινουιδών δομών. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό δεν υπάρχουν καρβοξύλια στη δομή του GO. Σε περίπτωση περαιτέρω οξειδωσης

καταστρέφονται τόσο τα αλκένια των κινόνων όσο και τυχόν αρωματικές δομές που είχαν αντέξει τις οξειδωτικές συνθήκες της διαδικασίας σύνθεσης.

Στο Σχήμα 2.10 παρατίθενται όλα τα βασικά προτεινόμενα μοντέλα για τη δομή του GO. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι τυχόν διαφοροποιήσεις στον βαθμό οξείδωσης, που μπορεί να οφείλονται στις διαφορετικές πρώτες ύλες ή σε μεταβολές της διαδικασίας οξείδωσης που ακολουθείται, μπορούν να επηρεάσουν την τελική δομή και τις ιδιότητες του GO, επομένως ο όρος «οξειδίο του γραφενίου» καθίσταται ρευστός και δύναται να παρερμηνευθεί [37].



Σχήμα 2.10: Βασικά προτεινόμενα μοντέλα για τη δομή του GO.[37]

2.3.2 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου

Η οξείδωση του γραφίτη είναι μια διαδικασία γνωστή από τα μέσα του 19ου αιώνα, παρόλο που το γραφένιο έχει κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας την τελευταία δεκαετία. Πρώτος που πραγματοποίησε τέτοιες διεργασίες ήταν ο Βρετανός χημικός B.C Brodie [40] το 1859, ενώ ερευνούσε τη δομή του και τη χημική δραστικότητα του γραφίτη. Στα πειράματα που διεξήγαγε προσέθεσε χλωρικό κάλιο (potassium chlorate, $KClO_3$) σε πολφώδες διάλυμα γραφίτη μέσα σε ατμίζον νιτρικό οξύ (nitric acid, HNO_3) και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το τελικό προϊόν αποτελούνταν από άνθρακα, υδρογόνο και

οξυγόνο και ότι είχε αυξηθεί η συνολική μάζα του γραφίτη. Σε περίπτωση επανάληψης της διαδικασίας οξειδωσης παρατήρησε αύξηση της ποσότητας οξυγόνου μέχρι μια οριακή τιμή, μετά από τέσσερις αντιδράσεις.

Ο Brodie με βάση τη σύσταση του τελικού προϊόντος, κατέληξε στη μοριακή φόρμουλα $C_{2,19}H_{0,80}O_{1,00}$ για την αναλογία των C:H:O και με τη θέρμανση του υλικού στους $220^{\circ}C$, αυτή μετατρεπόταν σε $C_{5,51}H_{0,48}O_{1,00}$, λόγω της απώλειας καρβονικού οξέος και «καρβοξυλικού οξειδίου», όπως υπέθεσε ο ίδιος. Περίπου 40 χρόνια μετά την ανακάλυψη του Brodie, ο L. Staudenmaier [41] με σκοπό να βελτιώσει τη μέθοδο, χρησιμοποίησε πυκνό θειικό οξύ (Sulfuric Acid, H_2SO_4) για να αυξήσει την οξύτητα του διαλύματος γραφίτη. Επίσης προσέθεσε το χλωρικό κάλιο ($KClO_3$) σταδιακά στο μείγμα και έτσι κατάφερε με μία αντίδραση να επιτύχει αναλογία C :O ~ 2 : 1.

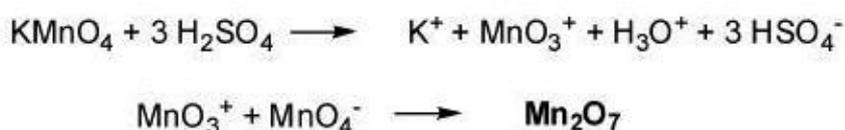
Σχεδόν 60 χρόνια μετά τον Staudenmaier, οι Hummers και Offeman [42] πρότειναν μια εναλλακτική μέθοδο οξειδωσης χρησιμοποιώντας ένα μείγμα υπερμαγγανικού καλίου (Potassium permanganate, $KMnO_4$) και πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4), επιτυγχάνοντας παρόμοιο βαθμό οξειδωσης. Οι τρεις ανωτέρω μέθοδοι οξειδωσης αποτελούν τις κύριες κατευθύνσεις για τη σύνθεση οξειδίου του γραφενίου, παρόλο που κατά καιρούς έχουν προταθεί αρκετές παραλλαγές και τροποποιήσεις αυτών.

Πρέπει να επισημανθεί ότι τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν από τις ανωτέρω αντιδράσεις παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία που εξαρτάται από το εκάστοτε οξειδωτικό μέσο, την πηγή του γραφίτη αλλά και τις συνθήκες υπό τις οποίες γίνεται η αντίδραση. Οι άμεσοι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τις οξειδώσεις δεν είναι πλήρως κατανοητοί, επομένως απαιτείται να γίνει αναφορά στην δραστηριότητα των χρησιμοποιούμενων χημικών αντιδραστηρίων.

Στις μεθόδους των Brodie και Staudenmaier χρησιμοποιούνται νιτρικό οξύ (HNO_3) και χλωρικό κάλιο ($KClO_3$). Το νιτρικό οξύ είναι ένα κοινό οξειδωτικό μέσο το οποίο αντιδρά με αρωματικούς δακτυλίου άνθρακα με αποτέλεσμα τη δημιουργία οξυγονούχων ειδών όπως καρβοξύλια, λακτόνες και κετόνες με ταυτόχρονη απελευθέρωση NO_2 και/ή N_2O_4 . Ομοίως, το χλωρικό κάλιο είναι μία ισχυρά οξειδωτική ουσία που χρησιμοποιείται σε πυροκροτητές και εκρηκτικές

ύλες. Αυτά ήταν τα πλέον οξειδωτικά μέσα της εποχής εκείνης και παραμένουν αρκετά ψηλά στη σχετική λίστα.

Στη μέθοδο Hummers χρησιμοποιείται υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4) και θειικό οξύ (H_2SO_4). Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι γνωστό οξειδωτικό μέσο, στην πραγματικότητα όμως το είδος που αντιδρά είναι το επτοξειδίο του μαγγανίου, που προκύπτει από την αντίδραση του KMnO_4 με το H_2SO_4 . Είναι ένα σκούρο κόκκινο έλαιο που εκρήγνυται αν θερμανθεί πάνω από 55°C ή όταν έρθει σε επαφή με οργανικές ενώσεις και παράγεται σύμφωνα με την παρακάτω αλληλουχία:



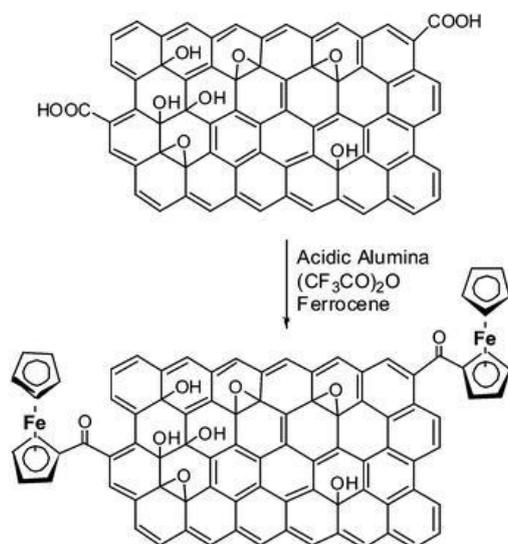
Η πιο κοινή πηγή άνθρακα για χημικές αντιδράσεις είναι οι νιφάδες γραφίτη, που αποτελούν φυσικό ορυκτό που υπόκειται σε καθαρισμό για την απομάκρυνση ετεροατομικών επιμολύνσεων. Ως εκ τούτου, διαθέτει πολυάριθμες εντοπισμένες ατέλειες στην π -δομή του που μπορούν να αξιοποιηθούν ως σημεία εκκίνησης για την οξείδωση [37].

2.3.3 Ενεργοποίηση Οξειδίου του Γραφενίου

Η ενεργοποίηση του GO ουσιαστικά είναι αντίστροφη διαδικασία από την αναγωγή, καθώς προστίθενται κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες που συνδέονται με ομοιοπολικό ή μη ομοιοπολικό δεσμό μέσω διάφορων χημικών αντιδράσεων. Το τελικό προϊόν ονομάζεται Χημικά Τροποποιημένο Γραφένιο (Chemically Modified Graphene, CMG) και οι χαρακτηριστικές ομάδες αυτού δύναται να αποκτήσουν επιπλέον λειτουργικότητα με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλειάδα εφαρμογών όπως αισθητήρες, υπερπυκνωτές, νανοφορείς μεταφοράς φαρμακευτικών ουσιών και νανοϋβριδικά υλικά. Η χημική τροποποίηση του GO μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, την ομοιοπολική και τη μη ομοιοπολική.

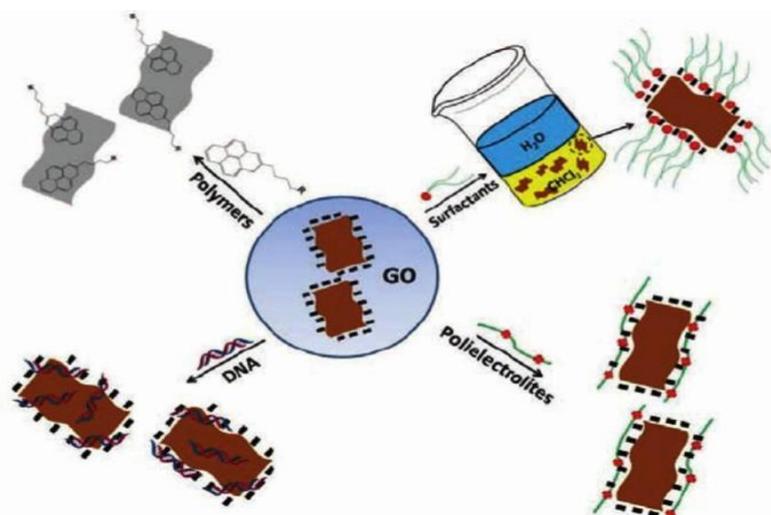
Στην ομοιοπολική ενεργοποίηση η επιφανειακή δραστηριότητα του GO μεταβάλλεται αξιοποιώντας τις χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου. Η μετατροπή της δομής μπορεί να πραγματοποιηθεί στο άκρο και/ή στην επιφάνεια ενός φύλλου GO. Η ενεργοποίηση της επιφάνειας γίνεται μέσω επανυβριδοποίησης

ενός ή περισσότερων sp^2 ατόμων άνθρακα του γραφενικού πλέγματος σε sp^3 υβριδισμό, με ταυτόχρονη απώλεια της ηλεκτρονικής σύζευξης [46].



Σχήμα 2.11: Παράδειγμα ομοιοπολικής τροποποίησης GO με φεροκένιο ($C_{10}H_{10}Fe$) μέσω μονοακυλίωσης σε επιφάνεια όξινης αλουμίνας [44].

Η μη ομοιοπολική ενεργοποίηση περιλαμβάνει υδροφοβικές, van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις και προϋποθέτει την απορρόφηση κατάλληλων μορίων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Αποτελεί πολύ διαδεδομένη τεχνική επιφανειακής τροποποίησης νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα και μπορεί να επιτευχθεί με πολυμερική περιτύλιξη, απορρόφηση επιφανειοδραστικών ουσιών ή μικρών αρωματικών μορίων και αλληλεπίδρασης με πορφυρίνες ή βιομόρια όπως το δεσοξυριβοζονουκλεϊνικό οξύ (Deoxyribonucleic acid, DNA) και διάφορα πεπτίδια (Σχήμα 2.12) [46].



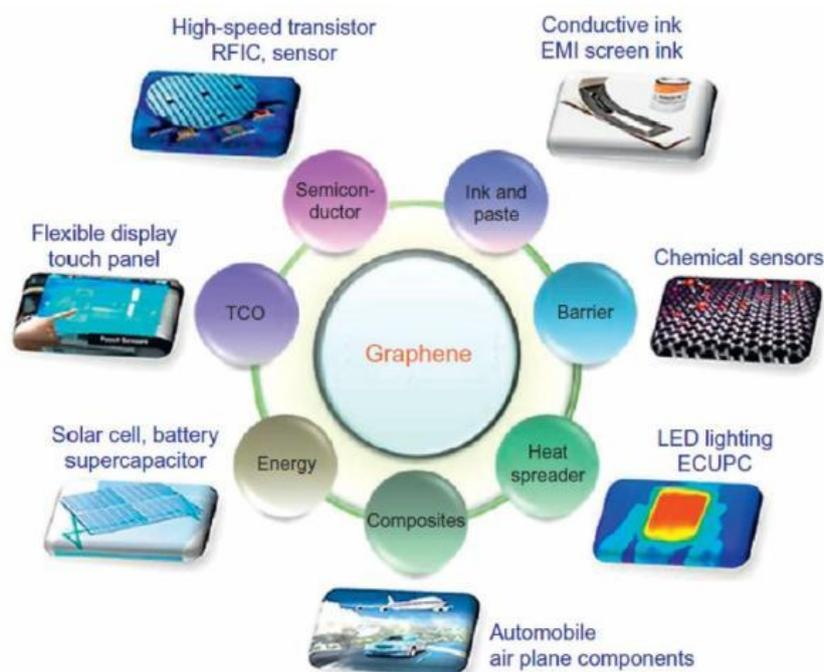
Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση των μεθόδων μη ομοιοπολικής ενεργοποίησης [45].

Η πρώτη δημοσίευση για ομοιοπολική ενεργοποίηση γραφικών νανοπεταλίων με τη χρήση της επιφανειοδραστικής ουσίας πολύ (νάτριο 4-στυρενοσουλφονικό) [Poly (sodium 4-styrene-sulfonate, PSS)] έγινε από την ερευνητική ομάδα του Stankovich [43].

2.4 Εφαρμογές Γραφενίου και Οξειδίου του Γραφενίου

Οι εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου και των παραγώγων του, που αναλύθηκαν παραπάνω, τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε πολυάριθμες εφαρμογές όπως σε ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρικές συσκευές, σε χημικούς αισθητήρες, σε συσσωρευτές, υπερπυκνωτές και ηλιακά κελιά, σε καταλύτες και συστήματα φιλτραρίσματος, καθώς και ως ενίσχυση σε νανοσύνθετα υλικά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.7.

Συγκεκριμένα, όσον αφορά στις ηλεκτρονικές εφαρμογές, οι κυριότεροι τομείς στους οποίους μπορούν να αξιοποιηθούν το γραφένιο και τα παράγωγά του είναι στα Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (FET), σε οπτοηλεκτρικές συσκευές, ως Διαφανείς Αγώγιμες Μεμβράνες (TCF), στις οθόνες αφής, σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές συσκευές, στα ηλιακά κελιά και σε ανιχνευτές [1].



Εικόνα 2.7: Κυριότεροι τομείς εφαρμογών του γραφενίου.

Όπως προαναφέρθηκε, το γραφένιο παρουσιάζει ένα αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, στο οποίο οι φορείς του φορτίου εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών και μπορούν να ελεγχθούν εύκολα. Αυτή η ιδιότητα είναι που αξιοποιείται σε ηλεκτρονικές συσκευές όπως στα Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (FET), σε ανιχνευτές και βιοαισθητήρες. Προκειμένου να γίνει εκμετάλλευση των εξαιρετικών ιδιοτήτων του γραφενίου στις ηλεκτρονικές συσκευές εμπορίου, στις οποίες κυριαρχεί το πυρίτιο, απαιτείται η δημιουργία ενεργειακού χάσματος στο γραφένιο, ώστε να συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός και όχι ως μέταλλο. Η εν λόγω διαδικασία αποτελεί σημαντική πρόκληση και έχει δημιουργήσει έναν καινούργιο τομέα ερευνών [48, 49].

Οι διαφανείς αγώγιμες μεμβράνες (TCF) και οι εύκαμπτες ηλεκτρονικές συσκευές αποτελούν έναν ανερχόμενο τομέα ηλεκτρονικών με βάση το γραφένιο και σε αυτές χρησιμοποιούνται υλικά που προκύπτουν από αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Οι διαφανείς αγώγιμες μεμβράνες χρησιμοποιούνται σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές όπως οθόνες, διόδους εκπομπής φωτός (Light emitting diode, LED) και ηλιακά κελιά. Το υλικό που κυριαρχεί σε αντίστοιχες εφαρμογές επί του παρόντος είναι το οξείδιο ινδίου κασσιτέρου (indium-tin oxide, ITO) όμως οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο παρουσιάζουν εξαιρετικές προοπτικές και αποτελούν πιθανές εναλλακτικές επιλογές [1].

Ως εναλλακτικά των μεταλλικών οξειδίων στα ηλιακά κελιά έχουν προταθεί τα Διαφανή Αγώγιμα Ηλεκτρόδια (Transparent conductive electrode, TCE) με βάση το γραφένιο, που μπορούν να κατασκευαστούν με υμένια γραφενίου από αποφλοιωμένο οξείδιο του γραφενίου, που έχει υποστεί θερμική αναγωγή. Αυτά τα υμένια παρουσίαζαν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα 550 Scm^{-1} και ποσοστό διαφάνειας πάνω από 70% [50].

Ο συνδυασμός εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων του γραφενίου είχε ως αποτέλεσμα να γίνει εκτεταμένη έρευνα για την κατασκευή νανოსύνθετων υλικών με ενίσχυση το γραφένιο και τα παράγωγά του. Στα σύνθετα υλικά, η αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που παραδοσιακά έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό ενίσχυσης είναι οι νανοσωλήνες (CNTs). Τις τελευταίες δεκαετίες η έρευνα έχει στραφεί στην κατασκευή νανοςύνθετων υλικών με ενίσχυση το γραφένιο και τα παράγωγά του. Οι βασικές ιδιότητες που

αξιοποιούνται είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα καθώς και οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου [51, 54].

Το GO με το ευρύ φάσμα των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου στη δομή του, αποτελεί εξαιρετική επιλογή ως υλικό ενίσχυσης στην κατασκευή νανοσύνθετων υλικών, εφόσον υποστεί χημική τροποποίηση που συμβάλλει στην καλή πρόσφυση της ενίσχυσης με την πολυμερική μήτρα [37].

Ο μοναδικός συνδυασμός υψηλής ευκαμψίας και αντοχής με υψηλή σκληρότητα και χαμηλή πυκνότητα αποτελούν πρόσφορο έδαφος για την ανάπτυξη σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής και χαμηλού βάρους με μήτρες πολυμερών. Όπως και με τους νανοσωλήνες, στο γραφένιο αποτελεί πρόκληση η ομοιόμορφη κατανομή του στην πολυμερική μήτρα καθώς και η καλή πρόσφυση της ενίσχυσης με την μήτρα, προκειμένου οι εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζει το γραφένιο σε μικροσκοπικό επίπεδο να διατηρηθούν και στο μακροσκοπικό επίπεδο του σύνθετου υλικού. [54]

Οι μέθοδοι για την κατασκευή γραφενικών ενισχύσεων που περιλαμβάνουν χημικά τροποποιημένες πρόδρομες ενώσεις, όπως οξειδίο του γραφίτη που έχει υποστεί χημική ή θερμική αναγωγή, θεωρούνται καλύτερες για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Επομένως, ως ενίσχυση χρησιμοποιούνται κυρίως το οξειδίο του γραφίτη και το χημικά ή θερμικά αναγμένο οξειδίο του γραφενίου, παρότι παρουσιάζουν κατώτερες ιδιότητες από το καθαρό γραφένιο. Νανοσύνθετα υλικά με γραφένιο και τα παράγωγά του έχουν συντεθεί τα τελευταία χρόνια με διάφορες πολυμερικές μήτρες όπως πολυστυρένιο (PS) [51], πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) [52], τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) [53] και πολυουρεθάνη (PU) [55], χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο υλικό ενίσχυσης [1].

Οι μέθοδοι παρασκευής και οι ιδιότητες όπως το κατώφλι αγωγιμότητας, το μέτρο Ελαστικότητας Young, η αντοχή σε εφελκυσμό και η μέγιστη παραμόρφωση, αποτελούν αντικείμενα πολυάριθμων μελετών [54]. Ηλεκτρικά αγωγίμα νανοσύνθετα υλικά γραφενίου-πολυμερών παρασκευάστηκαν από πολυστυρένιο και φύλλα αποφλοιωμένου οξειδίου του γραφενίου που έχουν υποστεί επεξεργασία με φαινυλ-ισοκυάνιο και στη συνέχεια χημική αναγωγή. Το νανοσύνθετο υλικό παρουσιάζει κατώφλι αγωγιμότητας περίπου 0,1 vol% για

ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, τη χαμηλότερη τιμή που έχει παρατηρηθεί για σύνθετα υλικά με άνθρακα, με εξαίρεση τα σύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα [51].

Τα σύνθετα υλικά με πολυουρεθάνη παρασκευάζονται με τεχνικές υγρής χύτευσης χρησιμοποιώντας διαφορετική ποσοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα (0-5 wt%) αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) ως ενίσχυση. Οι μετρήσεις που έγιναν με τη μέθοδο της νανοεντύπωσης σε αυτά τα σύνθετα υλικά έδειξαν σημαντική βελτίωση των νανομηχανικών ιδιοτήτων της πολυουρεθάνης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μέγιστη αντοχή 140 MPa για δείγμα με περιεκτικότητα rGO, αντί για 58,5 MPa που είναι για την καθαρή πολυουρεθάνη (συνολική βελτίωση 139%). Το μέτρο ελαστικότητας για το ίδιο δείγμα ήταν 881,7 MPa ενώ αντίστοιχα ήταν 385,7 MPa για την καθαρή πολυουρεθάνη (συνολική βελτίωση 129%) [55].

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι τώρα καταδεικνύουν ότι τα σύνθετα υλικά γραφενίου-πολυμερών είναι πολλά υποσχόμενα και με πολλές εφαρμογές υλικά με σημαντικά βελτιωμένα αντοχή σε εφελκυσμο, μέτρο ελαστικότητας, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παρά τις προκλήσεις και τα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν, το γραφένιο προσφέρει μια εξαιρετική εναλλακτική για την παραγωγή χαμηλού βάρους και κόστους, αλλά υψηλής απόδοσης, σύνθετα υλικά για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στο μέλλον [1].

Όπως προαναφέρθηκε, εκτεταμένα είναι η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του σε ανιχνευτές και βιοαισθητήρες. Οι χημικοί αισθητήρες που έχουν συντεθεί αφορούν στην ανίχνευση μεμονωμένων μορίων αερίων (NO_2 , NH_3) ή ατόμων. Διαμορφώνοντας κατάλληλα πετάλια από GO, μπορεί να κατασκευαστεί ανιχνευτής με δυνατότητα εντοπισμού παραγόντων χημικού πολέμου (Chemical weapon agent, CWA) και εκρηκτικών υλών [56].

Αρκετά είναι τα παραδείγματα κατασκευής αισθητήρων σε βιο-διατάξεις για τον εντοπισμό βακτηρίων και την ανίχνευση απορρόφησης πρωτεϊνών ή τον έγκαιρο εντοπισμό και τη διάγνωση ιών και ασθενειών. Ένα πρόσφατο παράδειγμα είναι η δημιουργία ενός καινοτόμου βιο-αισθητήρα από γραφένιο σε υπόστρωμα πυριτίου, για την ανίχνευση σε πρώιμο στάδιο τυχόν μόλυνσης από

τον ιό Ζίκα, που ανήκει στο γένος των φλαβοϊών (Flavivirus) που σχετίζεται και με τον ιό του δυτικού Νείλου [57].

Το γραφένιο είναι εξαιρετική εναλλακτική λύση ως υλικό κατασκευής ηλεκτροδίων για συσσωρευτές και πυκνωτές, καθώς έχει υψηλό θεωρητικό λόγο επιφάνειας προς μάζα (περίπου $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) και οι φορείς του φορτίου στη δισδιάστατη επιφάνειά του εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις για ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου (RLB) αλλά και για ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (EDLC) [58].

Κεφάλαιο 3: Νανούβριδικά υλικά Χαλκογενών - Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

3.1 Εισαγωγή στα Νανούβριδικά Υλικά

Ένα υλικό που αποτελείται από δύο ή περισσότερα υλικά (ή φάσεις) με διακριτά όρια θεωρείται σύνθετο υλικό. Πιο συγκεκριμένα, για να θεωρηθεί ως σύνθετο πρέπει τα επιμέρους υλικά/φάσεις να έχουν διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, ενώ και το ίδιο σύνθετο υλικό πρέπει να παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες από τα επιμέρους υλικά που το αποτελούν.

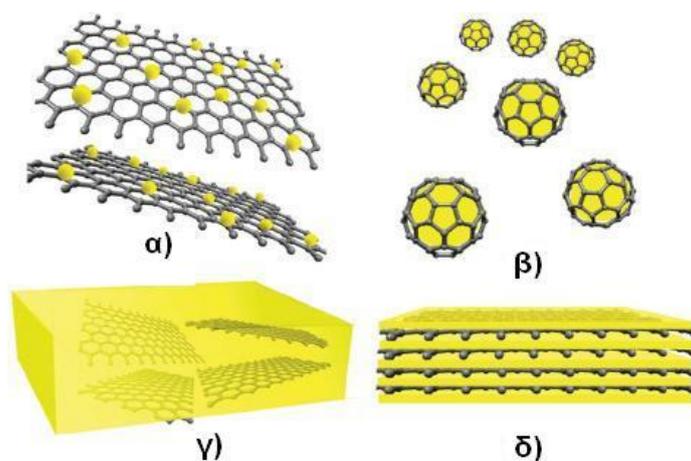
Το συστατικό που είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα και συνήθως είναι χαμηλής πυκνότητας ονομάζεται «μήτρα». Το δεύτερο (ή περισσότερα) συστατικό ονομάζεται «υλικό ενίσχυσης» και έχει βελτιωμένες ιδιότητες. Οι επιθυμητές ιδιότητες του σύνθετου υλικού δύναται να βελτιστοποιηθούν όταν η ενίσχυση αποτελείται από νανοσωματίδια (NPs), δηλαδή έχουν τουλάχιστον μία διάσταση της τάξεως του νανομέτρου (nm) οπότε, έχουμε τη δημιουργία ενός νανούβριδικού ή νανοσύνθετου υλικού. Αυτό συμβαίνει επειδή σε επίπεδο νανοκλίμακας τα υλικά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με τη μακροκλίμακα, λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας προς όγκο καθώς και κβαντικών φαινομένων [59].

Όπως έχει αναφερθεί, ο συνδυασμός εξαιρετικών μηχανικών, ηλεκτρικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων του γραφενίου είχε ως αποτέλεσμα να γίνει εκτεταμένη έρευνα για την κατασκευή νανοσύνθετων υλικών με ενίσχυση το γραφένιο και τα παράγωγά του. Πρόκληση αποτελεί η ομοιόμορφη κατανομή τους στην πολυμερική μήτρα καθώς και η καλή πρόσφυση της ενίσχυσης με την μήτρα, προκειμένου οι εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζουν σε μικροσκοπικό επίπεδο να διατηρηθούν και στο μακροσκοπικό επίπεδο του σύνθετου υλικού [54]. Το GO με το ευρύ φάσμα των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου στη δομή του, εφόσον υποστεί χημική τροποποίηση, συμβάλλει στην καλή πρόσφυση της ενίσχυσης με την πολυμερική μήτρα [37].

3.1.1 Νανούβριδικά Υλικά Γραφενίου/Ανόργανων Δομών

Τα τελευταία χρόνια, μετά την αναγνώριση των εξαιρετικών ιδιοτήτων των δισδιάστατων υλικών λόγω της ανακάλυψης του γραφενίου, η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στη δημιουργία νανούβριδικών (νανοσύνθετων) υλικών των

οποίων όλα τα επιμέρους συστατικά βρίσκονται στην νανοκλίμακα. Μια κατηγορία αυτών των υλικών είναι εκείνα που συνδυάζουν το γραφένιο και τα παράγωγά του με ανόργανες δομές που περιέχουν μέταλλα όπως Au, Ag, Pd, Pt, Ni, Cu, Ru και Rh, ή οξειδία όπως TiO_2 , ZnO, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO_2 , CuO_2 , SiO_2 ή χαλκογενίδια (αναλύονται παρακάτω) όπως το CdSe (Σχήμα 3.1). Τέτοια υλικά, που έχουν συντεθεί υπό τη μορφή νανοσωματιδίων μέσω μεθόδων που τους επιτρέπουν να έχουν συγκεκριμένο μέγεθος, σχήμα και ιδιότητες, μπορούν να εναποτεθούν σε φύλλα γραφενίου ή άλλων παραγώγων του. Αποτέλεσμα αυτού είναι να προσδίδουν στο τελικό προϊόν ιδιότητες που δύναται να αξιοποιηθούν σε ηλιακά κελιά, καταλύτες, αισθητήρες, συσκευές αποθήκευσης ενέργειας και σε οπτοηλεκτρικές εφαρμογές. Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/ανόργανων δομών οι οποίες όμως ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες, την *ex situ* υβριδοποίηση και την *in situ* κρυστάλλωση [61].



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση δομών νανοςύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο με: εναπόθεση NPs στο γραφενικό πλέγμα (α), εγκλεισμό ανόργανων δομών σε γραφενικές δομές (β), ενσωμάτωση G/GO σε μήτρα (γ) και πολυστρωματική κατανομή (δ) [62].

3.1.2 Ex Situ Υβριδοποίηση

Η *ex situ* υβριδοποίηση περιλαμβάνει την ανάμειξη νανοφύλλων γραφενίου ή παραγώγων του με νανοκρυστάλλους ανόργανων δομών που έχουν προσυντεθεί ή που είναι εμπορικά διαθέσιμα σε κατάλληλα διαλύματα. Με τη μέθοδο αυτή συνήθως πριν την ανάμειξη, πραγματοποιείται επιφανειακή τροποποίηση των γραφενικών φύλλων και/ή των νανοκρυστάλλων προκειμένου να γίνει η σύνδεση μεταξύ τους, μέσω δημιουργίας χημικών δεσμών ή μέσω

ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Αντί για την προσθήκη NPs στην επιφάνεια του GO/rGO, μπορούν τα νανοφύλλα αυτά να τυλιχθούν γύρω από νανοσωματίδια οξειδίων, για συγκεκριμένες εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου [61].

3.1.3 In Situ Κρυστάλλωση

Παρόλο που στην *ex situ* υβριδοποίηση είναι δυνατή η προεπιλογή νανοδομών με τις επιθυμητές λειτουργίες και διαστάσεις, έχει το μειονέκτημα ότι κάποιες φορές παρατηρείται χαμηλή πυκνότητα και μη ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας των γραφενικών φύλλων. Αντίθετα, στην *in situ* κρυστάλλωση μπορεί να επιτευχθεί ομοιόμορφη κάλυψη από νανοκρυστάλλους, ελέγχοντας τις θέσεις πυρηνοποίησης στην επιφάνεια των γραφενικών φύλλων μέσω επιφανειακής ενεργοποίησης. Οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στη δομή του GO, αξιοποιούνται ως θέσεις πυρηνοποίησης στην επιφάνειά του, προκειμένου να ελεγχθούν τα χαρακτηριστικά των ανόργανων δομών που θα αναπτυχθούν [61].

Από τις δύο προσεγγίσεις περισσότερο χρησιμοποιείται η *in situ* κρυστάλλωση λόγω και των πολυάριθμων χημικών και φυσικών τεχνικών σύνθεσης που μπορούν να εφαρμοσθούν για τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/ανόργανων δομών. Οι κυριότερες από αυτές τις τεχνικές είναι οι εξής:

3.1.3.1 Εναπόθεση Μέσω Διαλυμάτων

Η *in situ* εναπόθεση ανόργανων νανοσωματιδίων σε γραφένιο συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός διαλύματος που περιέχει GO/rGO ως πρόδρομες ουσίες του γραφενίου. Οι χαρακτηριστικές ομάδες και οι ατέλειες στην επιφάνεια των GO/rGO, βελτιώνουν τη διαλυτότητα των νανοφύλλων και λειτουργούν ως θέσεις πυρηνοποίησης για την ανάπτυξη των νανοκρυσταλλινών, επομένως δρουν ως σταθεροποιητές των NPs.

Η πιο κοινή μέθοδος εναπόθεσης μέσω διαλυμάτων είναι η χημική αναγωγή. Με αυτή τη μέθοδο πρόδρομες ουσίες μετάλλων και GO μπορούν να αναχθούν *in situ* για τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/ανόργανων μετάλλων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα αναγωγικά μέσα, όπως το βοροϋδρίδιο του νατρίου (Sodium borohydride) με χημικό τύπο NaBH_4 και η αιθυλενογλυκόλη (Ethylene glycol, EG), με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ [62].

Μια εξίσου δημοφιλής, γρήγορη και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική αποτελεί η ηλεκτροχημική εναπόθεση. Με αυτή τη μέθοδο έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια μετάλλων, κραμάτων αλλά και οξειδίων μετάλλων σε γραφενικές επιφάνειες. Οι σύγχρονες μορφές της τεχνικής πραγματοποιούνται σε δύο στάδια. Αρχικά γίνεται απόθεση των γραφενικών φύλλων πάνω στα ηλεκτρόδια και στη συνέχεια την εμβάπτιση των ηλεκτροδίων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα με άλατα των επιθυμητών προς εναπόθεση μετάλλων με ταυτόχρονη εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού. Παρόμοια με την ηλεκτροχημική εναπόθεση, είναι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση, που αξιοποιεί την οξειδοαναγωγική διαφορά δυναμικού μεταξύ του γραφενικού υποστρώματος και των μεταλλικών ιόντων χωρίς να απαιτείται η χρήση αναγωγικού μέσου. Επομένως τα αρνητικά φορτισμένα GO/rGO ανάγουν τα μεταλλικά κατιόντα σε νανοσωματίδια μετάλλων πάνω στα γραφενικά νανοφύλλα.

Μια ακόμη «πράσινη», δηλαδή φιλική στο περιβάλλον, τεχνική είναι η φωτοχημική αναγωγή, η οποία συντελείται σε διάλυμα με ομοιόμορφο αναγωγικό περιβάλλον, που δεν απαιτεί πρόσθετα αντιδραστήρια. Οι ημιαγωγοί με μεγάλα ενεργειακά χάσματα είναι ενεργοί φωτοκαταλυτικά σε ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis). Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του GO μέσω φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων, επομένως μπορούν να συντεθούν νανοϋβριδικά υλικά rGO/ημιαγωγών.

Για την *in situ* σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/ανόργανων μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί και μέσω έκθεσης του διαλύματος με τις πρόδρομες ουσίες και το GO σε μικροκυματική ακτινοβολία. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η γρήγορη και ομοιόμορφη θέρμανση του διαλύματος των αντιδραστηρίων. Με την εν λόγω μέθοδο έχουν παρασκευαστεί πληθώρα νανοϋλικών, από μέταλλα, κράματα αλλά και ημιαγωγούς, αποτελούμενα από νανοσωματίδια πολύ μικρού μεγέθους.

Η υποβοηθούμενη από μικροκύματα εναπόθεση επιτρέπει την ταυτόχρονη αναγωγή του GO και των μεταλλικών ιόντων, γεγονός που μειώνει ακόμη περισσότερο τον απαιτούμενο χρόνο για τον σχηματισμό του επιθυμητού νανოსύνθετου υλικού. Σε μία παραλλαγή της μεθόδου που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια, προστίθενται ιοντικά υγρά (Ionic Liquids, ILs) στο διάλυμα αντιδραστηρίων πριν την μικροκυματική ακτινοβολία. Η τεχνική αυτή είναι

γνωστή ως Σύνθεση Υποβοηθούμενη από Μικροκυματική Ακτινοβολία και Ιοντικά Υγρά (Microwave-Assisted Ionic Liquids Method, MAILs) και θα αναλυθεί παρακάτω λεπτομερώς.

Μια παρόμοια τεχνική με την παραπάνω, είναι η υποβοηθούμενη από υπερήχους εναπόθεση. Η γρήγορη θέρμανση του διαλύματος αντιδραστηρίων επιτυγχάνεται με την επιβολή υπερήχων, αν και ο μηχανισμός που αυτό πραγματοποιείται είναι διαφορετικός. Συγκεκριμένα, η επιβολή υπερήχων σε ένα υγρό οδηγεί στη δημιουργία του φαινομένου της σπηλαίωσης (cavitation), δηλαδή στη δημιουργία και τη βίαιη κατάρρευση φυσαλίδων, με την ταυτόχρονη ανάπτυξη θερμοκρασιών έως 5000°K για κλάσματα του δευτερολέπτου. Επομένως η χημική αντίδραση γίνεται κυρίως μέσα στις φυσαλίδες. Η επιβολή υπερήχων χρησιμοποιείται εκτεταμένα για την αποφλοίωση του γραφίτη σε γραφενικά φύλλα, όμως πλέον αξιοποιείται και ως μια καινούργια μέθοδος για την *in situ* σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/ανόργανων μετάλλων [62].

3.1.3.2 Μέσω Υδροθερμικής/Διαλυτοθερμικής Μεθόδου

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση της υδροθερμικής (με διαλύτη απιονισμένο νερό) ή της διαλυτοθερμικής (με πολικούς διαλύτες) μεθόδου είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για τη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/ανόργανων μετάλλων. Η σύνθεση γίνεται υπό υψηλή θερμοκρασία και πίεση ατμών, καθώς τα διαλύματα των αντιδραστηρίων βρίσκονται μέσα σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα. Το πλεονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι η δυνατότητα παρασκευής νανοσωματιδίων ή νανοκαλωδίων (nanowires, NWS) χωρίς να απαιτείται στη συνέχεια ανόπτηση.

Με τη χρήση των ανωτέρω μεθόδων έχουν συντεθεί νανοϋβριδικά υλικά γραφενίου με οξείδια μετάλλων, υδροξείδια και χαλκογενίδια, με το GO ως πρόδρομο του γραφενίου. Επίσης έχουν παρασκευαστεί νανοσύνθετα υλικά με rGO και ευγενή μέταλλα. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας και της μεγάλης χρονικής διάρκειας της διεργασίας, το GO ανάγεται μερικώς ή πλήρως, αλλά συνήθως προστίθενται και αναγωγικά μέσα στο διάλυμα αντιδραστηρίων για να εξασφαλιστεί η πλήρης αναγωγή [62].

3.1.3.3 Εναπόθεση Μέσω Αέριας Φάσης

Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical vapor deposition, PVD) είναι ο γενικός που χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα σύνολο φυσικών μεθόδων για να γίνει εναπόθεση στερεού υλικού μέσω συμπύκνωσης ενός επιθυμητού υλικού που βρίσκεται σε αέρια μορφή πάνω σε ένα επιλεγμένο υπόστρωμα. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να γίνει εναπόθεση NPs στην επιφάνεια του καθαρού γραφενίου, χωρίς προηγουμένως να απαιτείται επιφανειακή ενεργοποίηση που μπορεί να υποβαθμίσει τις ιδιότητές του.

Η Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) είναι μια χημική διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υψηλή καθαρότητας και ποιότητας στερεά υλικά πάνω σε ένα επιλεγμένο υπόστρωμα. Στη διεργασία αυτή, μία ή περισσότερες αέριες πρόδρομες ενώσεις διοχετεύονται πάνω στο υπόστρωμα με τα οποία αντιδρούν ή το αποσυνθέτουν για να σχηματιστεί πάνω το επιθυμητό υλικό. Συγκριτικά με τη μέθοδο PVD, η CVD έχει υψηλότερο ρυθμό εναπόθεσης, καλύτερο έλεγχο της σύνθεσης και απαιτεί φθηνότερο εξοπλισμό. Μια παραλλαγή της CVD μεθόδου είναι η Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (Atomic layer deposition, ALD) με την οποία μπορεί να ελεγχθεί με μεγάλη ακρίβεια το πάχος και η ομοιομορφία του στρώματος που εναποτίθεται. Η καινοτομία σε σχέση με τη μέθοδο CVD είναι ότι πραγματοποιείται κυκλική εναλλαγή στη διοχέτευση των αέριων αντιδραστηρίων με αποτέλεσμα μόλις επιτευχθεί η ανάπτυξη του ατομικού στρώματος η διεργασία να αυτοπεριορίζεται και να αδρανοποιείται [62].

3.2 Διχαλκογενίδια Μεταβατικών Μετάλλων (TMDs)

3.2.1 Χαλκογενή

Ο όρος «χαλκογενή (chalcogens)» αναφέρεται στα χημικά στοιχεία της 16ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα και συγκεκριμένα στο οξυγόνο (O), το θείο (S), το σελήνιο (Se), το τελλούριο (Te) και το πολώνιο (Po), αν και συνήθως χρησιμοποιείται για τα S, Se, Te καθώς τα O και Po παρουσιάζουν αρκετά διαφορετικές ιδιότητες. Ορισμένες ιδιότητες των χαλκογενών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Ο συγκεκριμένος όρος προτάθηκε από τον Werner Fischer το 1930, όταν συμμετείχε στην ερευνητική ομάδα του Wilhelm Biltz στο Πανεπιστήμιο του

Ανόβερο και αναγνωρίστηκε διεθνώς το 1938. Οι ενώσεις των χαλκογενών με μέταλλα ή ημιμέταλλα ονομάζονται «χαλκογενίδια (chalcogenides)» [60].

	S	Se	Te
Atomic mass	32.07	78.96	127.60
Atomic number	16	34	52
Electronic structure	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Melting point (°C)	119 (S _β)	220.5 (gray)	449.8
Boiling point (°C)	444.6	684.8	989.8
Density (g cm ⁻³)	2.06 (S _α)	4.82 (gray)	6.25
Atomic radius (10 ⁻¹⁰ m)	1.00	1.40	1.37
X ^(II) covalent radius (10 ⁻¹⁰ m)	1.03	1.16	1.37
Electronegativity (Allred–Rochow; Pauling)	2.44; 2.58	2.48; 2.55	2.01; 2.10
First ionization potential (eV)	10.38	9.75	9.01

Πίνακας 3.1: Φυσικές ιδιότητες ορισμένων χαλκογενών [60].

3.2.2 Σελήνιο

Το σελήνιο είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Se και ατομικό αριθμό 34. Είναι σπάνιο στοιχείο αφού είναι 66^ο σε αφθονία στον φλοιό της Γης. Το σελήνιο ανακαλύφθηκε το 1817 από τους J. J. Berzelius και J. G. Gahn στα υπολείμματα του θαλάμου καύσης ενός χημικού εργοστασίου στο Γκρίψχολμ της Σουηδίας. Οι δύο χημικοί παρατήρησαν ομοιότητες με το τελλούριο και θεώρησαν αρχικά ότι τα υπολείμματα ήταν ενώσεις του τελλούριου. Στη συνέχεια όταν συνειδητοποιήσαν ότι ήταν ένα νέο χημικό στοιχείο, το ονόμασαν σελήνιο, από την ελληνική λέξη «Σελήνη».

Το σελήνιο βρίσκεται ως πρόσμειξη σε ορυκτά θειούχων μετάλλων και στα προϊόντα ηφαιστειακών εγχύσεων. Παράγεται ως παραπροϊόν της επεξεργασίας αυτών των ορυκτών, περισσότερο συχνά κατά την παραγωγή του χαλκού. Το σελήνιο είναι ένα ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό και γενικά για τα έμβια όντα, καθώς παρουσιάζει εξαιρετικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, αλλά ταυτόχρονα είναι τοξικό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Έχει αρκετές εμπορικές εφαρμογές, με πιο σημαντική τη χρήση του στη ξηρογραφία (φωτοαντιγραφία). Επίσης, είναι από τους σημαντικότερους ημιαγωγούς και από τα πρώτα στοιχεία που παρατηρήθηκε ότι διαθέτουν φωτοηλεκτρική αγωγιμότητα. Τέλος, το σελήνιο χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στην υαλουργία, σε βαφές, στην φαρμακοβιομηχανία, σε ηλιακά κελιά και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές.

Τρεις είναι οι κύριες αλλοτροπικές μορφές του σεληνίου: το άμορφο (α -Se), το κρυσταλλικό τριγωνικό (t-Se, σχηματίζεται από ελικοειδείς αλυσίδες) και το μονοκλινές (m-Se, αποτελείται από δακτύλιους Se_8). Σε θερμοκρασία δωματίου πιο σταθερή μορφή είναι το κρυσταλλικό t-Se. Το m-Se παρουσιάζει τρεις υπομορφές (α , β , γ) που διαφέρουν στον τρόπο στοίβαξης των δακτυλίων Se_8 δακτύλιους και μετατρέπονται σε t-Se σε θερμοκρασία πάνω από 110°C . Οι μη κρυσταλλικές μορφές σεληνίου είναι το κόκκινο άμορφο σελήνιο, μια σκληρή και εύθραυστη υαλώδη φάση (σταθερή σε θερμοκρασία κάτω από 31°C) και το μαύρο υαλώδες σελήνιο, σταθερό από τους 31°C έως τους 230°C . Σε θερμοκρασίες από 70°C έως 120°C μετατρέπονται αυθόρμητα σε κρυσταλλικό σελήνιο [60].

3.2.3 Μαγγάνιο

Το στοιχείο μαγγάνιο είναι μεταλλικό χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Mn και ατομικό αριθμό 25. Αποτελεί το 12° σε αφθονία χημικό στοιχείο στον φλοιό της Γης. Το μαγγάνιο είναι το πρώτο στοιχείο της 7ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα και ανήκει στην 1η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1774, μέσω αναγωγής με άνθρακα του MnO_2 , από τον Σουηδό χημικό J. G. Gahn που αργότερα συμμετείχε στην ανακάλυψη του σεληνίου. Υπάρχει σε ελεύθερη μορφή στη φύση και σε πολλά ορυκτά μεταλλεύματα.

Ως μέταλλο χρησιμοποιείται συχνά σε κράματα, ειδικά στον ανοξειδωτο χάλυβα. Ο μαγγανίτης, ο ροδοχρωσίτης, ο πυρολουσίτης και ο κρυπτομέλας είναι τα κυριότερα ορυκτά του μαγγανίου. Το μαγγάνιο είναι ένα ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς συνδράμει στη φυσιολογική ανάπτυξη των οστών, εμπλέκεται στην καλή λειτουργία της αναπαραγωγής, του νευρικού και του ανοσοποιητικού συστήματος. Μπορεί όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις στο ανθρώπινο σώμα να είναι τοξικό. Στο μαγγάνιο έχουν παρατηρηθεί όλες οι οξειδωτικές καταστάσεις, οι πιο κοινοί όμως αριθμοί οξειδωσης είναι από +2 έως +7 [64].

Το μαγγάνιο είναι περισσότερο ηλεκτροθετικό από τα γειτονικά του στοιχεία στον Περιοδικό Πίνακα, επομένως η ηλεκτροχημική ανάπτυξη χαλκογενιδίων με Mn είναι περίπλοκη λόγω της οξειδωτικής φύσης του μετάλλου σε υδατικά διαλύματα, καθώς η δημιουργία MnO_2 παρεμποδίζει τη δημιουργία χαλκογενιδίων [60].

3.3 Νανοϋβριδικά Υλικά με Οξειδίο του Γραφενίου και Σεληνίδια του Μαγγανίου

Όπως αναφέρθηκε, τα τελευταία χρόνια, μετά την αναγνώριση των εξαιρετικών ιδιοτήτων των δισδιάστατων υλικών λόγω της ανακάλυψης του γραφενίου, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στα διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων (Transition Metal Dichalcogenide, TMD) με χημικό τύπο MX_2 , όπου M είναι το μέταλλο μετάβασης (Ti, Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Mn, Mo κ.α.) και X το χαλκογενές (συνήθως S, Se, Te). Τα TMDs αποτελούνται από εξαγωνικά στρώματα ατόμων μετάλλων μετάβασης που εγκλείονται ανάμεσα σε δύο στρώματα ατόμων χαλκογενούς (μορφή X-M-X). Η συγκράτηση των γειτονικών στρωμάτων γίνεται με ασθενείς δεσμούς Van der Waals. Τα ιόντα του μετάλλου μετάβασης έχουν αριθμό σύνταξης έξι, με διάταξη οκταέδρου ή χωροκεντρωμένου τριγωνικού πρίσματος [60].

Τα διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων μελετώνται εκτεταμένα καθώς μπορούν να σχηματίσουν δομές αντίστοιχες με εκείνες του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή υλικά 2D κυρίως φυλλώδη. Τα υλικά TMDs παρουσιάζουν εντυπωσιακές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες και συγκεκριμένα ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα που δεν υπάρχει στο γραφένιο. Επίσης, μπορούν να συνδυαστούν με το γραφένιο και να συνθέσουν νανοϋβριδικά υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες για ηλεκτρονικές εφαρμογές [63].

3.3.1 Δισεληνίδιο (MnSe_2) και Σεληνίδιο του Μαγγανίου (MnSe)

Τα διχαλκογενίδια του μαγγανίου, MnX_2 (X= S, Se, Te) υιοθετούν δομή πυρίτη (FeS_2), με πλεγματικές παραμέτρους μεγαλύτερες από τις δομές που σχηματίζονται από τα υπόλοιπα μέταλλα μετάβασης. Πρόκειται για υλικά παραμαγνητικά που έχουν πέντε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Επειδή παρουσιάζουν ισχυρό συσχετισμό ηλεκτρονίων, δε σχηματίζουν ενεργειακές ζώνες και γίνονται αντισιδηρομαγνητικά. Η θερμοκρασία Νεέλ (Néel temperature), T_N , δηλαδή η θερμοκρασία πάνω από την οποία ένα αντισιδηρομαγνητικό υλικό γίνεται παραμαγνητικό είναι 47°K για το MnSe_2 .

Τα μονοχαλκογενίδια του μαγγανίου MnX (X= S, Se, Te) κρυσταλλώνονται σε δομή ορυκτού άλατος (NaCl), όπως τα MnS και MnSe ή σε δομή νικελίνη

(NiAs), όπως το MnTe. Το MnSe είναι αντισιδηρομαγνητικό με θερμοκρασία Νεέλ $T_N=100^\circ\text{C}$ [60].

Τα χαλκογενίδια και διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων παρουσιάζουν αγωγιμότητα που κυμαίνεται από ημιαγωγού μέχρι μέταλλου και επιδεικνύουν ευρύ φάσμα μαγνητικών ιδιοτήτων. Η σύνθεση χαλκογενιδίων του μαγγανίου (MnSe και MnSe_2) έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας των εξαιρετικών μαγνητικών λειτουργιών που εμφανίζουν. Λόγω αυτής της ιδιότητάς τους αποτελούν κατάλληλα υλικά για τους Μαγνητικούς Ημιαγωγούς (Diluted Magnetic Semiconductor, DMS).

Αρχικά η σύνθεση των χαλκογενιδίων του μαγγανίου γινόταν μέσω Επιταξίας Μοριακής Δέσμης (Molecular Beam Epitaxy, MBE) ή Επιταξίας Αέριας Φάσης με Οργανομεταλλικές Ενώσεις (Organometallic vapor phase epitaxy, OMVPE). Η ερευνητική ομάδα του D.L. Decker συνέθεσε $\alpha\text{-MnSe}$ χρησιμοποιώντας υψηλής καθαρότητας μέταλλο Mn με στοιχειακό Se, που αντέδρασαν σε σωλήνα χαλαζία σε θερμοκρασία 900°C για 20 ώρες με καταλύτη στοιχειακό ιώδιο (I_2) [65]. Με την ίδια μέθοδο, τροποποιώντας τη στοιχειομετρία των Mn και Se και με θερμοκρασία 550°C , μπορεί συντεθεί και MnSe_2 .

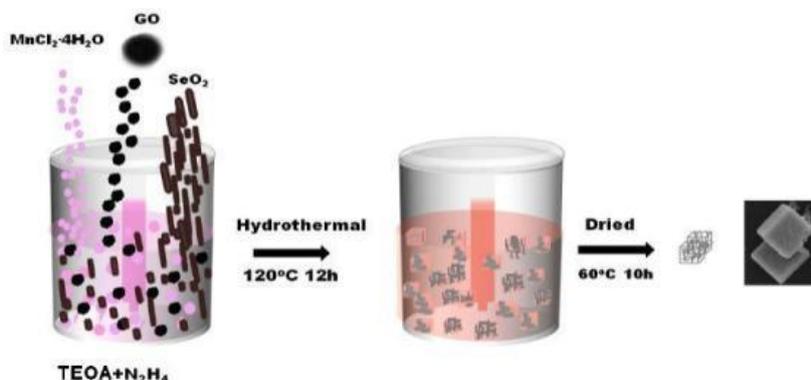
Με την πάροδο των χρόνων, προκειμένου να απλοποιηθούν οι απαιτούμενες διεργασίες, ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός και στο πλαίσιο της ελαχιστοποίησης της τοξικότητας των αντιδραστηρίων, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές που στηρίζονται σε μεθόδους όπως υδροθερμική/διαλυτοθερμική, χημική αναγωγή, ηλεκτροχημική εναπόθεση, θέρμανση μέσω μικροκυματικής ακτινοβολίας και σύνθεση με χρήση ιοντικών υγρών. Για παράδειγμα, ο Q. Peng και οι συνεργάτες του κατάφεραν να συνθέσουν με υδροθερμική μέθοδο MnSe_2 και $\alpha\text{-MnSe}$, σε χαμηλές θερμοκρασίες ($100\text{-}180^\circ\text{C}$), χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τις Na_2SeO_3 , MnSO_4 και ως αναγωγικό μέσο ένυδρη υδραζίνη ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) [66].

Σε μια παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου, ο X. Liu με την ομάδα του, για να συνθέσουν σεληνίδια του μαγγανίου, χρησιμοποίησαν ως πρόδρομες ενώσεις το διοξείδιο του σεληνίου (SeO_2) και διχλωριούχο μαγγάνιο (MnCl_2). Τροποποιώντας την αναλογία της $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, τη θερμοκρασία και τον χρόνο της

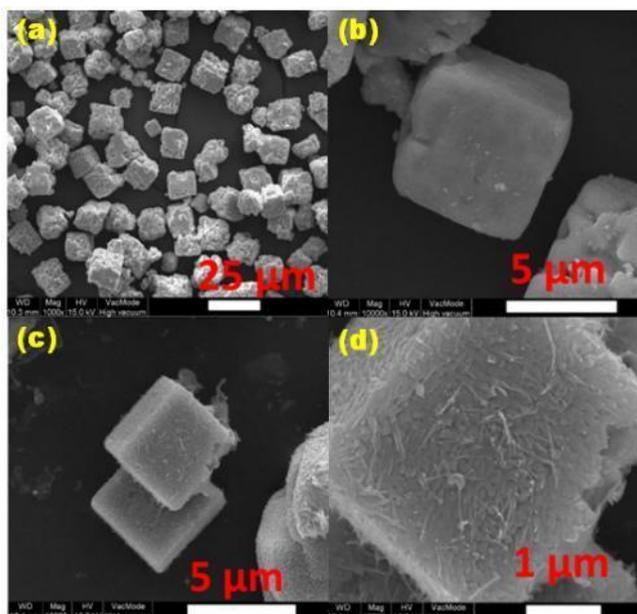
αντίδρασης, συνέθεσαν κυβικούς μικροκρυστάλλους MnSe_2 με μήκος ακμής 5-10nm και οκταεδρικούς μικροκρυστάλλους MnSe μέσου μεγέθους 10nm [67].

Ένας ακόμη ραγδαίως εξελισσόμενος τεχνολογικός τομέας είναι η αποθήκευση ενέργειας. Εκτός από τις φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, έρχονται πλέον δυναμικά και τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα στο προσκήνιο. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) έχουν κατακλίσει την καθημερινότητα και οι απαιτήσεις για μεγαλύτερη χωρητικότητα και μικρότερα μεγέθη, αποτέλεσαν έναυσμα για την εντατικοποίηση της έρευνας στον τομέα αυτό. Ο N. Li και οι συνεργάτες του, συνέθεσαν υλικά κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως άνοδοι σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Ως κύρια αντιδραστήρια χρησιμοποίησαν τετραένυδρο οξικό μαγγάνιο [Manganese acetate tetrahydrate ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)], σκόνη Se, αλλά και επιφανειοδραστικές ουσίες όπως την ολεϋλαμίνη ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) και το ολεϊκό οξύ ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) [68].

Στο πλαίσιο της ανάπτυξης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και στο ίδιο πνεύμα με την παραπάνω εφαρμογή για κατασκευή νέων συσκευών αποθήκευσης ενέργειας, οι B. Balamuralitharan et al., συνέθεσαν υλικά κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε υπερπυκνωτές, συνδυάζοντας τις εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες των διχαλκογενιδίων των μεταβατικών μετάλλων με εκείνες του γραφενίου. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν νανοϋβριδικά υλικά GO/MnSe_2 , μέσω υδροθερμικής μεθόδου με κύρια αντιδραστήρια τον διένυδρο διχλωριούχο μαγγάνιο (manganese chloride dehydrate, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), σκόνη διοξειδίου του σεληνίου (SeO_2), την τριαιθανολαμίνη (C_2H_5)₃N και την ένυδρη υδραζίνη ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [69].



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση συνθετικής διαδικασίας GO/MnSe_2 [69].



Εικόνα 3.1: Απεικόνιση με χρήση FE-SEM κυβικών νανοκρυστάλλων MnSe_2 (a και b) και νανοϋβριδικού υλικού GO/MnSe_2 (c και d) [69].

3.3.2 Μέθοδοι Σύνθεσης

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης στις πειραματικές σειρές προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση κάθε μεθόδου στη σύσταση, στην ποιότητα και στην μορφή των τελικών προϊόντων. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων στις διάφορες πειραματικές σειρές, με σκοπό να εξετασθεί η επίδραση και άλλων παραμέτρων στα τελικά προϊόντα. Οι αρχικές αναλογίες υπολογίστηκαν με βάση τη στοιχειομετρία.

Για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών επιλέχθηκαν οι τρεις παρακάτω μέθοδοι:

α. Σύνθεση GO/MnSe_2 με Ιοντικό Υγρό (Ionic Fluid) και Διαλυτοθερμική (Solvothermal) Μέθοδο.

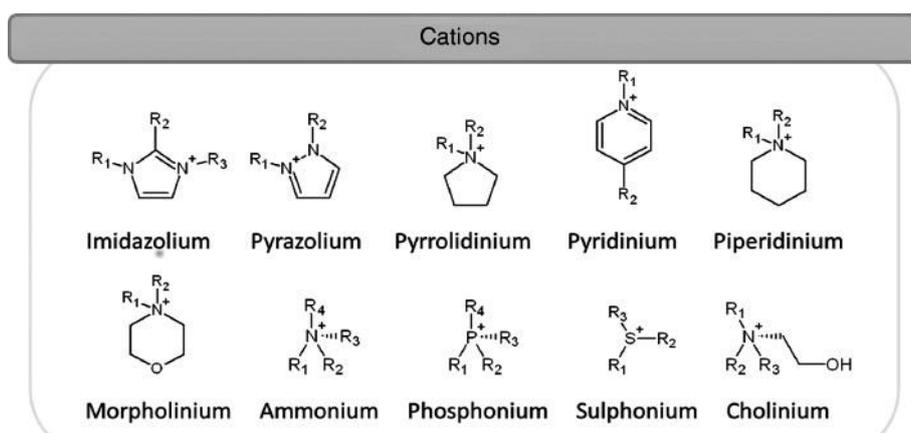
β. Σύνθεση GO/MnSe_2 Υποβοηθούμενη από Μικροκυματική Ακτινοβολία και Ιοντικά Υγρά (Microwave-Assisted Ionic Liquids Method, MAILs)

γ. Σύνθεση GO/MnSe_2 με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση (Self Assembly) και Διαλυτοθερμική (Solvothermal) Μέθοδο.

3.3.2.1 Σύνθεση με Ιοντικό Υγρό και Διαλυτοθερμική Μέθοδο

Στο πλαίσιο της ανάπτυξης τεχνικών φιλικών προς το περιβάλλον, υπήρξε απαίτηση για χρήση διαλυτών και αντιδραστηρίων με χαμηλή τοξικότητα, χημικών διεργασιών με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και μείωση των ρυπογόνων παραπροϊόντων/αποβλήτων. Η απόρριψη των διαλυτών από τις χημικές διεργασίες αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες μόλυνσης της ατμόσφαιρας, των υπέργειων αλλά και των υπόγειων θυλάκων νερού. Στο πνεύμα των ανωτέρω, ως αντικαταστάτες των πτητικών οργανικών διαλυτών άρχισαν να χρησιμοποιούνται τα ιοντικά υγρά.

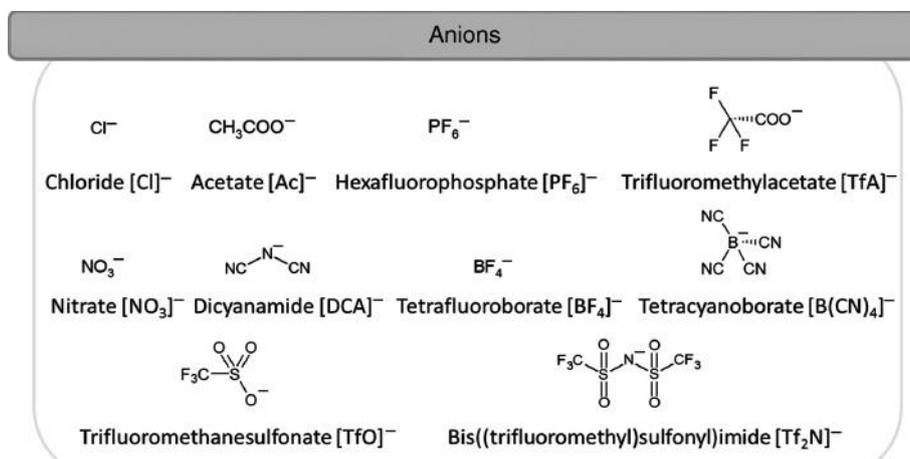
Τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids, ILs) αποτελούν ένα σύνολο οργανικών αλάτων που τήκονται σε θερμοκρασία κάτω από 100°C. Επομένως είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, εξαιτίας της χημικής δομής τους. Αποτελούνται συνήθως από οργανικά ή ανόργανα ανιόντα και οργανικά κατιόντα που αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά. Στην πλειοψηφία τους, τα ιοντικά υγρά κατηγοριοποιούνται ως φιλικοί προς το περιβάλλον διαλύτες, αφού είναι ανακυκλώσιμα και δεν είναι εύφλεκτα ή πτητικά. Παρουσιάζουν εξαιρετική διαλυτότητα, θερμική και χημική σταθερότητα, χαμηλή τάση ατμών και οι χημικές ιδιότητές τους μπορούν να μεταβληθούν επιλέγοντας τα κατάλληλα ανιόντα και κατιόντα για τη σύνθεσή τους. Εκτός από διαλύτες, δρουν και ως καταλύτες και δεν είναι ιδιαίτερα διαβρωτικά [73].



Σχήμα 3.3: Χημική δομή κύριων κατιόντων στα ιοντικά υγρά [74].

Το ανιόν και το κατιόν επιλέγονται με σκοπό να αποτρέπεται ο σχηματισμός στερεής κρυσταλλικής φάσης. Για να επιτευχθεί αυτό το κατιόν θα πρέπει κατά προτίμηση να είναι ασύμμετρο. Με τον κατάλληλο συνδυασμό

ανιόντος και κατιόντος μπορεί να ρυθμιστεί η πολικότητα και η υδροφιλικότητα των ιοντικών υγρών. Τα κύρια ανιόντα και κατιόντα που χρησιμοποιούνται στα ιοντικά υγρά παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.3 και 3.4.



Σχήμα 3.4: Χημική δομή κύριων ανιόντων στα ιοντικά υγρά [74].

Στη μέθοδο αυτή, αλλά και στη μέθοδο MAILs, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το ιοντικό υγρό τετραφθοροβορικό άλας του 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ή αλλιώς [Bmim]BF₄, με μοριακό τύπο C₈H₁₅BF₄N₂ ως καταλύτης και ως συνδυαλύτης μαζί με αιθυλενογλυκόλη (EG). Αποτελείται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν.

Η σύνθεση του τελικού μείγματος που θα σφραγιστεί στο αυτόκλειστο, πραγματοποιείται με την ανάμειξη δύο αιωρημάτων A και B, τα οποία παρασκευάζονται με διαφορετικές διαδικασίες που βασίζονται σε μια παραλλαγή της διαδικασίας που ακολούθησαν οι Jiang et al. για να συνθέσουν νανοφύλλα Bi₂Se₃ [70].

Για το αιώρημα A, σε αιθυλενογλυκόλη (EG) προστίθεται GO ή cGO και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Προστίθεται στο μείγμα συγκεκριμένη ποσότητα ιοντικού υγρού και αφήνεται 10 λεπτά υπό ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθεται η ποσότητα των μεταλλικών αλάτων και γίνεται εκ νέου επιβολή υπερήχων για 30 λεπτά για να σχηματιστεί ένα σταθερό αιώρημα. Για το αιώρημα B, σε δοχείο Teflon κατάλληλο για αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα, προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα σκόνης αμέταλλου σε διάλυμα που αποτελείται από ίση ποσότητα αιθυλενογλυκόλης (EG) και νιτρικού οξέος (HNO₃, 5M) [70] και αφήνεται υπό ανάδευση για 10 λεπτά. Με την

ολοκλήρωση της παρασκευής των δύο αιωρημάτων, το αιώρημα Α προστίθεται στο αιώρημα Β και το μείγμα αφήνεται εκ νέου υπό ανάδευση για 10 λεπτά.

Το αιώρημα που προκύπτει σφραγίζεται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα και τοποθετείται σε πυριαντήριο όπου θερμαίνεται στους 120°C για 12 ώρες.

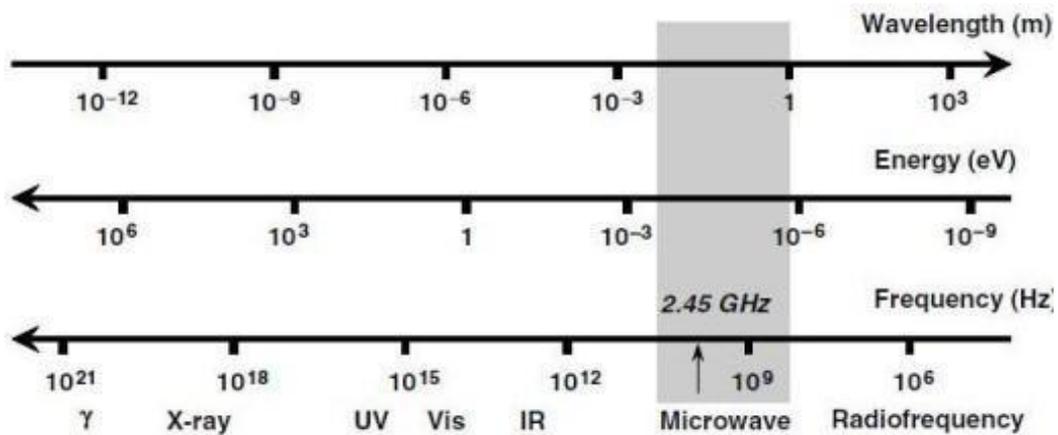
3.3.2.2 Σύνθεση Υποβοηθούμενη από Μικροκυματική Ακτινοβολία και Ιοντικά Υγρά (MAILs)

Όπως έχει αναφερθεί, η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών γραφενίου/ ανόργανων μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί και μέσω έκθεσης του διαλύματος με τις πρόδρομες ουσίες και το GO σε μικροκυματική ακτινοβολία. Η θέρμανση του διαλύματος των αντιδραστηρίων γίνεται γρήγορα και ομοιόμορφα, καθώς επιτρέπεται η ταυτόχρονη αναγωγή του GO και των μεταλλικών ιόντων. Μία παραλλαγή της μεθόδου, που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια, είναι η Σύνθεση Υποβοηθούμενη από Μικροκυματική Ακτινοβολία και Ιοντικά Υγρά (Microwave-Assisted Ionic Liquids Method, MAILs).

Η θέρμανση με μικροκύματα έχει αποδειχθεί ότι μειώνει κατακόρυφα τον απαιτούμενο χρόνο αντίδρασης και αυξάνει την ποσότητα και την καθαρότητα των τελικών προϊόντων, καθώς ελαχιστοποιεί τις παράπλευρες απώλειες συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Ο μικρός χρόνος αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα την εύκολη βελτιστοποίηση των συνθηκών μιας συνθετικής διαδικασίας και συρρικνώνει τον χρόνο της αλληλουχίας υπόθεση-πείραμα-αποτέλεσμα (επιβεβαίωση ή απόρριψη υπόθεσης).

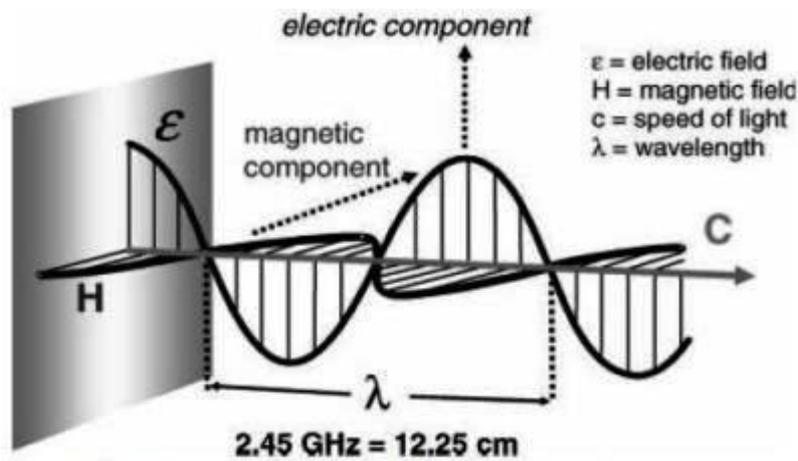
Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος από 1mm έως 1m και αντίστοιχα συχνότητα από 0,3 έως 300 GHz. Επομένως η μικροκυματική περιοχή στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα βρίσκεται μεταξύ της υπέρυθρης ακτινοβολίας και των ραδιοσυχνοτήτων (Σχήμα 3.5). Στους οικιακούς φούρνους αλλά και στους εργαστηριακούς αντιδραστήρες μικροκυμάτων έχει καθιερωθεί να χρησιμοποιείται συχνότητα 2,45 GHz (αντίστοιχο μήκος κύματος 12,25 cm) για να αποφευχθούν παρεμβολές από τηλεπικοινωνίες, ασύρματα δίκτυα και δίκτυα κινητής τηλεφωνίας. Η ενέργεια που μεταφέρει συνήθως η μικροκυματική ακτινοβολία είναι πολύ χαμηλή ώστε να μπορέσει να διασπάσει

μοριακούς δεσμούς, επομένως δε μπορεί να προκαλέσει χημικές αντιδράσεις με την απορρόφησή της όπως συμβαίνει με άλλες μορφές ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.5: Τα μικροκύματα στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [72].

Ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία τα μικροκύματα αποτελούνται από μία ηλεκτρική και από μία μαγνητική συνιστώσα (Σχήμα 3.6). Η αλληλεπίδραση του κύματος με την ύλη και η μεταφορά ενέργειας γίνεται από την ηλεκτρική συνιστώσα που δημιουργεί ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η θέρμανση ενός υλικού που αλληλεπιδρά με ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται «διηλεκτρική θέρμανση».



Σχήμα 3.6: Οι συνιστώσες της μικροκυματικής ακτινοβολίας [72].

Η ηλεκτρική συνιστώσα ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος προκαλεί θέρμανση μιας ουσίας λόγω της δράσης δύο μηχανισμών, της ηλεκτρικής διπολικής πόλωσης και της ιοντικής αγωγιμότητας. Για να μπορέσει μια ουσία να μετατρέψει την μικροκυματική ενέργεια σε θερμική πρέπει να έχει διπολική ροπή. Όταν αυτή η ουσία εκτεθεί σε μικροκυματικές συχνότητες, τα δίπολα του δείγματος

προσπαθούν να συντονιστούν με το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο και κατά τη διαδικασία αυτή παρατηρούνται απώλειες ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας κι αυτό οδηγεί σταδιακά στη θέρμανση της ουσίας. Αν τα δίπολα, λόγω της υψηλής συχνότητας της ακτινοβολίας, δεν έχουν χρόνο να συντονιστούν δεν παράγεται θερμότητα.

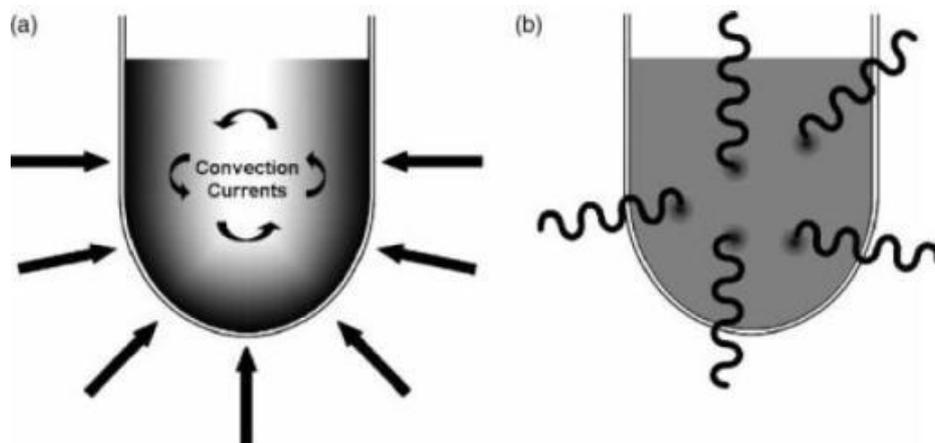
Ο δεύτερος μηχανισμός, η ιοντική αγωγιμότητα, οφείλεται στα φορτισμένα σωματίδια που περιέχει η ουσία, τα οποία ταλαντώνονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, έτσι συγκρούονται μεταξύ τους και παράγεται θερμότητα. Αυτός ο μηχανισμός συμβάλει περισσότερο στην αύξηση της θερμότητας σε σχέση με τη διπολική πόλωση και ειδικά στην περίπτωση διαλυμάτων που περιέχουν ιοντικά υγρά [72].

Η ικανότητα ενός υλικού να μετατρέπει την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε θερμότητα για συγκεκριμένη θερμοκρασία και συχνότητα καθορίζεται από τον συντελεστή απωλειών $\tan \delta$. Αυτός ο συντελεστής ισούται με το πηλίκο e''/e' , όπου e'' είναι η διηλεκτρική απώλεια, δηλαδή η αποτελεσματικότητα της μετατροπής της ακτινοβολίας σε θερμότητα και e' η διηλεκτρική σταθερά, που περιγράφει την πολωτικότητα των μορίων στο ηλεκτρικό πεδίο.

Συνοψίζοντας, η αλληλεπίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας με την ύλη μπορεί να λάβει τρεις διαφορετικές εκφάνσεις: την απορρόφηση, την μετάδοση και την ανάκλαση. Τα διηλεκτρικά υλικά, όπως οι οργανικοί πολικοί διαλύτες, παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση των μικροκυμάτων και ως εκ τούτου γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας τους. Τα μη πολικά υλικά, διαπερνιούνται από τη μικροκυματική ακτινοβολία και δεν αλληλεπιδρούν, επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά κατασκευής αντιδραστήρων μικροκυμάτων και δοχείων για χημικές αντιδράσεις. Όταν η ακτινοβολία ανακλάται από την επιφάνεια του υλικού, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι συνήθως πολύ μικρή.

Στις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης υπάρχει μεγάλη απώλεια ενέργειας καθώς η θερμότητα περνάει από τα τοιχώματα του δοχείου στο διάλυμα με τα αντιδραστήρια, σταδιακά από έξω προς τα μέσα. Αντίθετα η μικροκυματική ακτινοβολία αλληλεπιδρά απευθείας με τα μόρια του διαλύματος, καθώς τα δοχεία είναι κατασκευασμένα από διαπερατά υλικά, με αποτέλεσμα εκτός από λιγότερο

χρόνο να απαιτείται και λιγότερη ενέργεια για τη θέρμανση του δείγματος (Σχήμα 3.7) [72].



Σχήμα 3.7: Σύγκριση συμβατικής και μικροκυματικής θέρμανσης [72].

Η μέθοδος MAILs συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της μικροκυματικής ακτινοβολίας ως πηγή θέρμανσης με τα πλεονεκτήματα των ιοντικών υγρών (που αναπτύχθηκαν παραπάνω) ως διαλύτες και καταλύτες στη σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοδομών ευγενών μετάλλων, απλών αλλά και σύνθετων οξειδίων μετάλλων, σουλφιδίων μετάλλων και άλλων ανόργανων δομών [75].

Για παράδειγμα, ο L.-X. Yang και οι συνεργάτες του, συνέθεσαν νανοβελόνες και νανοράβδους οξειδίου του μαγγανίου (MnO_2) με τη μέθοδο MAILs, χρησιμοποιώντας το ιοντικό υγρό τετραφθοροβορικό άλας του 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ή αλλιώς $[Bmim]BF_4$ και ως πρόδρομες ενώσεις του μαγγανίου τα $MnCl_2$ και $KMnO_4$ [71].

Στις πειραματικές σειρές με τη μέθοδο MAILs, για την παρασκευή των αιωρημάτων A και B ακολουθήθηκε η διαδικασία της μεθόδου της παραπάνω παραγράφου, απλά μετά την ανάμειξή τους, το τελικό μείγμα σφραγίζεται σε κατάλληλο δοχείο Teflon και τοποθετείται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολούθησαν οι Jiang et al. [70].

3.3.2.3 Σύνθεση με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση και Διαλυτοθερμική Μέθοδο

Η επιφανειακή ενεργοποίηση του GO μπορεί να επιτευχθεί με την Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση (Electrostatic Self Assembly), δηλαδή με τη

χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, στις οποίες το GO εκτίθεται εκ περιτροπής και περιέχουν κατιόντα ή ανιόντα. Τέτοιες ουσίες είναι το βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (Cetyl-trimethylammonium bromide, CTAB), που είναι κατιονικός πολυηλεκτρολύτης και το Πολύ (νάτριο 4- στυρενοσουλφονικό) [Poly (sodium 4-styrene-sulfonate, PSS)] που είναι ανιονικός πολυηλεκτρολύτης. Με την έκθεση του GO στο CTAB, τα θετικά φορτισμένα μόρια της επιφανειοδραστικής ουσίας προσκολλώνται στις χαρακτηριστικές ομάδες του GO και δημιουργούν μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια.

Μετά την απομάκρυνση της περίσσειας CTAB, το GO εκτίθεται σε διάλυμα με PSS. Στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια συνδέονται τα ανιόντα του PSS και δημιουργούν μια ομοιόμορφη αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Στην συνέχεια μπορούν να ακολουθηθούν διάφορες τεχνικές για την αγκίστρωση των ανόργανων NPs στην ενεργοποιημένη επιφάνεια το GO, όπως η διαλυτοθερμική μέθοδος. Επομένως, το GO διαλύεται σε αιθυλενογλυκόλη (Ethylene glycol, EG) και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθενται οι κατάλληλες πρόδρομες ενώσεις μετάλλων και αμέταλλων και το μείγμα υποβάλλεται εκ νέου σε υπερήχους. Τέλος, προστίθενται οξικό νάτριο (NaAc) και πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG 4000) και το μείγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για άλλα 30 λεπτά. Το αιώρημα που προκύπτει, μεταφέρεται σε δοχείο από Teflon και σφραγίζεται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξειδωτο χάλυβα που θερμαίνεται με τη χρήση διάταξης θερμαινόμενης πλάκας-θερμοστοιχείου. Έτσι, με την ολοκλήρωση της ανωτέρω διαδικασίας, στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του GO, προσκολλώνται ηλεκτροστατικά τα ιόντα των ανόργανων δομών και δημιουργείται το επιθυμητό νανοϋβριδικό υλικό [76].

3.4 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών

Για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων αλλά και ορισμένων βασικών αντιδραστηρίων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών:

3.4.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια μέθοδος με την οποία μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από την ύλη συναρτήσει της συχνότητας. Η ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν είναι αρκετή για να προκληθούν

μεταπτώσεις στις ηλεκτρονιακές στιβάδες που παρατηρούνται σε υψηλότερης ενέργειας ακτινοβολίες, όπως η ορατή και η υπεριώδης. Επομένως, όταν ένα δείγμα απορροφά ακτινοβολία στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλούνται διεγέρσεις, ταλαντώσεις και περιστροφικές κινήσεις μεταξύ των διαφόρων δομικών ομάδων του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση.

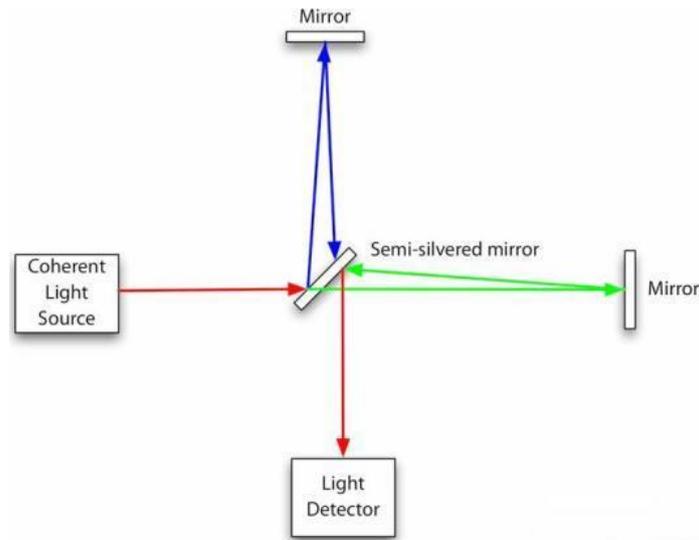
Η υπέρυθρη περιοχή στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα χωρίζεται στις κάτωθι τρεις υποπεριοχές:

- Εγγύς Υπέρυθρο (Near IR) (14.000 έως 4.000 cm^{-1}).
- Μέσο Υπέρυθρο (Mid-IR) (4.000 έως 400 cm^{-1}).
- Άπω Υπέρυθρο (Far IR) (400 έως 10 cm^{-1}).

Για τη χημική ανάλυση παρουσιάζει περισσότερο ενδιαφέρον το Μέσο Υπέρυθρο (Mid-IR). Ένα μόριο πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής του ροπής προκειμένου να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία. Δεν πραγματοποιείται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή στην περίπτωση περιστροφής ή δόνησης ομοπυρηνικών διατομικών μορίων, όπως για παράδειγμα τα O_2 , Cl_2 , ως εκ τούτου, τέτοιου είδους μόρια δεν απορροφούν στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος [77].

Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχουν επεκταθεί σημαντικά λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier και της θεαματικής εξέλιξης των υπολογιστών, οι οποίοι βαθμιαία χρησιμοποιήθηκαν και στον τομέα της φασματοσκοπίας. Στη συμβατική φασματοσκοπία υπέρυθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με τη χρήση μονοχρωμάτωρα και ανιχνεύεται κατά συχνότητες ανάλογα με το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου.

Αντίθετα, στη φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) χρησιμοποιείται ως βάση το συμβολόμετρο Michelson (Σχήμα 3.8), το οποίο αποτελείται από δύο κάθετα μεταξύ τους κάτοπτρα, ένα εκ των οποίων είναι κινητό και έναν διαιρέτη δέσμης (semi-silvered mirror) που παρεμβάλλεται μεταξύ τους υπό γωνία 45° [78].



Σχήμα 3.8: Τυπική διάταξη συμβολόμετρου Michelson.

Με την χρήση των ηλεκτρονικών υπολογιστών στη φασματοσκοπία FTIR, έγινε δυνατή η ταχεία λήψη πολλαπλών φασμάτων και πλέον είναι εφικτή η επεξεργασία και αποθήκευση των δεδομένων. Ως εκ τούτου, βελτιώθηκε ραγδαία η ποιότητα των μετρούμενων φασμάτων. Επιπλέον, μπορεί να γίνει αφαίρεση συγκεκριμένων φασμάτων με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται πολύ μικρές μεταβολές που οφείλονται είτε σε αλλαγή της σύστασης, είτε στη φυσική κατάσταση του δείγματος. Η ύπαρξη βάσης δεδομένων με φάσματα υπέρυθρου, παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποσοτικής του μείγματος.

Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, μετατοπίσεις στη συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγές στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης προκαλούνται από δεσμούς υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική της φασματοσκοπίας FTIR [78].

Μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR αποτελεί η μεγάλη ευαισθησία που παρουσιάζεται στην περίπτωση που το φωτόμετρο δεν λειτουργεί υπό κενό ή σε ατμόσφαιρα αζώτου, καθώς λόγω των H_2O και CO_2 που υπάρχουν στον χώρο του φωτομέτρου, παρουσιάζονται χαρακτηριστικές απορροφήσεις στο φάσμα υπέρυθρου. Το πιο σημαντικό μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι ότι απαιτείται ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου και ειδικά του συμβολόμετρου Michelson, καθώς τα φωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα. Αντίθετα τα συμβατικά

φασματοφωτόμετρα μπορούν να δώσουν φάσματα που μπορούν να αξιοποιηθούν, παρότι είναι κακής ποιότητας, όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση [78].

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματόμετρο FTIR JASCO 4200 (Εικόνα 3.2), σε περιοχή σάρωσης $350-4000\text{ cm}^{-1}$. Η προετοιμασία που απαιτείται είναι ανάμιξη μικρής ποσότητας από το δείγμα με βρωμιούχο κάλιο και συμπίεση του μίγματος σκόνης για την παρασκευή δισκίων.



Εικόνα 3.2: Φασματόμετρο FTIR JASCO 4200.

3.4.2 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Röntgen στο πανεπιστήμιο του Würzburg της Γερμανίας, ενώ μελετούσε τις ιδιότητες επιταχυνόμενων από ηλεκτρικό πεδίο ηλεκτρονίων, μέσα σε σωλήνα χαμηλής πίεσης, τα οποία κινούνταν προς ένα μεταλλικό στόχο. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901. Η κυματική φύση των ακτίνων Χ αποδείχθηκε από τον Max von Laue το 1912, ενώ η ανάπτυξη της τεχνικής περίθλασης ακτίνων Χ για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών αναπτύχθηκε από τους W. και L. Bragg.

Οι ακτίνες Χ είναι μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και εκτείνονται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ ($0,1\text{ \AA}$) και της υπεριώδους ακτινοβολίας (100 \AA). Στην κρυσταλλογραφία χρησιμοποιείται ακτινοβολία που κυμαίνεται από $0,5$ έως $2,5\text{ \AA}$ για τον χαρακτηρισμό στερεών και τη μελέτη κρυσταλλικών δομών. Η ανωτέρω εφαρμογή των ακτίνων Χ βασίζεται σε δύο ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που παρουσιάζει η ακτινοβολία αυτή, τα οποία είναι τα ακόλουθα:

- Τα μήκη κύματος είναι συγκρίσιμα με τις διατομικές αποστάσεις στα υλικά που βρίσκονται στη στερεή και την υγρή φάση.

- Το φωτόνιο ακτίνων X έχει ενέργεια που προσεγγίζει την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων εσωτερικών στιβάδων με τον πυρήνα ενός ατόμου, ενώ αντίθετα στο ορατό φως, το φωτόνιο έχει ενέργεια αντίστοιχη με την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων σθένους με τον πυρήνα.

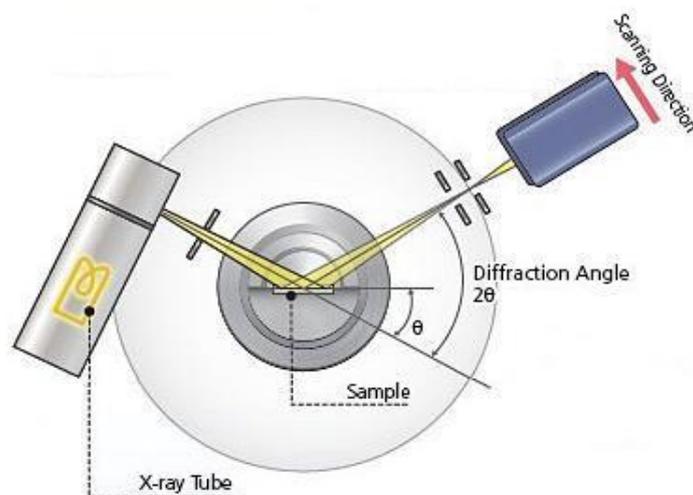
Το πρώτο χαρακτηριστικό βοηθά στην μελέτη των κρυσταλλικών δομών ενώ στο δεύτερο βασίζεται η τεχνική παραγωγής ακτίνων X αλλά και η δυνατότητα χαρακτηρισμού και ταυτοποίησης ενός υλικού καθώς η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του είδους του ατόμου και της στοιβάδας. Επομένως, με τη χρήση κατάλληλου ανιχνευτή είναι δυνατό να ταυτοποιήσουμε το στοιχείο ή την χημική ένωση από τα οποία προήλθε και να εξαγάγουμε χρήσιμες πληροφορίες για την χημική σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος.

Για την παραγωγή ακτίνων X χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων η οποία επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο υψηλής τάσης (30-100kV) προς έναν μεταλλικό στόχο που λειτουργεί ως άνοδος. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια προσκρούουν στην άνοδο και ιονίζουν τα άτομά της. Ηλεκτρόνια ακόμη και από τις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων διεγείρονται, εκτινάσσονται έξω από τα άτομα αφήνοντας τη θέση τους κενή. Η κενή αυτή θέση καταλαμβάνεται αμέσως από ηλεκτρόνια εξωτερικών στιβάδων. Κατά την μετάβαση αυτή των ηλεκτρονίων από εξωτερικές προς εσωτερικές στοιβάδες εκπέμπονται φωτόνια ορισμένης συχνότητας, που ανήκουν στο φάσμα της ακτινοβολίας X [79].

Είναι απαραίτητη η ψύξη της ανόδου, καθώς πολύ μικρό μέρος της ενέργειας των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν σ' αυτήν μετατρέπεται σε ακτίνες X, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό μετατρέπεται σε θερμότητα. Ο σωλήνας παραγωγής λειτουργεί υπό συνθήκες κενού και η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται συνήθως από νήμα βολφραμίου, ενώ η απόδοσή του σωλήνα εξαρτάται από το υλικό της ανόδου (ατομικό αριθμό) και από την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου-καθόδου.

Στις διατάξεις περίθλασης ακτίνων X (περιθλασίμετρα) για την εξέταση των δειγμάτων απαιτείται η παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας, που σημαίνει ότι χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο ή μονοχρωμάτορας για να αποκοπούν τα

υπόλοιπα μη επιθυμητά μήκη κύματος που παράγονται στον σωλήνα. Μια τυπική διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων X απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9 [79].



Σχήμα 3.9: Τυπική διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων X.

Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπέσει σε ένα συμπαγές υλικό τότε υπάρχουν τα ακόλουθα ενδεχόμενα:

- Απορρόφηση: Μέρος της προσπίπτουσας δέσμης διαπερνά το δείγμα χωρίς να υπάρξει μεταβολή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και οποιαδήποτε αλληλεπίδραση με την ύλη.
- Έκλυση θερμότητας: Ένα ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετατρέπεται σε θερμότητα.
- Φωτοηλεκτρική απορρόφηση: Απορρόφηση φωτονίου από ατομικό ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα τον ιονισμό του ατόμου.
- Ανελαστική σκέδαση (σκέδαση Compton): Αλλαγή της διεύθυνσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και απώλεια μέρους της αρχικής της ενέργειας λόγω σύγκρουσης των φωτονίων ακτίνων X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων.
- Ελαστική σκέδαση (σκέδαση Rayleigh): Τα φωτόνια της πρωτογενούς ακτινοβολίας εκτρέπονται από την πορεία τους αλλά διατηρούν την αρχική ενέργειά τους.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X προκύπτει την επαλληλία των φαινομένων διάχυσης και συμβολής των ακτίνων X που λαμβάνουν χώρα στη δομή ενός στερεού όταν ακτινοβολία X ορισμένου μήκους κύματος προσπίπτει σε

αυτό. Επομένως, σ' ένα κρυσταλλικό υλικό, λόγω της περιοδικότητας των ατόμων στη δομή του, έχουμε περίθλαση των ακτίνων X σύμφωνα με τη συνθήκη Bragg, ενώ αντίθετα στα άμορφα υλικά οι ακτίνες X διαχέονται ή σκεδάζονται ομοιόμορφα.

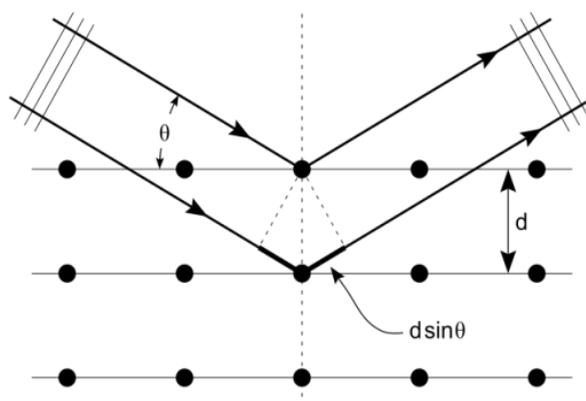
Η προσέγγιση Bragg αφορά μονοκρυσταλλικά υλικά και στηρίζεται στην παραδοχή ότι ο κρύσταλλος αποτελείται από παράλληλα στρώματα που συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα. Ωστόσο, αποτελεί τον απλούστερο τρόπο για την περιγραφή ενός περίπλοκου φαινομένου επομένως χρησιμοποιείται ευρέως. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, σε μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων hkl , ανάμεσα στα οποία υπάρχει σταθερή απόσταση d , που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία θ , συμβαίνει περίθλαση ή εποικοδομητική συμβολή όταν ισχύει η παρακάτω συνθήκη:

$$2d \cdot \eta\mu\theta = n \cdot \lambda \quad \text{όπου } n = 1, 2, 3, \dots$$

Επομένως, από την ανωτέρω σχέση προκύπτει ότι η διαφορά πορείας $2d \cdot \eta\mu\theta$ μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα hkl πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας (Σχήμα 3.10) Επίσης, μπορεί να γίνει εκτίμηση του μεγέθους τ των κρυστάλλων ενός υλικού από την εξίσωση Scherrer:

$$\tau = (0,9 \cdot \lambda) / (B \cdot \cos\theta)$$

όπου B το πάχος στη μέση της καμπύλης της μέγιστης κορυφής και θ η γωνία περίθλασης. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται κατά προσέγγιση το μέσο μέγεθος κόκκων και οι τιμές που λαμβάνονται περιέχουν σφάλμα και παρουσιάζουν αποκλίσεις [79].



Σχήμα 3.10: Απεικόνιση νόμου Bragg για την περίθλαση ακτίνων X.

Για τα πολυκρυσταλλικά υλικά αναπτύχθηκε μια μέθοδος περιθλασιμετρίας από τους Debye και Scherrer, σύμφωνα με την οποία σε ένα δείγμα με τυχαίο προσανατολισμό κρυστάλλων που δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία X, ενώ περιστρέφεται κατά γωνία θ , παρατηρείται περίθλαση όποτε οι ακτίνες X προσπίπτουν σε συγκεκριμένη οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων, που είναι χαρακτηριστικές για το εκάστοτε υλικό.

Τα δείγματα μπορεί να είναι συμπαγή ή σε μορφή σκόνης και τοποθετούνται στο κέντρο σε κατάλληλο δειγματοφορέα που περιστρέφεται υπό σταθερή ταχύτητα, ώστε η επιφάνεια του δοκιμίου να βρίσκεται εκτεθειμένη συνεχώς στη μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X. Εκτός από το δοκίμιο περιστρέφεται και ο ανιχνευτής κατά γωνία 2θ . Έτσι προκύπτει το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD Diagram) που απεικονίζει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ . Το διάγραμμα αυτό είναι χαρακτηριστικό για κάθε υλικό και κάθε κορυφή του αντιστοιχεί στη γωνία 2θ στην οποία ικανοποιείται η συνθήκη Bragg για κάποια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων [79].

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των δειγμάτων είναι το περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker Advance D8, με ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$ από λυχνία χαλκού, σε περιοχή σάρωσης $2\theta = 9^\circ - 80^\circ$ και με βήμα $0,04^\circ/0,8s$ (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3: Περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker Advance D8.

3.4.3 Φασματοσκοπία Raman

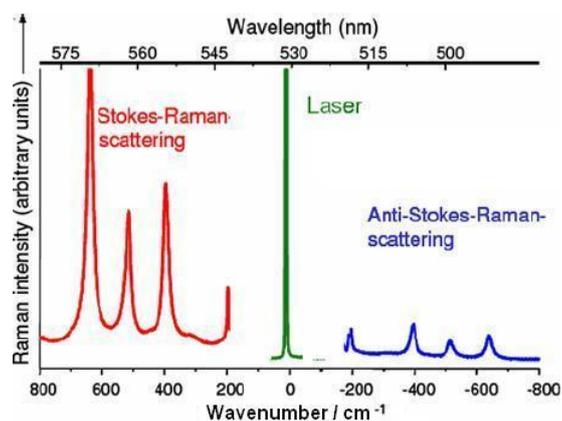
Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς αυτή διέρχεται από μία διάφανη ουσία. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί μονοχρωματική ακτινοβολία, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σε ποσοστό 98% από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με εκείνη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), εντούτοις ένα μέρος της αποτελείται από ορισμένες διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από την συχνότητα της προσπίπτουσας. Αυτού του είδους η διάχυση ονομάζεται Raman, προς τιμήν του Ινδού φυσικού C. V. Raman [80] που την ανακάλυψε το 1928 [82].

Συγκεκριμένα παρατήρησε ότι σε ένα μικρό κλάσμα της ορατής ακτινοβολίας που διαθλάται από κάποια μόρια, διαφέρει το μήκος κύματος σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη φωτός και συγκεκριμένα η μετατόπιση του μήκους κύματος εξαρτάται από την χημική σύσταση των μορίων που προκαλούν τη διάθλαση. Η ανακάλυψη αυτή και η συστηματική διερεύνηση του φαινομένου, οδήγησε στην απονομή του Νόμπελ Φυσικής το 1931 στον Raman.

Την εποχή που έγινε η ανωτέρω παρατήρηση ήταν διαθέσιμα ελάχιστα επιστημονικά όργανα. Ο Raman χρησιμοποίησε το φως του ήλιου ως πηγή, ένα τηλεσκόπιο ως συλλέκτη και το φαινόμενο ανιχνεύθηκε με γυμνό μάτι, γεγονός που κάνει την ανακάλυψη αυτή ιδιαίτερα αξιοσημείωτη. Σταδιακά, παρουσιάστηκαν βελτιώσεις στα επιμέρους εξαρτήματα της φασματοσκοπίας Raman. Αρχικά η έρευνα επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη πιο αποδοτικών πηγών διέγερσης και δοκιμάστηκαν λυχνίες κατασκευασμένες από διάφορα στοιχεία, ενώ το 1962 χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για τον σκοπό αυτό πηγή ακτινοβολίας λέιζερ [81].

Στη φασματοσκοπία Raman στη σύγχρονη εποχή χρησιμοποιούνται ακτίνες λέιζερ με περιορισμένη περιοχή συχνοτήτων που ουσιαστικά μπορεί να θεωρηθεί ως μία συγκεκριμένη συχνότητα. Η εν λόγω συχνότητα υπόκειται σε δύο είδη διάχυσης διερχόμενη μέσα από το δείγμα. Γραμμές Stokes (Stokes lines) αποκαλούνται όσες φασματικές γραμμές έχουν συχνότητα μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Αντίστοιχα, ονομάζονται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines) οι φασματικές

γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και προκύπτουν από τη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια, ενώ τα μόρια επανέρχονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση (Σχήμα 3.11) [78].



Σχήμα 3.11: Φάσμα σκέδασης Raman με τις γραμμές Stokes και anti-Stokes.

Όταν ακτινοβολία συχνότητας ν προσπέσει στα μόρια μιας ένωσης τότε λαμβάνει χώρα ελαστική διάθλαση (σχεδόν χωρίς απώλεια ενέργειας) και ένας ανιχνευτής, σε ορθή γωνία ως προς την κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί τα διαθλώμενα φωτόνια ενέργειας $h\nu$ και συχνότητας ν . Στην πραγματικότητα όμως έχουμε και ανελαστικές συγκρούσεις, κατά τη διάρκεια των οποίων πραγματοποιείται ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ φωτονίων και μορίων, οπότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ορισμένες ποσότητες ενέργειας, σύμφωνα με τους νόμους που διέπουν την κβαντομηχανική [78].

Στο φαινόμενο Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές στηρίζονται στην πολωσιμότητα (polarizability) του μορίου, δηλαδή την ικανότητά του να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων αρνητικού και θετικού φορτίου όταν βρίσκεται μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

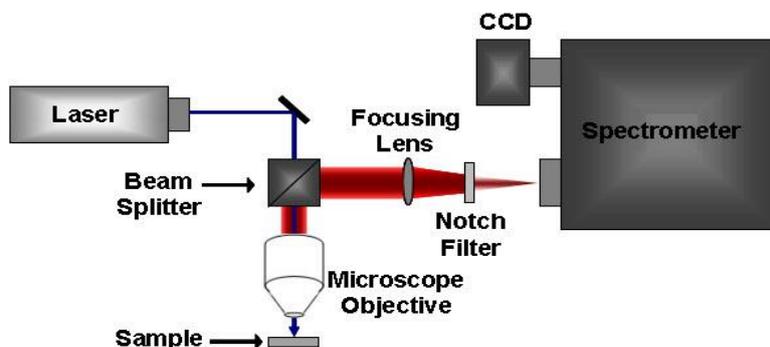
Σύμφωνα με την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο που βρίσκεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, υφίσταται μια μορφή ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του και αναπτύσσεται μία επαγόμενη πόλωση, δηλαδή τα ηλεκτρόνια έλκονται από τον θετικό πόλο του πεδίου, ενώ οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες από τον αρνητικό πόλο. Η μετατόπιση αυτή προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο αποκαλείται πολωμένο. Η τιμή του επαγόμενου

δίπολου, μ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου E και από την πολωσιμότητα α :

$$\mu = \alpha E$$

Το φασματομέτρο που χρησιμοποιείται είναι παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός, με βασική διαφορά την πηγή ακτινοβολίας. Οι πηγές ακτίνων λέιζερ μπορούν να δώσουν μια υψηλής ακρίβειας, μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που έχει τη δυνατότητα να εστιαστεί σε ένα περιορισμένο δείγμα. Επιπροσθέτως, οι ακτίνες λέιζερ συγκεντρώνουν σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε ένα στενό εύρος συχνοτήτων. Η ακτινοβολία από την πηγή λέιζερ διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα, με τον οποίο γίνεται η απομόνωση του επιθυμητού μήκους κύματος της δέσμης και αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή από ένα φράγμα περίθλασης. Στη συνέχεια η δέσμη κατευθύνεται μέσω φακού ή κατόπτρου στο εξετασμένο δείγμα. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από έναν φακό και εστιάζεται μέσω ενός φίλτρου σχισμής στο φασματομέτρο, όπου ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή και μέσω ενίσχυσης τα σήματα μπορούν να υποστούν επεξεργασία και να παρουσιαστούν σε οθόνη Η/Υ. Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.12 [78].

Η φασματοσκοπία Raman έχει σημαντικές εφαρμογές σε πολυάριθμους επιστημονικούς κλάδους. Για παράδειγμα, μπορούν με την μικροσκοπική εικονοποίηση φασμάτων να μελετηθούν βιοχημικές μεταβολές. Επιπροσθέτως, εξετάζεται η αλληλεπίδραση των δονήσεων δεσμών με κάποια συγκεκριμένη προσπίπτουσα ακτινοβολία (λέιζερ) και δύναται να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες για σύνθετα και πολύπλοκα συστήματα. Με την εικονοποίηση των εν λόγω πληροφοριών καθίσταται πιο εύκολη η μελέτη και επεξεργασία τους.



Σχήμα 3.12: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας Raman είναι ότι είναι μη-καταστροφική τεχνική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανάλυση στερεών, υγρών και αερίων. Πέραν των ανωτέρω, είναι μια μη χρονοβόρα τεχνική κατά την οποία δεν απαιτείται δημιουργία κενού στο χώρο εξέτασης του δείγματος. Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η τεχνική παρουσιάζει χαμηλή ευαισθησία, δηλαδή είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν αξιόπιστες μετρήσεις όταν η συγκέντρωση της προς εξέταση ουσίας είναι χαμηλή [78].

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματοσκόπιο InVia Raman Microscope της εταιρείας Renishaw με μονοχρωματική δέσμη laser He-Ne στα 632,8 nm και εύρος συχνοτήτων 180-4000 cm^{-1} . Η τιμή της ενέργειας στην πηγή είναι 19 mW, ενώ στο δείγμα είναι της τάξης των 4,9 mW.



Εικόνα 3.4: Φασματοσκόπιο Raman InVia Raman Microscope

3.4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) αποτελεί μία από τις πιο ευέλικτες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής των περισσότερων υλικών.

3.4.4.1 Εισαγωγή-Γενικά Χαρακτηριστικά

Οι περιορισμένες ικανότητες των οπτικών μικροσκοπίων, όσον αφορά στα επίπεδα μεγεθύνσεων (έως 1000x) και στη διακριτική τους ικανότητα (έως 0.2 μm), οδήγησαν στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope) είναι ένα είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζει την επιφάνεια του προς μελέτη δοκιμίου σαρώνοντάς τη με μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, με παράλληλη και συγχρονισμένη σάρωση μιας αντίστοιχης επιφάνειας φθορίζουσας

οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube-CRT). Μια τέτοια διάταξη έχει διακριτική ικανότητα τουλάχιστον της τάξης του 1nm, λόγω του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος χιλιάδες φορές μικρότερο από εκείνο του ορατού φωτός [83,84].

3.4.4.2 Περιγραφή Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου-Αρχές Λειτουργίας

Τα κύρια μέρη από τα οποία αποτελείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι τα κάτωθι:

- α. Η ηλεκτρονική οπτική κολώνα (Electron Column).
- β. Ο θάλαμος του δοκιμίου (Specimen Chamber).
- γ. Το σύστημα δημιουργίας κενού (Vacuum Pumping System).
- δ. Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (Electronic Control).
- ε. Το σύστημα εικόνας (Imaging System).

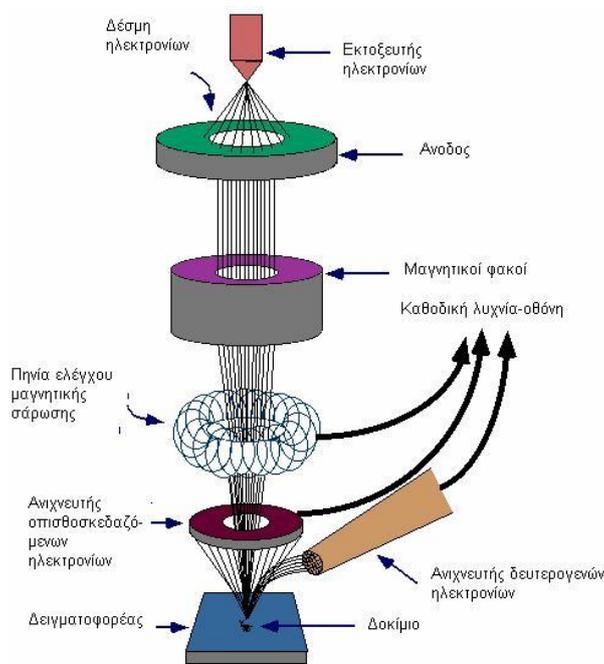
Αρχικά, για την ορθή λειτουργία του SEM, είναι απαραίτητη η ύπαρξη υψηλού κενού, τόσο μέσα στην κολώνα του μικροσκοπίου όσο και στον θάλαμο των δοκιμίων. Οι κυριότεροι λόγοι που επιβάλλουν την ανωτέρω συνθήκη είναι η αποφυγή σκέδασης της δέσμης των ηλεκτρονίων λόγω σύγκρουσης αυτών, τόσο με τα άτομα του αερίου όσο και με μόρια που προέρχονται από την ίδια την κολώνα ή το παρασκεύασμα, καθώς και η αποφυγή καύσης του νήματος βολφραμίου από το οποίο παράγεται η δέσμη ηλεκτρονίων [84].

Η γενική αρχή και τα βασικά στάδια λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.13, είναι:

- α. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων και επιτάχυνση αυτής προς το δοκίμιο μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- β. Δημιουργία λεπτής, εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, μέσω κυλινδρικών μαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου.
- γ. Καταγραφή των αλληλεπιδράσεων δέσμης- δοκιμίου από ανιχνευτές και μετατροπή τους σε εικόνα στη φθορίζουσα οθόνη.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα (filament) κατασκευασμένο συνήθως από βολφράμιο, δημιουργώντας ένα νέφος ηλεκτρονίων. Το νήμα

βρίσκεται στο άνω μέρος της στήλης του μικροσκοπίου και λειτουργεί ως κάθοδος. Η άνοδος βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης και είναι θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα με μία τάση της τάξης των 1-30 KV (accelerating voltage), με συνέπεια να ασκεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια [83,84].



Σχήμα 3.13: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου σάρωσης.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων, κατά την κίνηση της προς το δείγμα, επανεστιάζεται μέσω κυλινδρικών, μαγνητικών φακών. Η σάρωση γίνεται με τη βοήθεια πηγών σάρωσης, τα οποία ενεργοποιούνται από τη μεταβαλλόμενη τάση που παράγει η γεννήτρια σάρωσης. Το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μετακινεί τη δέσμη των ηλεκτρονίων, της οποίας το εστιασμένο σημείο σαρώνει την επιφάνεια που έχουμε επιλέξει.

Η δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δοκίμιο και παράγονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Επιπρόσθετα, εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (ορατή και ακτίνες X) από τις διεγέρσεις και τις αποδιεγέρσεις των ατόμων του δοκιμίου.

Δευτερογενή είναι τα ηλεκτρόνια που παράγονται λόγω ανελαστικής σκέδασης (συνοδεύεται από μεταβολή της ορμής) των ηλεκτρονίων της δέσμης από το δοκίμιο. Αυτά τα ηλεκτρόνια, που χαρακτηρίζονται από ενέργειες μικρότερες από 50eV, εκτινάσσονται από το δοκίμιο από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης και είναι ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους ή της

στοιβάδας αγωγιμότητας, δηλαδή ηλεκτρόνια χαλαρά συνδεδεμένα με τα άτομα του δοκιμίου.

Τα εν λόγω ηλεκτρόνια πρέπει να βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του δοκιμίου για να μπορούν να διαφύγουν, ως εκ τούτου, είναι χρήσιμα για την απεικόνιση του ειδώλου της επιφάνειας του δοκιμίου στο SEM. Ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων τα συλλέγει και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα για τη διαμόρφωση εικόνας σε κατάλληλη οθόνη, όπως έχει προαναφερθεί.

Οπισθοσκεδαζόμενα είναι ηλεκτρόνια της δέσμης που σκεδάζονται είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά κατά την πρόσκρουσή τους στην επιφάνεια του δοκιμίου. Έχουν μεγάλη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δοκίμιο. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό Z των ατόμων του δοκιμίου και μάλιστα αυξάνει όσο βαρύτερα είναι τα στοιχεία, δηλαδή όσο μεγαλύτερο Z έχουν.

Επομένως, η αλλαγή του ποσοστού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Τα παραπάνω ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτές που τα μετατρέπουν σε εικόνες, όπου τονίζονται ιδιαίτερα τόσο το ανάγλυφο όσο και οι διαφορές στη χημική σύνθεση μεταξύ διαφόρων συστατικών.

Η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων ionίζει τα άτομα του υλικού. Ηλεκτρόνια ακόμη και από τις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων διεγείρονται, εκτινάσσονται έξω από τα άτομα αφήνοντας τη θέση τους κενή. Η κενή αυτή θέση καταλαμβάνεται αμέσως από ηλεκτρόνια εξωτερικών στιβάδων. Κατά την μετάβαση αυτή των ηλεκτρονίων από εξωτερικές προς εσωτερικές στοιβάδες εκπέμπονται φωτόνια ορισμένης συχνότητας. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκλύεται είναι είτε χαμηλής ενέργειας που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα, αν η αρχική άδεια ηλεκτρονική κατάσταση είναι σε εξωτερική στιβάδα, είτε φάσμα ακτίνων X αν ανήκει σε εσωτερική στιβάδα.

Η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του είδους του ατόμου και της στοιβάδας, οπότε με τη χρήση κατάλληλου ανιχνευτή (φασματόμετρου) είναι δυνατό να ταυτοποιήσουμε το στοιχείο από το οποίο προήλθε, να απεικονίσουμε

τη χημική σύσταση του εξεταζόμενου δοκιμίου και να χαρτογραφήσουμε την κατανομή των στοιχείων από τα οποία αποτελείται [83,84].

3.4.4.3 Πειραματική Διαδικασία

Απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό εικόνας κατά τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι η χρήση αγώγιμων στο σύνολό τους δοκιμίων και η ύπαρξη κατάλληλης σύνδεσης με τη γείωση. Τα παραπάνω συνεισφέρουν στην απομάκρυνση των χρησιμοποιούμενων ηλεκτρονίων της δέσμης του μικροσκοπίου, προς αποφυγή φθορισμών που κάνουν την εικόνα δυσδιάκριτη. Στην περίπτωση που απαιτείται εξέταση μη αγώγιμων δοκιμίων, είναι απαραίτητη η επίστρωση της προς εξέταση επιφάνειας με αγώγιμο υλικό, που μπορεί να είναι γραφίτης ή χρυσός [84].

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 6380 LV, σε συνδυασμό με τον ανιχνευτή ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (EDS) Inca Excite της Oxford Instruments. Η εφαρμοζόμενη τάση στην άνοδο ήταν 20 KV, ενώ η απόσταση εργασίας ήταν 15mm. Επιπρόσθετα, εφαρμόστηκε κενό με τη χρήση αντλίας ελαίου διαχύσεως της τάξης των 10^{-4} Pa.



Εικόνα 3.5: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL 6380 LV.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4: Σύνθεση Νανοϋβριδικών Υλικών Οξειδίου του Γραφενίου (GO) με Δισεληνίδιο του Μαγγανίου ($MnSe_2$)

Η πειραματική διαδικασία μπορεί να διακριθεί σε δύο στάδια, τη σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου (GO) και στη συνέχεια την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων δισεληνιδίου του μαγγανίου ($MnSe_2$) στα νανοφύλλα του GO. Η σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών, εκτός από GO, πραγματοποιήθηκε και με τη χρήση καρβοξυλιωμένου οξειδίου του γραφενίου (cGO). Για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών επιλέχθηκαν οι τρεις παρακάτω μέθοδοι:

α. Σύνθεση $GO/MnSe_2$ με Ιοντικό Υγρό (Ionic Fluid) και Διαλυτοθερμική (Solvothermal) Μέθοδο.

β. Σύνθεση $GO/MnSe_2$ με τη Μέθοδο MAILs.

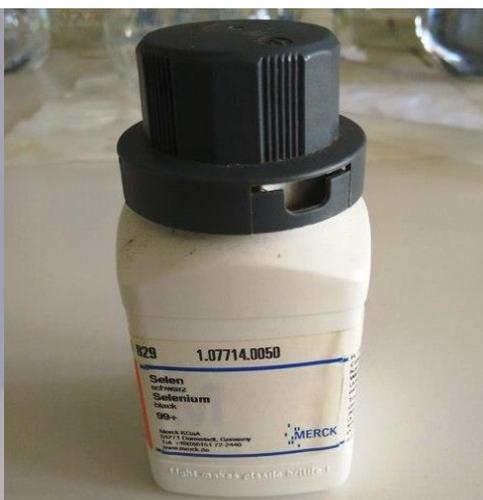
γ. Σύνθεση $GO/MnSe_2$ με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση (Electrostatic Self Assembly) και Διαλυτοθερμική (Solvothermal) Μέθοδο.

4.1 Πρώτες Ύλες - Αντιδραστήρια

Ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου (GO) χρησιμοποιήθηκε σκόνη καθαρού γραφίτη (Graphite powder) της εταιρείας Alfa Aesar, ~ 200 mesh και καθαρότητας 99,999% (Εικόνα 4.1.1).



Εικόνα 4.1.1: Σκόνη γραφίτη Alfa Aesar.



Εικόνα 4.1.2: Σκόνη σεληνίου Merck.

Επίσης στις διάφορες φάσεις της σύνθεσης του GO, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια-πρώτες ύλες:

- Θειικό οξύ (Sulfuric Acid), με μοριακό τύπο H_2SO_4 και μοριακό βάρος 98,08 g/mol, καθαρότητας 98%, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Νιτρικό νάτριο (Sodium Nitrate), με μοριακό τύπο NaNO_3 και μοριακό βάρος 84,99 g/mol, καθαρότητας 99%+, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Υπερμαγγανικό κάλιο (Potassium permanganate) με μοριακό τύπο KMnO_4 και με μοριακό βάρος 158,03 g/mol, καθαρότητας 99%, της εταιρείας Merck.
- Υπεροξειδίο του υδρογόνου (Hydrogen Peroxide) με μοριακό τύπο H_2O_2 και με μοριακό βάρος 34,01 g/mol, καθαρότητας 30%, της Sigma Aldrich.
- Ακετόνη (Acetone) με μοριακό τύπο $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ και με μοριακό βάρος 58,08 g/mol, καθαρότητας 99,5%, της Sigma Aldrich.

Στην καρβοξυλίωση του GO χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια-πρώτες ύλες:

- Υδροξειδίο του νατρίου (Sodium hydroxide) με μοριακό τύπο NaOH και με μοριακό βάρος 40 g/mol, καθαρότητας 98%, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Χλωροοξικό οξύ (Chloroacetic acid) με μοριακό τύπο ClCH_2COOH και μοριακό βάρος 94,50 g/mol, καθαρότητας 99%, της εταιρείας Sigma Aldrich.
- Υδροχλωρικό οξύ (Hydrochloric acid) με μοριακό τύπο HCl και μοριακό βάρος 36,46 g/mol, καθαρότητας 37%, της εταιρείας Sigma Aldrich.

Ως βασικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η αιθυλενογλυκόλη (Ethylene glycol, EG), με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ και μοριακό βάρος 62,07 g/mol, με πυκνότητα 1,115 g/cm³, καθαρότητας 99,5%, της εταιρείας Honeywell. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ (Nitric acid) με μοριακό τύπο HNO_3 και μοριακό βάρος 63,01 g/mol, καθαρότητας 70%, της Sigma Aldrich.

Η πηγή σεληνίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν σκόνη σεληνίου (Selenium powder) της εταιρείας Merck, καθαρότητας 99%+ (Εικόνα 4.1.2). Πρόκειται για υλικό υψηλής τοξικότητας και απαιτούνται ειδικά μέτρα προσωπικής προστασίας (μάσκα, γυαλιά, γάντια) κατά τον χειρισμό του.

Ως πηγή μαγγανίου χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά άλατα του μαγγανίου, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση που θα έχει αυτή η διαφοροποίηση στο τελικό προϊόν. Οι ενώσεις που επιλέχθηκαν ήταν το ένυδρο θειικό μαγγάνιο (manganese sulphate monohydrate), με μοριακό τύπο $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και μοριακό βάρος 161,87 g/mol, της εταιρείας PanReac (Εικόνα 4.1.3) και το διένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο (manganese chloride dihydrate) με μοριακό τύπο $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μοριακό βάρος 169,01 g/mol, της εταιρείας Merck (Εικόνα 4.1.4).

Το ιοντικό υγρό που επιλέχθηκε ήταν το τετραφθοροβορικό άλας του 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ή αλλιώς $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, με μοριακό τύπο $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ και μοριακό βάρος 226,02 g/mol, με πυκνότητα $1,21 \text{ g/cm}^3$ και καθαρότητα 98%, της εταιρείας Sigma Aldrich (Εικόνα 4.1.5 και Σχήμα 4.1.1).

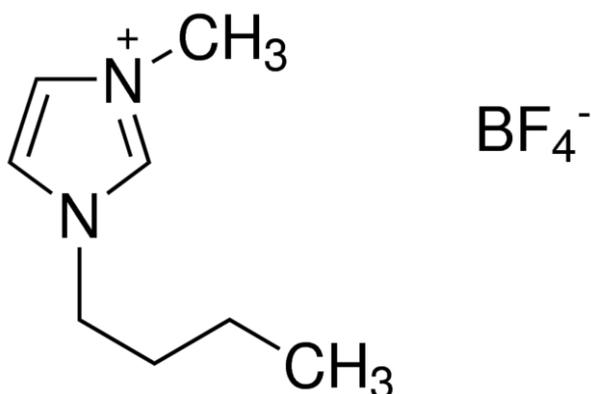


Εικόνα 4.1.3: Ένυδρο θειικό μαγγάνιο ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Εικόνα 4.1.4: Διένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Για την έκπλυση των υλικών πριν την ξήρασή τους χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη (Ethanol) με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ και μοριακό βάρος 46,07 g/mol, με πυκνότητα $0,789 \text{ g/cm}^3$, της Sigma Aldrich.



Εικόνα 4.1.5: Ιοντικό υγρό [Bmim]BF₄.



Σχήμα 4.1.1: Δομή του [Bmim]BF₄.

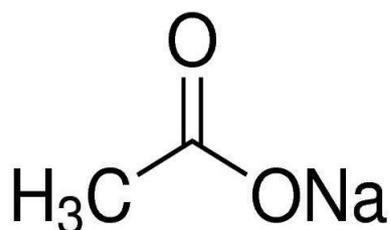
Για τη σύνθεση με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση (Self Assembly) χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια-πρώτες ύλες:

- Βρωμιούχο κετυλο-τριμεθυλαμμώνιο (Cetyl-trimethylammonium bromide, CTAB) με χημικό τύπο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ και μοριακό βάρος 364,45 g/mol, της εταιρείας Sigma Aldrich (Σχήμα 4.1.4).

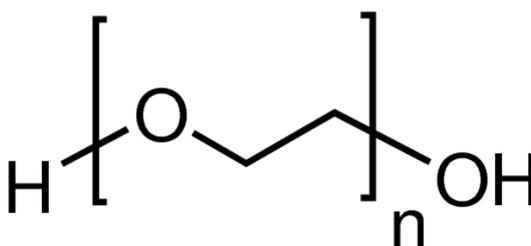
- Πολύ (νάτριο 4- στυρενοσουλφονικό) [Poly (sodium 4-styrene-sulfonate, PSS)] με χημικό τύπο $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})_n$ και μέσο μοριακό βάρος 1.000.000 g/mol της Sigma Aldrich (Σχήμα 4.1.5).

- Οξικό νάτριο (Sodium acetate, NaAc) με χημικό τύπο CH_3COONa και μοριακό βάρος 82,03 g/mol, καθαρότητας 99%, της Sigma Aldrich (Σχήμα 4.1.2).

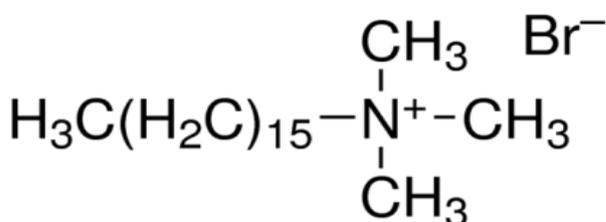
- Πολύ-αιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol 4000, PEG 4000) με χημικό τύπο $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ και μέσο μοριακό βάρος 4000 g/mol, της Sigma Aldrich (Σχήμα 4.1.3).



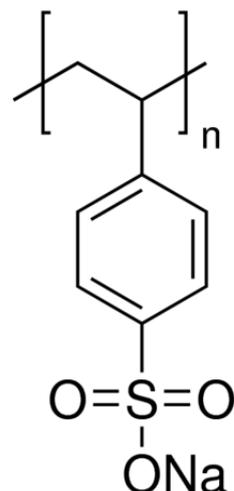
Σχήμα 4.1.2: Δομή NaAc



Σχήμα 4.1.3: Δομή PEG 4000



Σχήμα 4.1.4: Δομή CTAB.



Σχήμα 4.1.5: Δομή PSS.

4.2 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Το GO παρασκευάστηκε με τη χρήση της τροποποιημένης μεθόδου Hummers [86]. Η διαδικασία αποτελείται από τρία διακριτά βήματα:

α. Οξειδωση γραφίτη:

Σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει κρύο διάλυμα πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4 98%) και βρίσκεται υπό έντονη ανάδευση σε λουτρό πάγου (Εικόνα 4.2.1), προστίθενται 1g σκόνης γραφίτη και 0,75g νιτρικού νατρίου (NaNO_3). Το μείγμα αφήνεται στο λουτρό πάγου υπό έντονη ανάδευση για μία ώρα ενώ ταυτόχρονα προστίθενται σταδιακά, σε μικρές δόσεις, 4,5g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4).

Το λουτρό πάγου αποτρέπει την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας που μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη λόγω αντίδρασης των ισχυρών οξειδωτικών ενώσεων H_2SO_4 και KMnO_4 που υπάρχουν στο μείγμα. Κατά την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου η θερμοκρασία θα πρέπει να διατηρείται κάτω από τους 10°C . Στη συνέχεια το μείγμα παραμένει σε ανάδευση στο λουτρό πάγου για 2 ώρες υπό συνεχή παρακολούθηση. Μετά αφαιρείται το λουτρό πάγου και το μείγμα που έχει καφέ απόχρωση (Εικόνα 4.2.2) παραμένει υπό ανάδευση για διάστημα πέντε ημερών, προκειμένου η οξειδωση του γραφίτη να είναι πλήρης.



Εικόνα 4.2.1: Μείγμα σε λουτρό πάγου. Εικόνα 4.2.2: Μείγμα με την αφαίρεση του λουτρού.

β. Θέρμανση μείγματος:

Με το πέρας της αντίδρασης οξειδωσης, προστίθενται σταδιακά στο μείγμα υδατικό διάλυμα 5% θειικού οξέος (H_2SO_4), προκειμένου να γίνει διάσπαση των ιζημάτων άλατος που έχουν σχηματιστεί από την οξείδωση. Μετά την ολοκλήρωση της εξώθερμης αντίδρασης και τη σταθεροποίησή του, το μείγμα θερμαίνεται στους $98^\circ C$ για μία ώρα με τη χρήση θερμαινόμενης πλάκας, ενώ ταυτόχρονα αναδεύεται (Εικόνα 4.2.3). Όταν απομακρυνθεί από τη θερμαινόμενη πλάκα και εφόσον η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί κάτω από τους $60^\circ C$, προστίθενται στο μείγμα 4 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 , 30%) και αφήνεται υπό ανάδευση για δύο ώρες ακόμα.



Εικόνα 4.2.3: Μείγμα κατά το στάδιο θέρμανσης. Εικόνα 4.2.4: Τελικό προϊόν πριν την ξήρανση.

γ. Απομάκρυνση διαλύτη/Έκπλυση GO:

Στη συνέχεια, προκειμένου να απομακρυνθεί ο αρχικός διαλύτης, το μείγμα μεταφέρεται σε κατάλληλα φιαλίδια και ώστε να γίνει φυγοκέντριση για 10 λεπτά στις 4000 rpm στη συσκευή της Εικόνας 4.2.5.

Μετά παρασκευάζεται ένα διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4 , 98%) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 , 30%) και γίνεται έκπλυση του μείγματος για να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του $KMnO_4$ και των οξέων και των παραγώγων τους. Τα φιαλίδια τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων (Εικόνα 4.2.6) για 10 λεπτά ώστε να γίνει η αποφλοιώση του οξειδίου του γραφίτη σε GO και στη συνέχεια γίνεται εκ νέου φυγοκέντριση (10 λεπτά, 4000 rpm). Η ανωτέρω διαδικασία (έκπλυση - λουτρό υπερήχων - φυγοκέντριση) επαναλαμβάνεται μέχρι στο δημιουργούμενο ίζημα να μην παρατηρείται ύπαρξη λευκού άλατος.



4.2.5: Συσκευή φυγοκέντρισης.

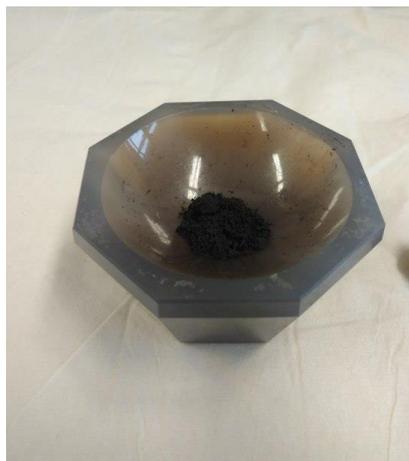


4.2.6: Λουτρό υπερήχων.

Ακολούθως, γίνεται 2 με 3 φορές κύκλος έκπλυσης και φυγοκέντρισης του μείγματος με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, προκειμένου να εξουδετερωθούν μεταλλικά ιόντα που μπορεί να υπάρχουν στο μείγμα. Μετά το μείγμα πλένεται με απιονισμένο νερό και φυγοκεντρείται (10 λεπτά 4000 rpm) 4 με 5 φορές, προκειμένου το όξινο pH να αυξηθεί σε 7 με την απομάκρυνση των όξινων μερών. Τέλος, γίνεται έκπλυση του ιζήματος με ακετόνη και φυγοκέντρισή του και το τελικό προϊόν (Εικόνα 4.2.4) ξηραίνεται στους $60^{\circ}C$ σε φούρνο υπό κενό για 12 ώρες. Μετά την ξήρανση, το προϊόν που παίρνουμε έχει φλοιώδη μορφή (Εικόνα 4.2.7) και απαιτείται λειοτρίβησή του σε ιγδίο από αχάτη (Εικόνα 4.2.8), ώστε να αποκτήσει μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, η οποία ζυγίζεται και τοποθετείται σε φιαλίδιο (Εικόνα 4.2.9).



Εικόνα 4.2.7: Προϊόν μετά την ξήρανση.



Εικόνα 4.2.8: Ιγδίο αχάτη.



Εικόνα 4.2.9: Τελικό προϊόν.

4.3 Σύνθεση Καρβοξυλιωμένου Οξειδίου του Γραφενίου (cGO)

Για την καρβοξυλίωση του GO, σε ποτήρι ζέσεως με 30 mL απιονισμένο νερό, προστίθενται 30 mg GO και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για μία ώρα. Στη συνέχεια στο μείγμα προστίθενται 1,2 g υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και 1 g χλωροοξικό οξύ (ClCH_2COOH) και αφήνεται σε λουτρό υπερήχων για άλλες δύο ώρες, ώστε να γίνει αποτελεσματικά η μετατροπή των υδροξυλομάδων και των εποξυ-ομάδων που υπάρχουν στο GO σε καρβοξυλομάδες. Ακολούθως παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl, 1M) προσθέτοντας 8,26 mL HCl (37,2%) σε 91,74 mL απιονισμένο νερό, με τη χρήση του οποίου γίνεται εξουδετέρωση του αρχικού μείγματος που είναι αλκαλικό με pH που κυμαίνεται από 12 έως 14.

Στη συνέχεια προστίθενται στο μείγμα 150 mL απιονισμένο νερό για να αφαιρεθούν τυχόν μη αντιδρώντα συστατικά και ακαθαρσίες. Μετά το μείγμα αφήνεται σε ηρεμία για 48 ώρες μέχρι να καθιζάνει πλήρως το καρβοξυλιωμένο οξείδιο του γραφενίου (cGO). Με την πάροδο 48 ωρών στο ποτήρι ζέσεως έχει δημιουργηθεί ίζημα που επιτρέπει την εύκολη αφαίρεση της μεγαλύτερης

ποσότητας του διαλύτη. Για καλύτερο διαχωρισμό γίνεται φυγοκέντριση (10 λεπτά, 4000rpm), απορρίπτεται το υπερκείμενο και το ίζημα ξηραίνεται στους 60°C σε φούρνο υπό κενό για 12 ώρες. Το τελικό προϊόν μετά την ξήρανση έχει επίσης φλοιώδη μορφή, ως εκ τούτου απαιτείται λειοτρίβησή του, ακολούθως ζύγιση και αποθήκευσή του [87].

4.4 Σύνθεση GO/MnSe₂ με Ιοντικό Υγρό (Ionic Fluid) και Διαλυτοθερμική (Solvothermal) Μέθοδο.

Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών GO/MnSe₂ ήταν η διαλυτοθερμική σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Bmim]BF₄ σε, σύμφωνα με μια παραλλαγή της διαδικασίας που ακολούθησαν οι Jiang et al. [70], όπως έχει περιγραφεί παραπάνω. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των διάφορων παραμέτρων στο τελικό προϊόν, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων, που περιγράφονται στον Πίνακα 4.1, ενώ παρακάτω αναλύεται η γενική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε με περισσότερες λεπτομέρειες.

Η σύνθεση του τελικού μείγματος που θα σφραγιστεί στο αυτόκλειστο, πραγματοποιείται με την ανάμειξη δύο αιωρημάτων A και B, τα οποία παρασκευάζονται με διαφορετικές διαδικασίες. Αρχικά, για το αιώρημα A, 30 mg GO ή cGO (που παρασκευάστηκαν συμφώνως §4.2 ή 4.3 της παρούσης, αντίστοιχα) προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως με 40 mL αιθυλενογλυκόλης (EG) που τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στο μείγμα προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα ιοντικού υγρού [Bmim]BF₄ και αφήνεται 10 λεπτά υπό ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθεται η ποσότητα του ένυδρου θειικού μαγγανίου (MnSO₄·H₂O) και γίνεται εκ νέου επιβολή υπερήχων για 30 λεπτά για να σχηματιστεί ένα σταθερό αιώρημα. Στο συγκεκριμένο στάδιο, σε ορισμένα δείγματα προστέθηκε διένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο (MnCl₂·2H₂O) αντί για MnSO₄·H₂O.

Για το αιώρημα B, σε δοχείο Teflon 100mL κατάλληλο για αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα, προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα σκόνης σεληνίου (Se powder) σε διάλυμα που αποτελείται από ίση ποσότητα αιθυλενογλυκόλης (EG) και νιτρικού οξέος (HNO₃, 5M) και αφήνεται υπό ανάδευση

για 10 λεπτά. Με την ολοκλήρωση της παρασκευής των δύο αιωρημάτων, το αιώρημα A προστίθεται στο αιώρημα B και αφήνεται εκ νέου υπό ανάδευση για 10 λεπτά.

Το αιώρημα που προκύπτει σφραγίζεται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα και τοποθετείται σε πυριαντήριο (Εικόνα 4.4.1) όπου θερμαίνεται στους 120°C για 12 ώρες. Μετά την ψύξη του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιείται φυγοκέντριση για 10 λεπτά στις 4000rpm για την απομάκρυνση του διαλύτη. Στη συνέχεια, γίνεται δύο φορές κύκλος έκπλυσης του ιζήματος με αιθανόλη (C₂H₅OH) και φυγοκέντρισης (10 λεπτά, 4000rpm) και το τελικό προϊόν ξηραίνεται σε πυριαντήριο στους 60°C για τουλάχιστον 12 ώρες. Μετά την ξήρανση (Εικόνα 4.4.2), απαιτείται λειοτρίβηση του υλικού σε ιγδίο από αχάτη, ώστε να αποκτήσει μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, η οποία ζυγίζεται και τοποθετείται σε φιαλίδιο.



Εικόνα 4.4.1: Πυριαντήριο.



Εικόνα 4.4.2: Υλικό μετά την ξήρανση.

4.5 Σύνθεση GO/MnSe₂ με τη Μέθοδο MAILs.

Στη δεύτερη πειραματική σειρά έγινε προσπάθεια σύνθεσης των νανοϋβριδικών υλικών με διαλυτοθερμική μέθοδο με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Bmim]BF₄ σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων, σύμφωνα με τη μέθοδο MAILs, που έχει περιγραφεί παραπάνω. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των διάφορων παραμέτρων στο τελικό προϊόν, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων, που περιγράφονται στον Πίνακα 4.2 που παρατίθεται σε παρακάτω ενότητα, ενώ στην παρούσα ενότητα αναλύεται η γενική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε με περισσότερες λεπτομέρειες.

Η σύνθεση του τελικού μείγματος που θα εκτεθεί στην μικροκυματική ακτινοβολία, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παραπάνω ενότητα με την παρασκευή και ανάμειξη δύο αιωρημάτων Α και Β. Αρχικά, για το αιώρημα Α, 30mg GO ή cGO (που παρασκευάστηκαν συμφώνως §4.2 ή 4.3 της παρούσης, αντίστοιχα) προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως με 40 mL αιθυλενογλυκόλης (EG) που τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στο μείγμα προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα ιοντικού υγρού [Bmim]BF₄ και αφήνεται 10 λεπτά υπό ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθεται η ποσότητα του ένυδρου θειικού μαγγανίου (MnSO₄·H₂O) και γίνεται εκ νέου επιβολή υπερήχων για 30 λεπτά για να σχηματιστεί ένα σταθερό αιώρημα.

Για το αιώρημα Β, σε δοχείο Teflon κατάλληλο για μικροκυματική ακτινοβολία (Εικόνα 4.5.1), προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα σκόνης σεληνίου (Se powder) σε διάλυμα που αποτελείται από ίση ποσότητα αιθυλενογλυκόλης (EG) και νιτρικού οξέος (HNO₃, 5M) και αφήνεται υπό ανάδευση για 10 λεπτά. Με την ολοκλήρωση της παρασκευής των δύο αιωρημάτων, το αιώρημα Α προστίθεται στο αιώρημα Β και αφήνεται εκ νέου υπό ανάδευση για 10 λεπτά.

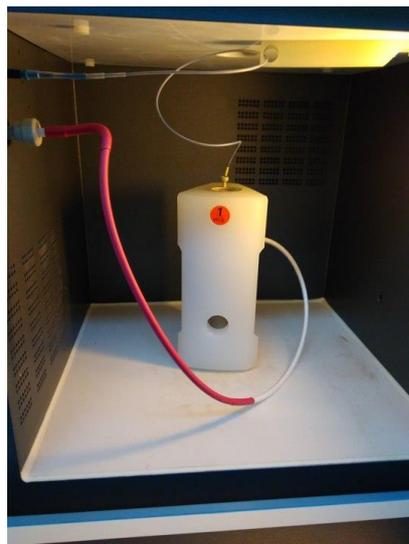


Εικόνα 4.5.1: Δοχείο Teflon.



Εικόνα 4.5.2: Οθόνη ελέγχου αντιδραστήρα μικροκυμάτων.

Ακολούθως το δοχείο Teflon με το τελικό μείγμα σφραγίζεται και τοποθετείται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων (Εικόνα 4.5.3), όπου συνδέονται οι αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας (Εικόνα 4.5.4) για να είναι δυνατή η παρακολούθηση των τιμών τους στην οθόνη ελέγχου (Εικόνα 4.5.2). Πριν την ακτινοβολήση, πρέπει να καθοριστούν οι παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 4.5.3: Αντιδραστήρας μικροκυμάτων. Εικόνα 4.5.4: Σύνδεση αισθητήρων με δοχείο Teflon.

Στη συγκεκριμένη πειραματική σειρά ορίστηκε πίεση έως 35 bar, θερμοκρασία 120°C και ενέργεια ακτινοβολίας 250 Watt. Ο συνολικός χρόνος που απαιτήθηκε για την ολοκλήρωση της διαδικασίας ήταν 95 λεπτά (15 λεπτά προθέρμανση αντιδραστήρα, 40 λεπτά ακτινοβολία και τέλος 40 λεπτά ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου) και το μείγμα βρισκόταν συνεχώς υπό μαγνητική ανάδευση.

Μετά την ψύξη του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιείται φυγοκέντριση για 10 λεπτά στις 4000 rpm για την απομάκρυνση του διαλύτη. Στη συνέχεια, γίνεται δύο φορές κύκλος έκπλυσης του ιζήματος με αιθανόλη (C₂H₅OH) και φυγοκέντριση (10 λεπτά, 4000 rpm) και το τελικό προϊόν ξηραίνεται σε πυριαντήριο στους 60°C για τουλάχιστον 12 ώρες. Μετά την ξήρανση, απαιτείται λειοτρίβηση του υλικού σε ιγδίο από αχάτη, ώστε να αποκτήσει μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, η οποία ζυγίζεται και τοποθετείται σε φιαλίδιο.

4.6 Σύνθεση GO/MnSe₂ με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση και Διαλυτοθερμική Μέθοδο.

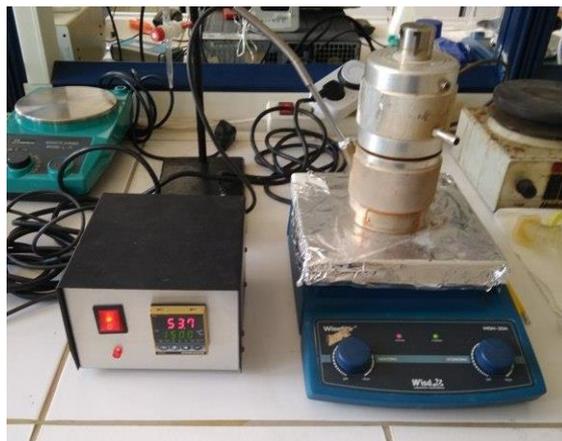
Τρίτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοϋβρικών υλικών είναι η Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση (Electrostatic Self Assembly) με τη βοήθεια μιας διαλυτοθερμικής μεθόδου. Οι ποσότητες και οι τύποι των αντιδραστηρίων περιγράφονται στον Πίνακα 4.3. Συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως με 133,3 mL υδατικού διαλύματος βρωμιούχου κετυλοτριμεθυλαμμωνίου (CTAB) 1% κ.β. προστίθενται 100mg GO (που παρασκευάστηκαν συμφώνως §4.2 της

παρούσης) και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά, προκειμένου το GO να διαλυθεί ομοιογενώς και να αποφλοιωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο.

Ακολούθως, πραγματοποιείται φυγοκέντριση για 10 λεπτά στις 4000 rpm για την απομάκρυνση του διαλύτη, έκπλυση του GO με απιονισμένο νερό και εκ νέου φυγοκέντριση (10 λεπτά, 4000 rpm). Στη συνέχεια, το GO προστίθεται σε 133,3 mL υδατικού διαλύματος από πολυ(νάτριο 4- στυρενοσουλφονικό) (PSS) υπό ανάδευση, ενώ ταυτόχρονα γίνεται επιβολή υπερήχων. Το αιώρημα που προκύπτει αποθηκεύεται για 12 ώρες και μετά για την απομάκρυνση της περίσσειας PSS πραγματοποιείται φυγοκέντριση (15 λεπτά, 4000 rpm).

Στη συνέχεια η σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού ολοκληρώνεται με διαλυτοθερμική (solvothermal) μέθοδο, όπως της διαδικασίας σύνθεσης υλικού με CNTs [69]. Αρχικά, το ενεργοποιημένο GO που λαμβάνεται μετά τις πλύσεις με τα επιφανειοδραστικά CTAB και PSS , προστίθεται σε 40mL αιθυλενογλυκόλης (EG) και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στο μείγμα προστίθενται 116mg σκόνης σεληνίου (Se powder) και 125mg διένυδρου χλωριούχου μαγγανίου ($MnCl_2 \cdot 2H_2O$) και γίνεται εκ νέου επιβολή υπερήχων για 10 λεπτά για να σχηματιστεί ένα σταθερό αιώρημα. Μετά προστίθενται σε αυτό 3,6g οξικού νατρίου (CH_3COONa ή αλλιώς $NaAc$) και 1g πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG 4000) και το μείγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά.

Το αιώρημα που προκύπτει μεταφέρεται σε θάλαμο Teflon και σφραγίζεται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα (100 ml) που θερμαίνεται στους $150^\circ C$ με τη χρήση διάταξης θερμαινόμενης πλάκας-θερμοστοιχείου για τον έλεγχο της θερμοκρασίας (Εικόνα 4.6.1) για 12 ώρες. Μετά το ίζημα που προκύπτει διαχωρίζεται μέσω διήθησης, ξεπλένεται με ακετόνη (CH_3COCH_3) και ξηραίνεται σε πυριαντήριο στους $60^\circ C$ για 12 ώρες. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται με λειοτρίβηση και έχει τη μορφή μαύρης σκόνης.



Εικόνα 4.6.1: Αυτόκλειστο σε διάταξη θερμαινόμενης πλάκας-θερμοστοιχείου.

4.7 Πειραματικά Δεδομένα

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, οι αρχικές αναλογίες υπολογίστηκαν με βάση τη στοιχειομετρία. Για σταθερή ποσότητα GO και ανάλογα με την ποσότητα του άλατος ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) προκύπτουν οι τιμές για τα Se, BmimBF₄ για το αιώρημα A. Οι ποσότητες για τα EG και HNO₃ του αιωρήματος B υπολογίστηκαν με βάση τη μεθοδολογία που ακολούθησαν οι Jiang et al. [70].

Κατά την εφαρμογή των δύο πρώτων μεθόδων έγινε και σύνθεση δειγμάτων χρησιμοποιώντας ποσότητες αντιδραστηρίων που ήταν κλάσματα των αρχικών αναλογιών. Στην τρίτη μέθοδο διατηρήθηκαν οι αρχικές αναλογίες. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι ακριβείς ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης, οι συνθήκες υπό τις οποίες έγινε η σύνθεση καθώς και η ποσότητα του τελικού προϊόντος που απέδωσε κάθε πειραματική διαδικασία.

Κωδικός Δείγματος	GO	MnSO ₄ H ₂ O	Se	BmimBF ₄	HNO ₃	EG	T	t	Απόδοση
	mg	mg	mg	mL	mL	mL	°C	h	mg
GO/MnSe ₂ _Auto1	30	125,2	116,8	0,138	5,84	40+5,84	120	12	85,2
GO/MnSe ₂ _Auto2	30	63	58,4	0,07	2,92	40+2,92	120	12	68,4
GO/MnSe ₂ _Auto3	30	31,5	29,2	0,035	1,5	40+1,5	120	12	40,3
GO/MnSe ₂ _Auto4	30	125,1	116,9	0,138	5,84	40+5,84	120	12	123,7
GO/MnSe ₂ _Auto5	30	63	58,5	0,07	2,92	40+2,92	120	12	47,3
GO/MnSe ₂ _Auto6	30	32	29,5	0,035	1,5	40+1,5	120	120	43,1
GO/MnSe ₂ _Auto7	30	130	120	2,92	5,9	40+5,9	180	12	140
GO/MnSe ₂ _Auto8	30	125	117	2,92	5,9	40+5,9	120	12	142
GO/MnSe ₂ _Auto9	30	125	117	0,14	5,9	40+5,9	180	12	101,6
GO/MnSe ₂ _Auto10	30	125	117	2,92	5,9	40+5,9	120	12	151,6
	GO	MnCl ₂ 2H ₂ O	Se	BmimBF ₄	HNO ₃	EG	T	t	Απόδοση
	mg	mg	mg	mL	mL	mL	°C	h	mg
GO/MnSe ₂ _Auto11	30	125,8	116	0,18	1,5	38+1,5	150	12	100,1
GO/MnSe ₂ _Auto12	30	126	116	0,18	1,5	38+1,5	120	12	97,2
GO/MnSe ₂ _Auto13	30	126	116	0,18	1,5	38+1,5	180	12	109,1

Πίνακας 4.1: Σύνθεση GO/MnSe₂ με Ιοντικό Υγρό και Διαλυτοθερμική Μέθοδο.

Κωδικός Δείγματος	GO	MnSO ₄ H ₂ O	Se	BmimBF ₄	HNO ₃	EG	T	t	Απόδοση
	mg	mg	mg	mL	mL	mL	°C	min	mg
GO/MnSe ₂ _MW1	30	125	116,9	0,138	5,84	40+5,84	120	40	101,1
GO/MnSe ₂ _MW2	30	63	58,5	0,07	2,92	40+2,92	120	40	70,4
GO/MnSe ₂ _MW4	30	125	116,8	0,138	5,84	40+5,84	120	40	101,3

Πίνακας 4.2: Σύνθεση GO/MnSe₂ με Μέθοδο MAILs.

Κωδικός Δείγματος	GO	MnCl ₂ 2H ₂ O	Se	CTAB	PSS	EG	T	t	Απόδοση
	mg	mg	mg	mL	mL	mL	°C	h	mg
GO/MnSe ₂ _CTAB/PSS1	100	125	116	133,3	133,3	40	150	12	260,1
GO/MnSe ₂ _CTAB/PSS2	100	125	116	133,3	133,3	38+1,5	150	12	248,8

Πίνακας 4.3: Σύνθεση GO/MnSe₂ με Ηλεκτροστατική Αυτό-συναρμολόγηση και Διαλυτοθερμική Μέθοδο.

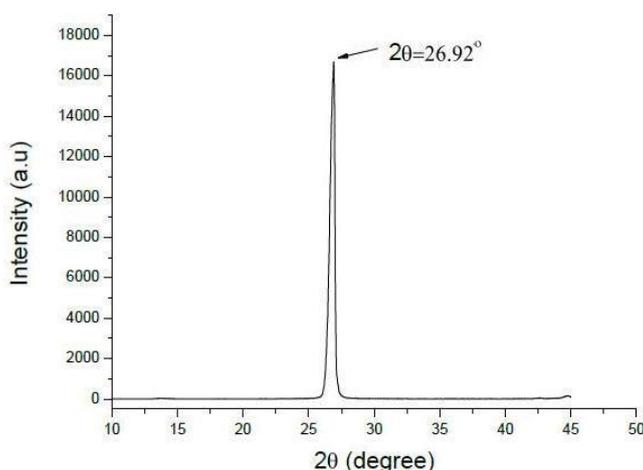
Κεφάλαιο 5: Παρουσίαση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων αλλά και ορισμένων βασικών αντιδραστηρίων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών που αναλύθηκαν στην παράγραφο 3.4 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω. Ο σκοπός που πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ήταν πρωτίστως για να επιβεβαιωθεί η επιτυχημένη σύνθεση GO/MnSe₂ ή GO/MnSe.

Επιπροσθέτως, κρίθηκε ιδιαίτερα σημαντικό να μελετηθεί η επίδραση καθεμίας από τις τρεις διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης που επιλέχθηκαν, στη σύσταση, στην ποιότητα και στη μορφή των τελικών προϊόντων και ουσιαστικά να καθοριστεί ποια είναι η βέλτιστη τεχνική. Τέλος, εφόσον χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων στις διάφορες πειραματικές σειρές, ήταν δυνατό να εξετασθεί η επίδραση και άλλων παραμέτρων στα τελικά προϊόντα.

5.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

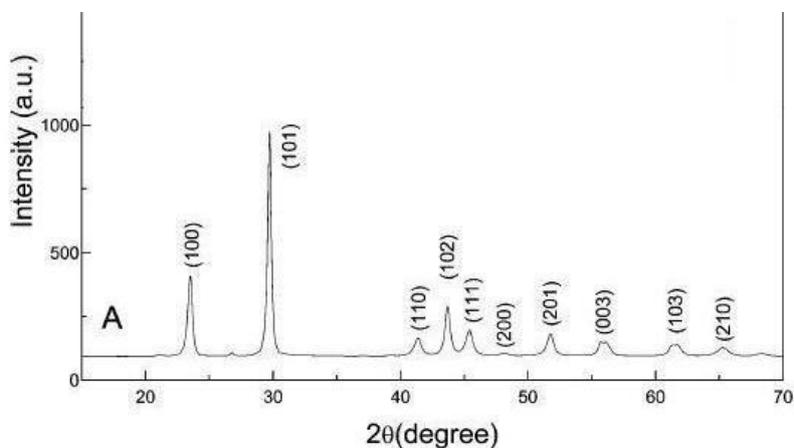
Για τη μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής των βασικών αντιδραστηρίων και των δειγμάτων και την ποιοτική τους εξέταση πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 5.1.1: Διάγραμμα ανάλυσης XRD σκόνης γραφίτη Alfa Aesar.

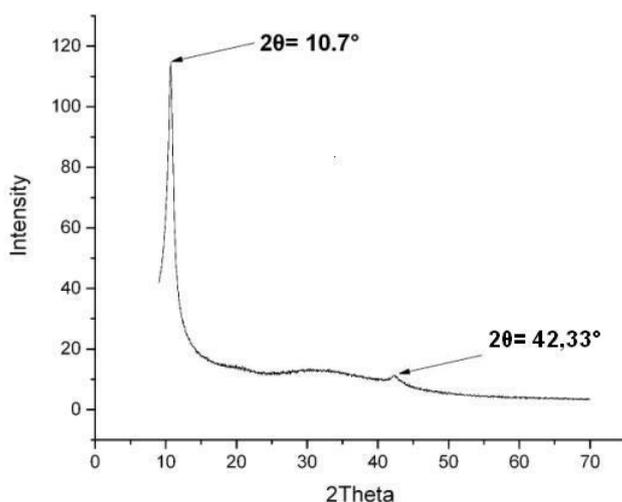
Στο Διάγραμμα 5.2.1 παρατηρείται μια κορυφή σε γωνία $2\theta = 26,92^\circ$, που αντιστοιχεί στην αντανάκλαση των επιπέδων (0 0 2). Από τον Νόμο του Bragg, για ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,5418\text{\AA}$, μπορεί να υπολογιστεί η

απόσταση d (d-spacing) μεταξύ των επιπέδων του γραφίτη, η οποία ισούται με 0,3312 nm [90].



Διάγραμμα 5.1.2: Διάγραμμα ανάλυσης XRD της σκόνης Se.

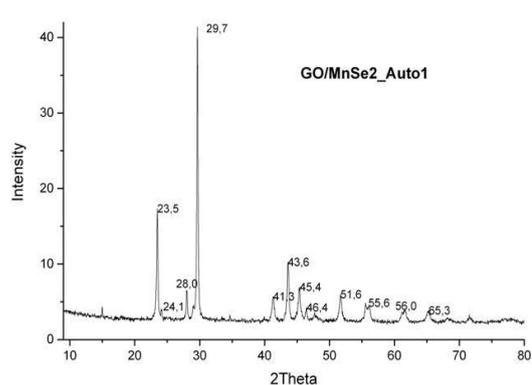
Το Διάγραμμα 5.1.2 είναι το χαρακτηριστικό γράφημα ανάλυσης XRD για σκόνη σεληνίου (Se powder), δηλαδή για το t-Se (τριγωνικό) και παρατηρούνται δύο κορυφές μεγάλης έντασης, που αντιστοιχούν στις αντανάκλασεις των επιπέδων (1 0 0), και (1 0 1) και αρκετές κορυφές με μικρότερη ένταση που αντιστοιχούν στα επίπεδα (1 1 0), (1 0 2), (1 1 1), (2 0 0), (2 0 1), (0 0 3), (1 0 3) και (2 1 0). Πρόκειται για υλικό που παρουσιάζει υψηλή κρυσταλλικότητα [88].



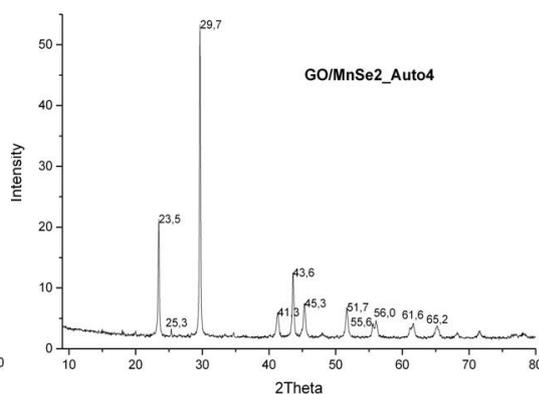
Διάγραμμα 5.1.3: Διάγραμμα ανάλυσης XRD του GO.

Στο Διάγραμμα 5.1.3 παρατηρείται μια κορυφή σε γωνία $2\theta=10,7^\circ$ που αντιστοιχεί στην αντανάκλαση των επιπέδων (0 0 1). Από τον Νόμο του Bragg μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση μεταξύ των επιπέδων του GO, d -

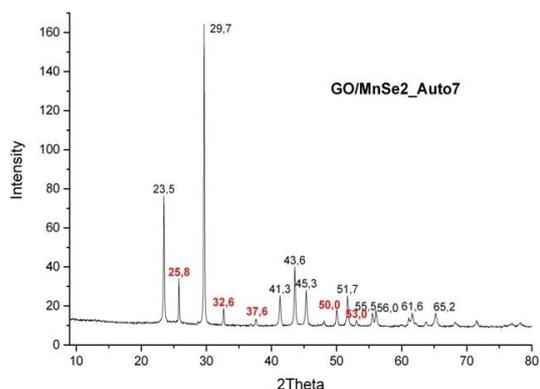
spacing= 0,827 nm. Μια πιο ασθενής κορυφή διακρίνεται σε γωνία $2\theta = 42,33^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην αντανάκλαση των επιπέδων (1 0 0). Συγκριτικά με την απόσταση των επιπέδων του γραφίτη (d -spacing= 0,3312 nm), η απόσταση στο GO είναι πολύ μεγαλύτερη και αυτό οφείλεται στην πιο αραιή στοίβαξη και στην παρουσία των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων και των ατελειών στη δομή του GO [90, 91]. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τα πιο χαρακτηριστικά δείγματα.



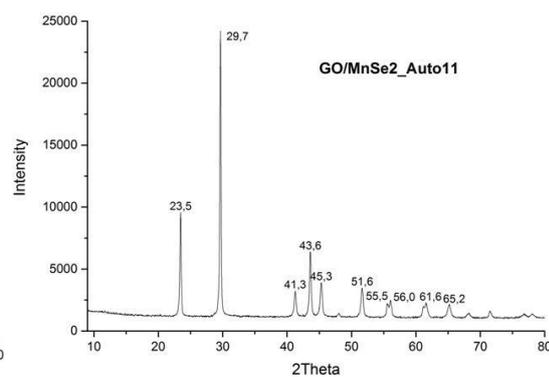
Διάγραμμα 5.1.4: XRD δείγματος
GO/MnSe₂_Auto1.



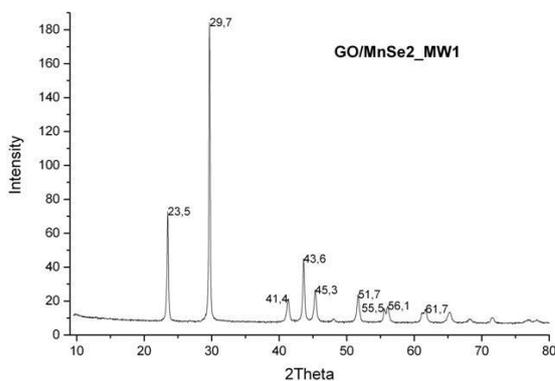
Διάγραμμα 5.1.5: XRD δείγματος
GO/MnSe₂_Auto4.



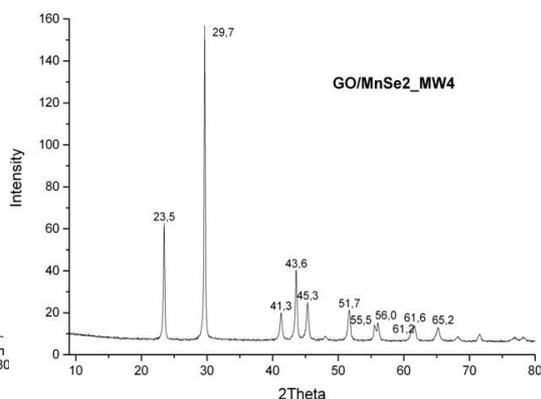
Διάγραμμα 5.1.6: XRD δείγματος
GO/MnSe₂_Auto7.



Διάγραμμα 5.1.7: XRD δείγματος
GO/MnSe₂_Auto11.

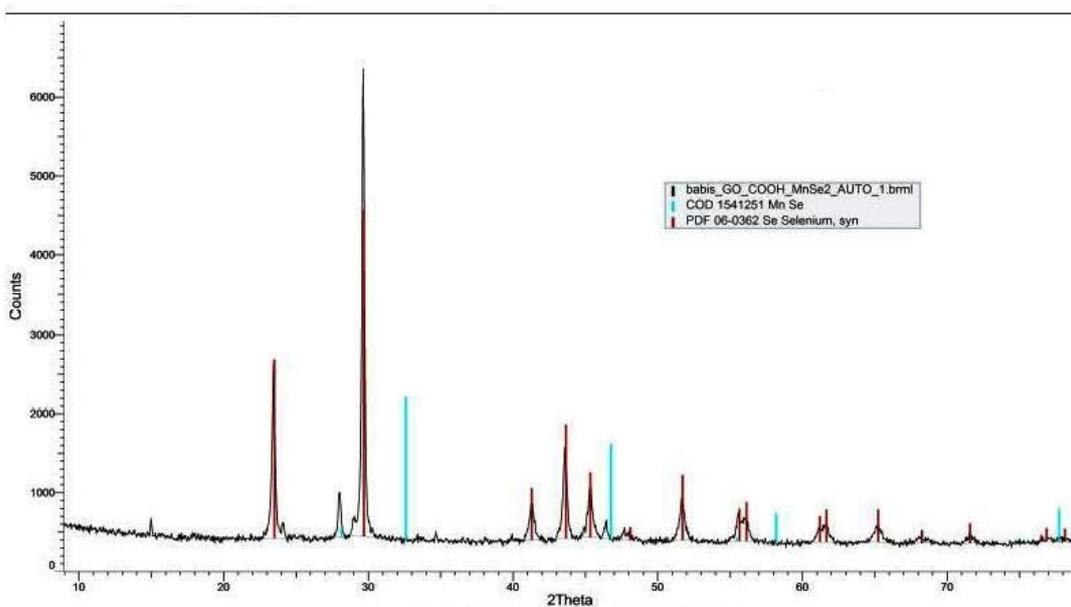


Διάγραμμα 5.1.8: XRD δείγματος
GO/MnSe₂_ MW1.



Διάγραμμα 5.1.9: XRD δείγματος
GO/MnSe₂_ MW4.

Στα παραπάνω διαγράμματα XRD των νανοϋβριδικών υλικών παρατηρούνται κυρίως οι κορυφές που αντιστοιχούν στις αντανάκλασεις της σκόνης σεληνίου (Διάγραμμα 5.1.2). Εξαιρέσεις αποτελούν το GO/MnSe₂_Auto1 και το GO/MnSe₂_Auto7. Στο δείγμα Auto1 παρατηρείται μια κορυφή σε γωνία 28°, η οποία ταιριάζει με την αντανάκλαση του επιπέδου (2 0 0) στο MnSe₂ ή το επίπεδο (1 1 1) για το α-MnSe. Το δείγμα Auto7 παρουσιάζει πέντε κορυφές σε γωνίες (κόκκινο χρώμα) που δεν ταιριάζουν με εκείνες που παρατηρούνται στα φάσματα XRD του σεληνίου, του MnSe ή του MnSe₂.

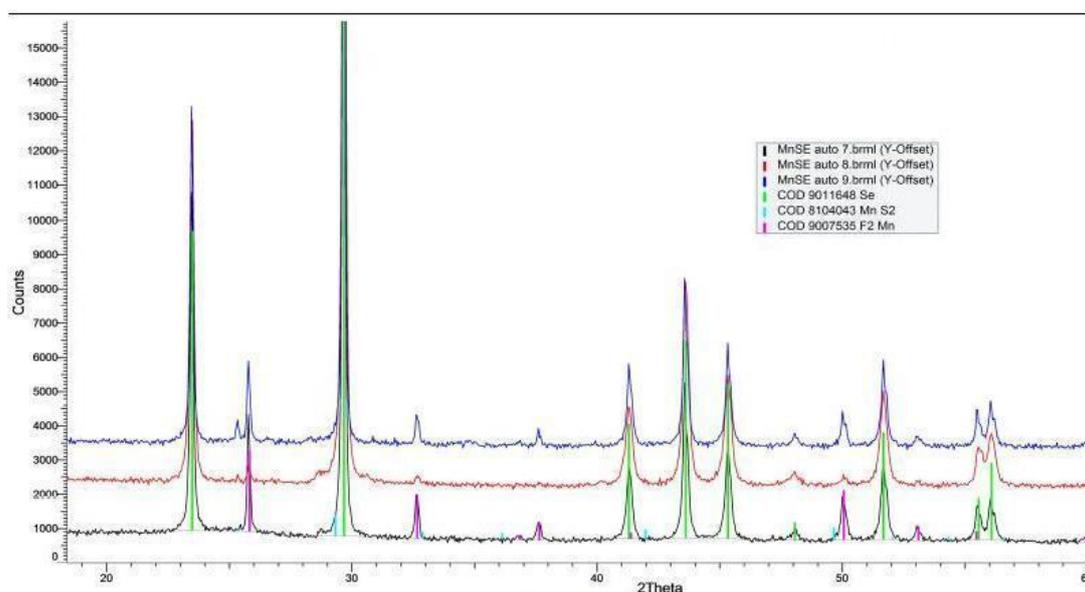


Διάγραμμα 5.1.10: Ταυτοποίηση δείγματος GO/MnSe₂_Auto1.

Για το δείγμα GO/MnSe₂_Auto1, πραγματοποιήθηκε αναζήτηση στη βάση δεδομένων της συσκευής XRD, για την ταυτοποίηση της κορυφής και το

αποτέλεσμα απεικονίζεται στο Διάγραμμα 5.1.10. Η ύπαρξη κορυφών στις γωνίες 28° και $46,4^\circ$ μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη στο δείγμα μικρών ποσοτήτων MnSe [επίπεδα (1 1 1) και (2 2 0)] ή MnSe₂ [επίπεδα (2 0 0) και (3 1 1)] [89, 92, 93].

Παρόμοιες κορυφές με το GO/MnSe₂_Auto7 παρουσίασαν τα δείγματα GO/MnSe₂_Auto8 και GO/MnSe₂_Auto9. Ως εκ τούτου, πραγματοποιήθηκε εκ νέου αναζήτηση στη βάση δεδομένων της συσκευής XRD, προκειμένου να γίνει ταυτοποίηση των φασμάτων και το αποτέλεσμα απεικονίζεται στο Διάγραμμα 5.1.11.



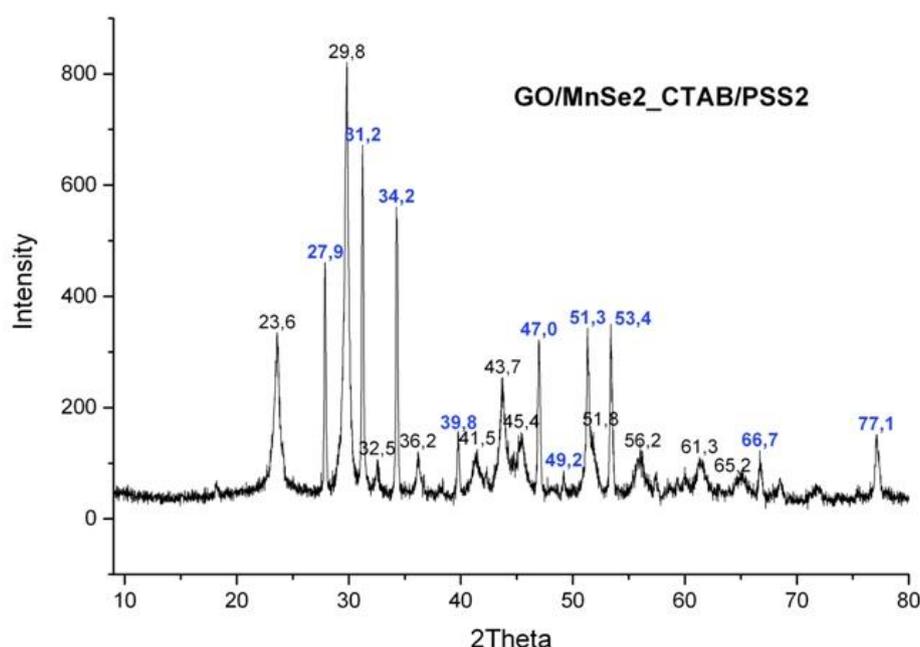
Διάγραμμα 5.1.11: Ταυτοποίηση δειγμάτων Auto7, Auto8 και Auto9.

Στο διάγραμμα 5.1.11 διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του t-Se, ενώ δεν υπάρχουν κορυφές που αντιστοιχούν στο MnSe₂. Σύμφωνα με την ανάλυση, οι κορυφές που παρουσιάζονται στις γωνίες $25,8^\circ$, $32,6^\circ$, $37,6^\circ$, 50° , 53° αντιστοιχούν στο διφθορίδιο του μαγγανίου (MnF₂). Το φθόριο πιθανότατα προέρχεται από το ιοντικό υγρό, το [Bmim]BF₄, με μοριακό τύπο C₈H₁₅BF₄N₂, που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών.

Κατόπιν των ανωτέρω, διακρίνεται ότι στα παραπάνω δείγματα, με εξαίρεση το GO/MnSe₂_Auto1 στο οποίο διαφαίνεται ύπαρξη μικρής ποσότητας MnSe ή/και MnSe₂, δεν έχει γίνει επιτυχής σύνθεση δισεληνιδίου του μαγγανίου. Για τη σύνθεση των παραπάνω δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι, η Διαλυτοθερμική με Ιοντικό Υγρό και η Μέθοδος MAILs, όπως και διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης (θερμοκρασία, χρονική διάρκεια) αλλά και

διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων (MnSO_4 , MnCl_2), όπως φαίνεται στους Πίνακες 4.1 και 4.2. Ως εκ τούτου, διαπιστώνεται ότι παρά τις διαφοροποιήσεις πολυάριθμων παραμέτρων της συνθετικής διαδικασίας δεν κατέστη δυνατή η σύνθεση των επιθυμητών νανοϋβριδικών υλικών.

Η τρίτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την επιτυχή σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών GO/ MnSe_2 ήταν η Ηλεκτροστατική Αυτο-συναρμολόγηση. Για τα δείγματα που προέκυψαν από αυτή την πειραματική σειρά (Πίνακας 4.3) το φάσμα ανάλυσης XRD απεικονίζεται στο Διάγραμμα 5.1.12.



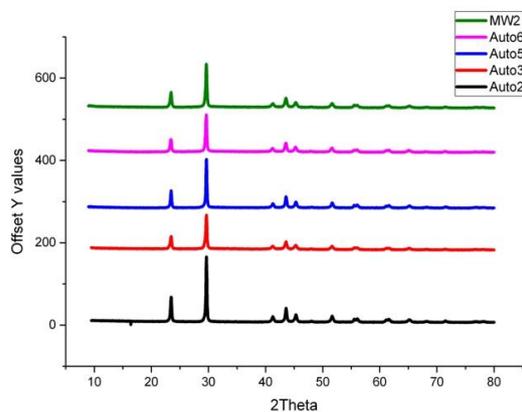
Διάγραμμα 5.1.12: XRD δείγματος GO/ MnSe_2 _CTAB/PSS2.

Στο Διάγραμμα 5.1.12 διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του t-Se, ενώ εμφανίζονται κορυφές σε γωνίες (μπλε χρώμα) που ταιριάζουν με εκείνες που παρατηρούνται στα φάσματα του MnSe_2 (και ορισμένες του MnSe). Σύμφωνα με την ανάλυση, οι κορυφές που παρουσιάζονται στις γωνίες $27,9^\circ$, $31,2^\circ$, $34,2^\circ$, $39,8^\circ$, 47° , $49,2^\circ$, $51,3^\circ$, $53,4^\circ$, $66,7^\circ$ και $77,1^\circ$ αντιστοιχούν στις αντανakλάσεις των επιπέδων (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (0 2 3), (3 2 1), (4 2 1) και (5 1 1) αντίστοιχα για το κυβικό MnSe_2 [89, 92, 93]. Επίσης, οι κορυφές που παρουσιάζονται στις γωνίες $27,9^\circ$, $32,5^\circ$, 47° και $56,2^\circ$ μπορεί να οφείλονται στην παρουσία α - MnSe και να αντιστοιχούν σε αντανakλάσεις των επιπέδων (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) και (3 1 1) αντίστοιχα [93].

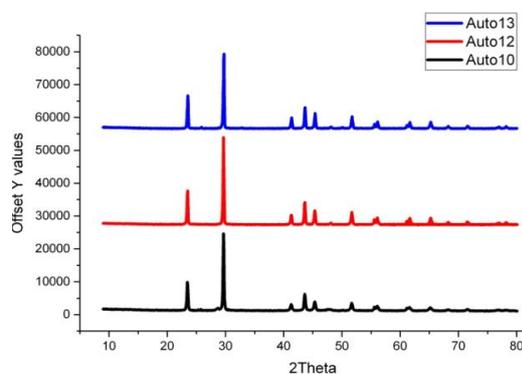
Με την εξίσωση Scherrer για τη γωνία $2\theta = 31,2^\circ$, στην οποία εμφανίζεται η υψηλότερη από τις κορυφές του φάσματος για το MnSe_2 , υπολογίζεται μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων ίσο με 40nm, παρόλο που στη βιβλιογραφία το μέγεθος αντίστοιχων υλικών κυμαίνεται από 100nm μέχρι 20 μm . Τυχόν σφάλμα στο πραγματικό μέγεθος μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι η εξίσωση Scherrer χρησιμοποιείται για τη μέτρηση κρυστάλλων έως 1 μm , οι οποίοι και προκαλούν διαπλάτυνση των κορυφών του διαγράμματος XRD [94].

Συνεπώς, από την ανάλυση του διαγράμματος XRD για το δείγμα $\text{GO/MnSe}_2\text{-CTAB/PSS2}$ αποδεικνύεται η επιτυχής σύνθεση χαλκογενιδίων του μαγγανίου και συγκεκριμένα δισεληνιδίου (MnSe_2) κυρίως, αλλά και σεληνιδίου του μαγγανίου (MnSe) με τη μέθοδο της Ηλεκτροστατικής Αυτο-συναρμολόγησης. Όμοια είναι τα συμπεράσματα και για το δείγμα $\text{GO/MnSe}_2\text{-CTAB/PSS1}$ που παρουσιάζει παρεμφερές διάγραμμα XRD.

Τα διαγράμματα XRD για τα υπόλοιπα δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν μόνο τις χαρακτηριστικές κορυφές του τριγωνικού σεληνίου, παρατίθενται παρακάτω ομαδοποιημένα στα διαγράμματα 5.1.13 και 5.1.14.



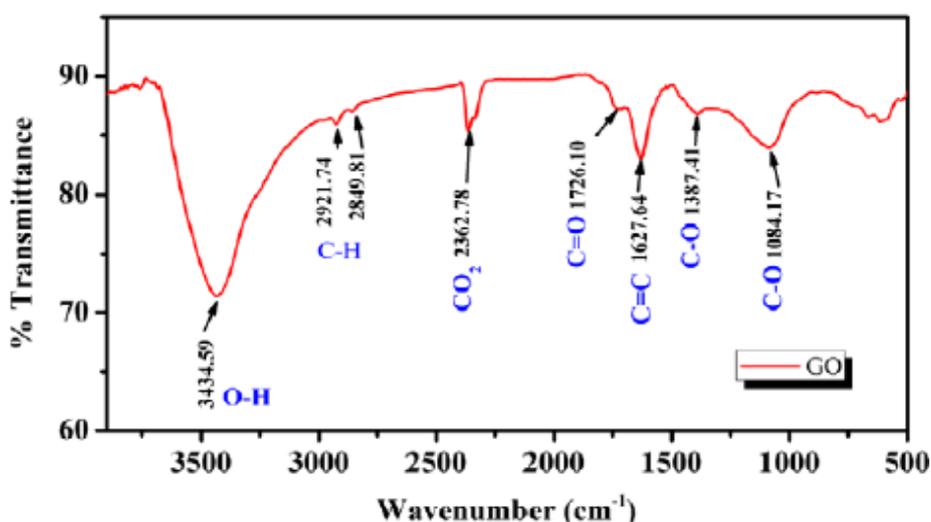
Διάγραμμα 5.1.13: XRD δειγμάτων Auto3, Auto5, Auto 6, MW2.



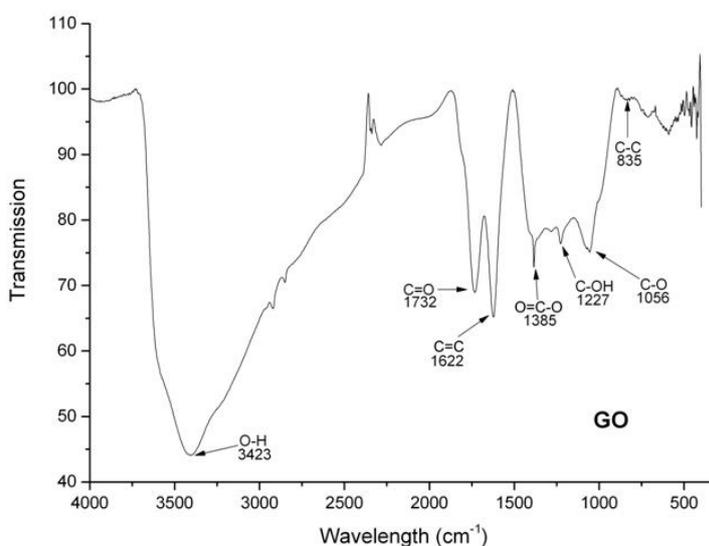
Διάγραμμα 5.1.14: XRD δειγμάτων Auto10, Auto 12, Auto 13.

5.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχημ. Fourier (FT-IR)

Στο Διάγραμμα 5.2.1 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα FTIR οξειδίου του γραφενίου στο οποίο εμφανίζονται οι κορυφές απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου που προστίθενται στη δομή του γραφενίου κατά την οξείδωσή του. Στο Διάγραμμα 5.2.2 παρατίθεται το φάσμα FTIR ενός δείγματος από το GO που παρασκευάστηκε με τη χρήση της τροποποιημένης μεθόδου Hummers [86].



Διάγραμμα 5.2.1: Χαρακτηριστικό φάσμα FTIR για GO [95].



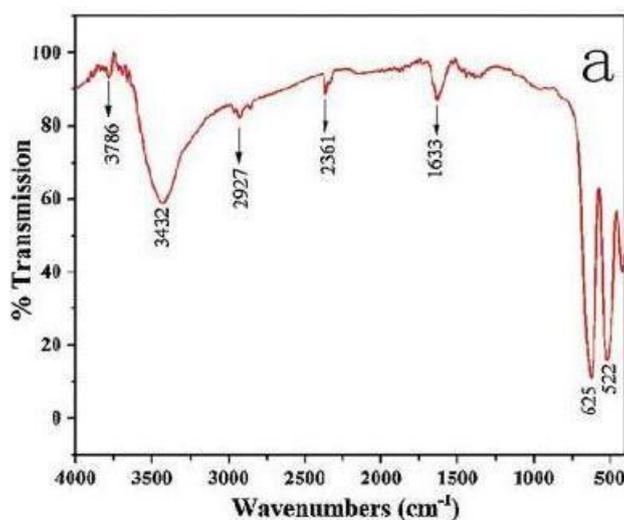
Διάγραμμα 5.2.2: Φάσμα FTIR δείγματος GO.

Αναλυτικότερα, στο Διάγραμμα 5.2.2 εμφανίζεται μία έντονη κορυφή στα 3423 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στις δονήσεις των προσφορημένων μορίων νερού και των υδροξυ-ομάδων, δηλαδή στους δεσμούς O-H. Στη συνέχεια παρατηρούνται

δύο έντονες κορυφές στα 1732 cm^{-1} και στα 1622 cm^{-1} . Η πρώτη αντιστοιχεί στη δόνηση των δεσμών C=O των καρβοξυλίων και των καρβονυλίων, ενώ η δεύτερη στις δονήσεις των αρωματικών δεσμών C=C του sp^2 γραφικού δικτύου. Στα 1385 cm^{-1} εμφανίζεται μια κορυφή που απεικονίζει την απορρόφηση του σύμπλοκου O=C-O των καρβοξυλίων.

Η επόμενη κορυφή παρουσιάζεται στα 1227 cm^{-1} και αντιστοιχεί στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-OH των καρβοξυλίων. Στα 1056 cm^{-1} παρατηρείται μια ακόμη κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O των επόξυ- και αλκοξυ-ομάδων. Τέλος, μια μικρότερης έντασης κορυφή στα 835 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των δεσμών C-C. Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι το GO που συντέθηκε για την πειραματική διαδικασία συμβαδίζει με την βιβλιογραφία και ταυτίζεται με το δομικό μοντέλο των Lerf-Klinowksi [95, 96].

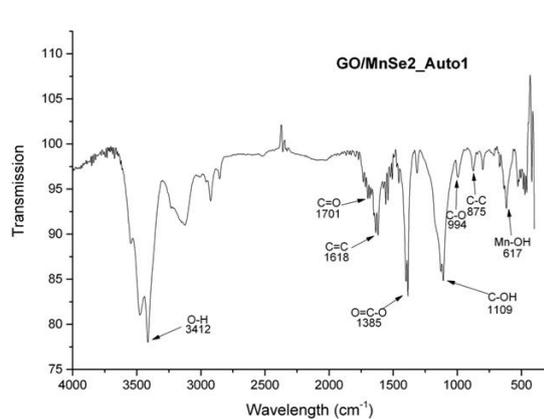
Από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD παραπάνω προέκυψε ότι στην πλειοψηφία των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν δεν έχει γίνει επιτυχής σύνθεση σεληνιδίων του μαγγανίου, με εξαίρεση τα δείγματα GO/MnSe₂_CTAB/PSS1, GO/MnSe₂_CTAB/PSS2 και ίσως το GO/MnSe₂_Auto1. Επομένως, δεν κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν τα φάσματα Raman για όλα τα δείγματα, αλλά θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν όσα θεωρείται ότι παρουσιάζουν ενδιαφέρον.



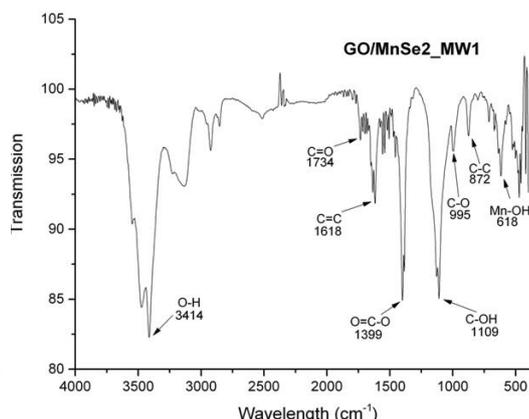
Διάγραμμα 5.2.3: Φάσμα FTIR για σεληνίδια του μαγγανίου [97].

Στο Διάγραμμα 5.2.3 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα FTIR για σεληνίδια του μαγγανίου, με τις κορυφές που βρίσκονται στην περιοχή γύρω

στα 600 cm^{-1} να αποδίδονται σε δεσμούς Mn-OH και εκείνες που βρίσκονται στην περιοχή οφείλονται $500\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ σε απορροφήσεις δεσμών Mn-Se [97, 98]. Η περιοχή σάρωσης για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν από 350 έως 4000 cm^{-1} , με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η πλήρης απεικόνιση του φάσματος FTIR.



Διάγραμμα 5.2.4: Φάσμα FTIR
GO/MnSe2_Auto1.

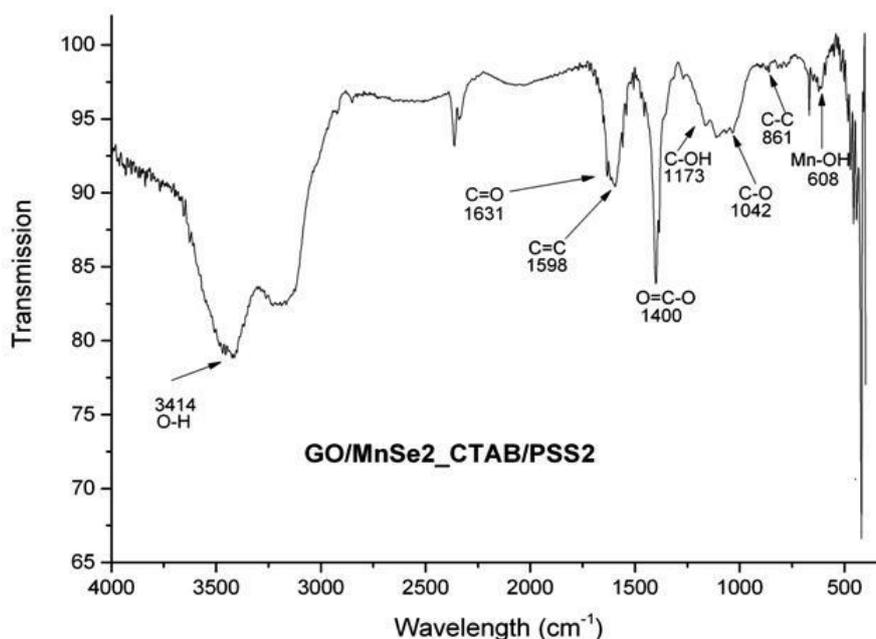


Διάγραμμα 5.2.5: Φάσμα FTIR
GO/MnSe2_MW1.

Ενδεικτικά, στα Διαγράμματα 5.2.4 και 5.2.5 για τα δείγματα GO/MnSe2_Auto1 και GO/MnSe2_MW1 παρατηρούνται όλες οι κορυφές απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου που υπάρχουν στη δομή του GO. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται οι κορυφές παρουσίας δεσμών O-H στα 3412 cm^{-1} (Auto1) και 3414 cm^{-1} (MW1), οι κορυφές C=O στα 1701 cm^{-1} (Auto1) και 1734 cm^{-1} (MW1). Οι κορυφές των δεσμών C=C παρουσιάζονται στα 1618 cm^{-1} (Auto1, MW1) και οι κορυφές C-OH στα 1109 cm^{-1} (Auto1, MW1).

Οι κορυφές των δεσμών O=C-O στα 1385 cm^{-1} (Auto1) και 1399 cm^{-1} (MW1), ενώ οι κορυφές C-O και C-C στα 994 cm^{-1} (Auto1) και 995 cm^{-1} (MW1) και 875 cm^{-1} (Auto1) και 874 cm^{-1} (MW1), αντίστοιχα. Επίσης παρουσιάζονται κορυφές στα 617 cm^{-1} (Auto1) και στα 618 cm^{-1} (MW1) που μπορούν να αποδοθούν σε δεσμούς Mn-OH σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Τέλος, η μορφή και των δύο φασμάτων στην περιοχή $350\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ τείνει περισσότερο προς το φάσμα FTIR του GO (Διάγραμμα 5.2.2) παρά στο φάσμα των σεληνιδίων του μαγγανίου (Διάγραμμα 5.2.3), με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η μη επιτυχής σύνθεση MnSe ή MnSe₂ στα δείγματα αυτά.

Αντίθετα, στο φάσμα FTIR του δείγματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS2 (Διάγραμμα 5.2.6), στην περιοχή 350-500 cm⁻¹ παρατηρούνται κορυφές πολύ μεγάλης έντασης γεγονός που συνηγορεί υπέρ της επιτυχούς σύνθεσης MnSe ή MnSe₂. Στο Διάγραμμα 5.2.6, επίσης εμφανίζονται οι κορυφές δεσμών O-H στα 3414 cm⁻¹ και δεσμών C=O στα 1631 cm⁻¹. Η κορυφή των απορροφήσεων των δεσμών C=C παρουσιάζεται στα 1598 cm⁻¹ και η κορυφή C-OH στα 1173 cm⁻¹. Η κορυφή των δεσμών O=C-O εμφανίζεται στα 1400 cm⁻¹, ενώ οι κορυφές C-O και C-C στα 1042 cm⁻¹ και στα 861 cm⁻¹ αντίστοιχα. Τέλος υπάρχει και κορυφή στα 608 cm⁻¹, που μπορεί να αποδοθεί στους δεσμούς Mn-OH σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.



Διάγραμμα 5.2.6: Φάσμα FTIR δείγματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS2.

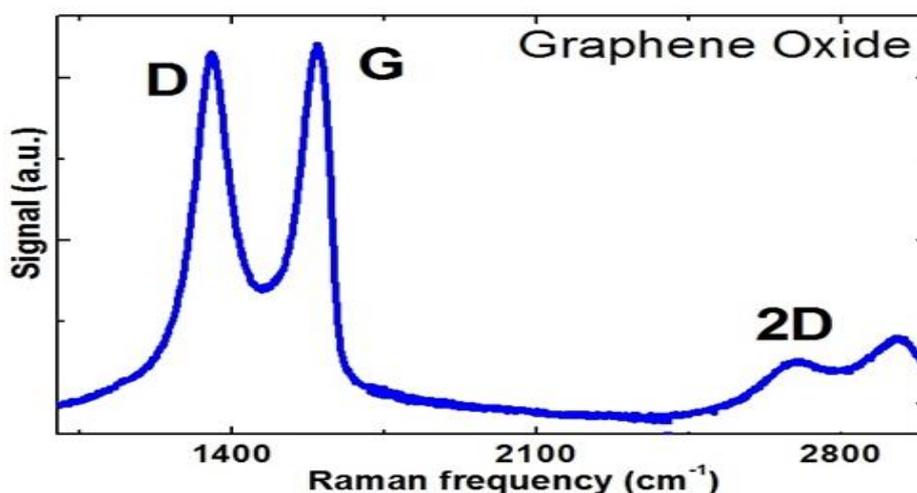
5.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται εκτεταμένα για τον χαρακτηρισμό νανοδομών από άνθρακα με sp² υβριδισμό, όπως το γραφένιο, και βοηθά στη μελέτη της επίδρασης των διαταραχών στη δομή τους. Από ένα φάσμα σκέδασης Raman μπορούν να αντληθούν πληροφορίες όσον αφορά στις δονήσεις, στις περιστροφές και σε άλλες ενδομοριακές μεταβάσεις.

Το φάσμα Raman του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει μια κορυφή D στην περιοχή 1350-1360 cm⁻¹, η οποία είναι αποτέλεσμα των ατελειών της

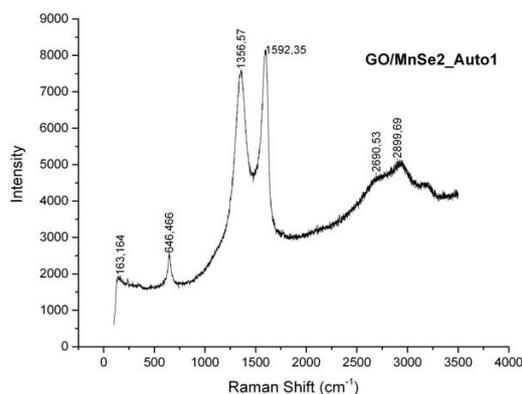
δομής λόγω της παρουσίας των χαρακτηριστικών ομάδων του οξυγόνου. Στην περιοχή $1570-1580\text{ cm}^{-1}$, εμφανίζεται η κορυφή G, η οποία είναι κύριο χαρακτηριστικό για όλες τις νανοδομές άνθρακα με sp^2 υβριδισμό και οφείλεται στην τάνυση των δεσμών C-C.

Τέλος, η κορυφή 2D (ή G') εμφανίζεται στην περιοχή $2500-2800\text{ cm}^{-1}$, εξαρτάται από την ενέργεια διέγερσης του laser και είναι και αυτή παρούσα στα φάσματα των sp^2 ανθρακικών δομών. Ο λόγος μεταξύ των εντάσεων των κορυφών D και G έχει χρησιμοποιηθεί ως μέτρο για τις υπάρχουσες διαταραχές στις γραφενικές δομές. Η παρουσία των κορυφών D και G επιβεβαιώνει την δημιουργία γραφενίου. Οι κορυφές μετατοπίζονται και αλλάζουν ένταση ανάλογα με πόσα γραφενικά στρώματα αποτελούν το ανθρακικό υλικό που εξετάζεται. Με τη φασματοσκοπία Raman μπορούν επίσης να μελετηθούν οι μεταβολές στη δομή του GO μετά την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων [102, 103].

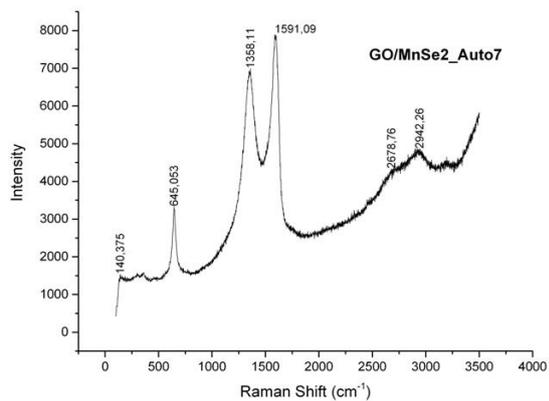


Διάγραμμα 5.3.1: Φάσμα Raman του GO.

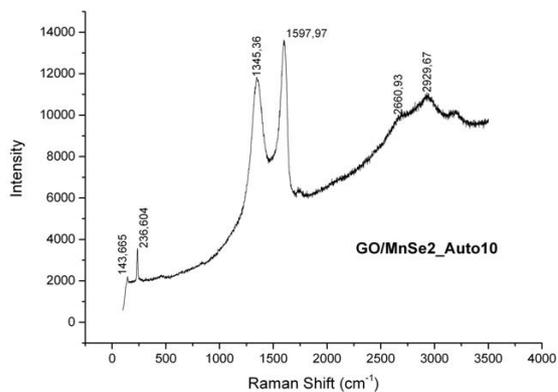
Από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD προέκυψε ότι στην πλειοψηφία των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν δεν έχει γίνει επιτυχής σύνθεση σεληνιδίων του μαγγανίου, με εξαίρεση τα δείγματα GO/MnSe₂_CTAB/PSS1, GO/MnSe₂_CTAB/PSS2 και ίσως το GO/MnSe₂_Auto1. Επομένως, δεν κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν τα φάσματα Raman για όλα τα δείγματα, αλλά θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν μόνο τα πιο χαρακτηριστικά και όσα θεωρείται ότι παρουσιάζουν ενδιαφέρον.



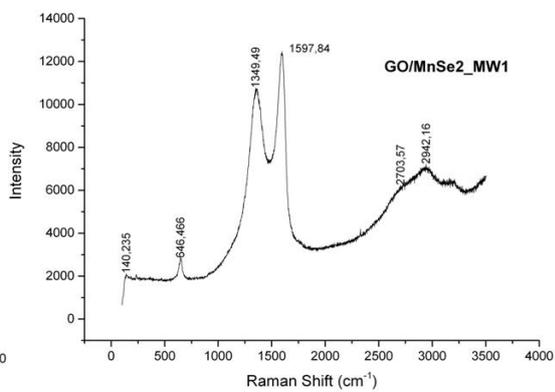
Διάγραμμα 5.3.2: Φάσμα Raman δείγματος GO/MnSe2_Auto1.



Διάγραμμα 5.3.3: Φάσμα Raman δείγματος GO/MnSe2_Auto7.



Διάγραμμα 5.3.4: Φάσμα Raman δείγματος GO/MnSe2_Auto10.

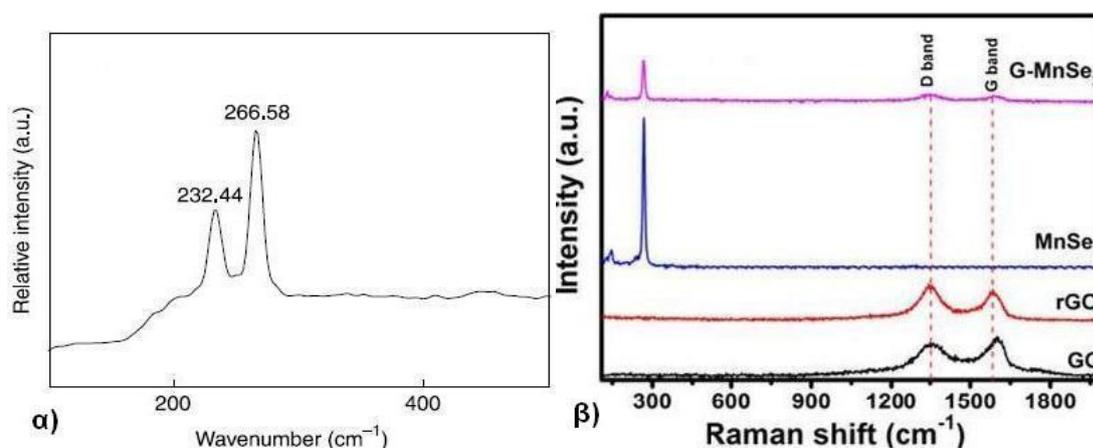


Διάγραμμα 5.3.5: Φάσμα Raman δείγματος GO/MnSe2_MW1.

Στα ανωτέρω διαγράμματα παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του GO, δηλαδή αρχικά η D στο 1356,57 (Auto1), 1358,11 (Auto7), 1345,36 (Auto10) και 1349,49 (MW1). Η κορυφή G παρουσιάζεται στο 1592,35 (Auto1), 1591,09 (Auto7), 1597,97 (Auto10) και 1597,84 (MW1). Η κορυφή 2D είναι λιγότερο εμφανής αλλά εντοπίζεται στα φάσματα στο 2609,53 (Auto1), 2678,76 (Auto7), 2660,93 (Auto10) και 2703,57 (MW1). Η κορυφή που παρουσιάζεται σε όλα τα φάσματα εκτός του δείγματος GO/MnSe2_Auto10 στην περιοχή $645-650\text{ cm}^{-1}$, πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία οξειδίων που περιέχουν μαγγάνιο στο δείγμα [100].

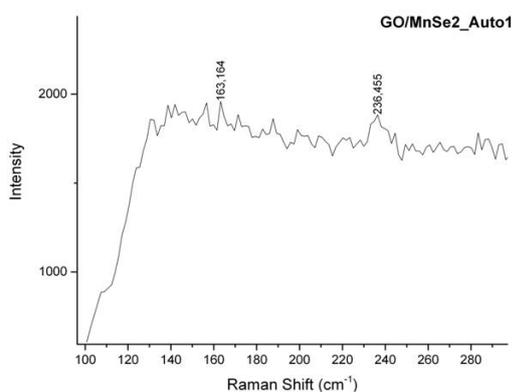
Στη βιβλιογραφία οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα Raman του MnSe₂ είναι δύο και βρίσκονται στην περιοχή μεταξύ $230-270\text{ cm}^{-1}$. Συγκεκριμένα για το MnSe₂ σε θερμοκρασία δωματίου, παρατηρούνται στο 232,44 και στο 266,58 [69, 99,101]. Οι δύο αυτές κορυφές εξασθενούν αλλά παραμένουν ορατές στην ίδια περιοχή και στο φάσμα Raman των νανοϋβριδικών υλικών GO/MnSe₂,

στο οποίο είναι εμφανείς και οι χαρακτηριστικές κορυφές D και G των γραφενικών δομών [69].

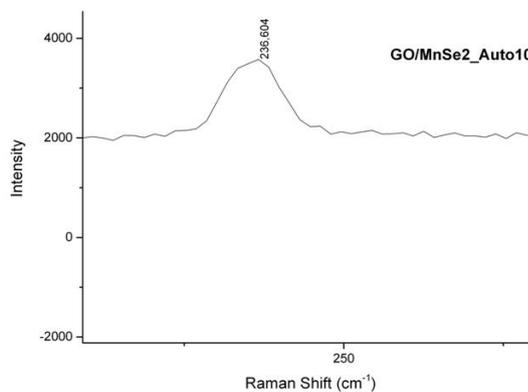


Διάγραμμα 5.3.6: Χαρακτηριστικά φάσματα Raman α) για MnSe₂ σε θερμοκρασία δωματίου και β) GO, rGO, MnSe₂ και GO/MnSe₂ [69, 101].

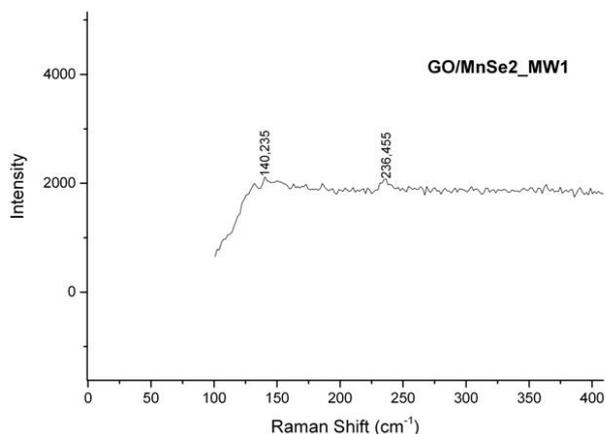
Στα Διαγράμματα 5.3.2, 5.3.4 και 5.3.5 εμφανίζεται μια κορυφή περίπου στο 236,5 cm⁻¹, η οποία είναι περισσότερο έντονη στο δείγμα GO/MnSe₂_Auto10. Απεικόνιση των φασμάτων Raman εστιασμένη στην περιοχή αυτή παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 5.3.7, 5.3.8 και 5.3.9.



Διάγραμμα 5.3.7: Εστίαση Φάσματος για δείγμα GO/MnSe₂_ Auto1.



Διάγραμμα 5.3.8: Εστίαση Φάσματος για δείγμα GO/MnSe₂_ Auto10.



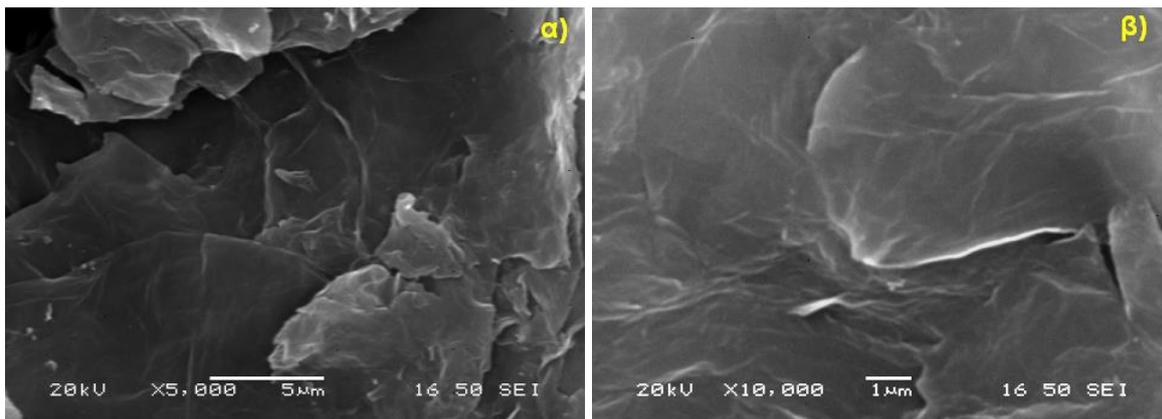
Διάγραμμα 5.3.9: Εστίαση Φάσματος για δείγμα GO/MnSe2_MW1.

5.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Από την ανάλυση των διαγραμμάτων στις παραπάνω τεχνικές χαρακτηρισμού προκύπτει ότι στην πλειοψηφία των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν δεν έχει γίνει επιτυχής σύνθεση σεληνιδίων του μαγγανίου, με εξαίρεση τα δείγματα GO/MnSe2_CTAB/PSS1 και GO/MnSe2_CTAB/PSS2. Επομένως, δεν κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστούν όλα τα δείγματα με τη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), καθώς αποτελεί χρονοβόρα και ιδιαίτερα δαπανηρή διαδικασία. Ως εκ τούτου θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν απεικονίσεις μόνο από το δείγμα GO/MnSe2_CTAB/PSS2, που παρασκευάστηκε με τη χρήση της Ηλεκτροστατικής Αυτο-συναρμολόγησης.

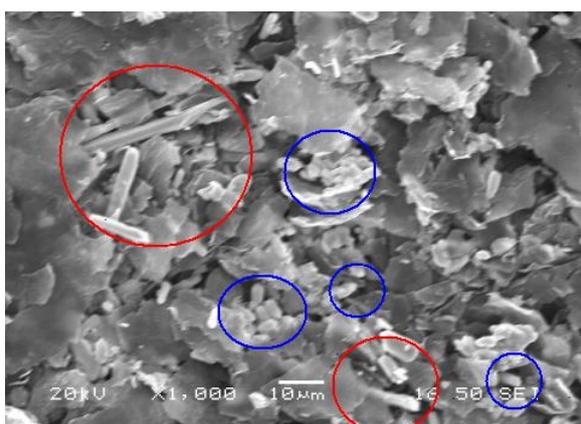
Όπως έχει επισημανθεί, απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό εικόνας κατά τη χρήση του SEM είναι η χρήση αγώγιμων στο σύνολό τους δοκιμίων και η ύπαρξη κατάλληλης σύνδεσης με τη γείωση, προς αποφυγή φθορισμών που κάνουν την εικόνα δυσδιάκριτη. Στην περίπτωση του δείγματος GO/MnSe2_CTAB/PSS2 πραγματοποιήθηκε επίστρωση της προς εξέταση επιφάνειας με χρυσό.

Στις Εικόνες 5.4.1α) και β) εμφανίζεται το GO που συντέθηκε στην πειραματική διαδικασία σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Οι εικόνες αυτές είναι χαρακτηριστικές για οξείδιο του γραφενίου που παρασκευάζεται με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Διακρίνονται αποφλοιωμένα γραφενικά φύλλα, λεπτού πάχους και με την αύξηση της μεγέθυνσης γίνονται πιο διακριτές οι πτυχώσεις στην επιφάνεια των γραφενικών στρωμάτων.

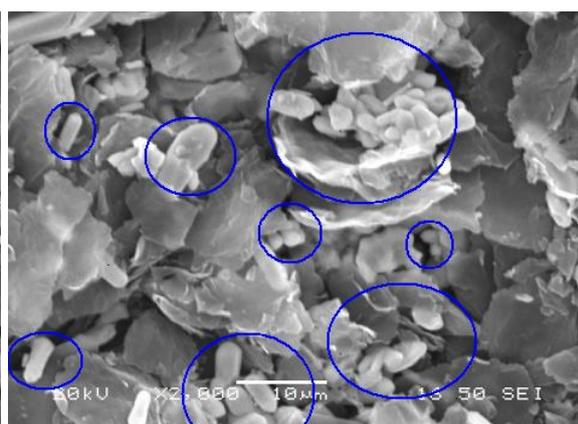


Εικόνα 5.4.1: Απεικόνιση GO με χρήση SEM σε α) 5.000x και β) 10.000x.

Στις Εικόνες 5.4.2 έως 5.4.5 παρουσιάζεται η μορφολογία του δείγματος από τον νανοϋβριδικό υλικό GO/MnSe₂_CTAB/PSS2 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 5.4.2 ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα του GO διακρίνονται οι νανοδομές των σεληνιδίων του μαγγανίου, οι οποίες εμφανίζονται με δύο μορφές, ως νανοράβδοι μήκους περίπου 25 μm (κόκκινοι κύκλοι) και ως κύλινδροι μικρότερου μήκους με σφαιρικά άκρα (μπλε κύκλοι). Στην Εικόνα 5.4.3, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και με εστίαση σε περιοχή με μικροκύλινδρους, είναι πιο διακριτό το σχήμα και το μέγεθός τους. Παρατηρείται ότι σχηματίζουν συσσωματώματα, σε κοντινές θέσεις ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα, γεγονός που επηρεάζει την ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων στο νανοςύνθετο υλικό.



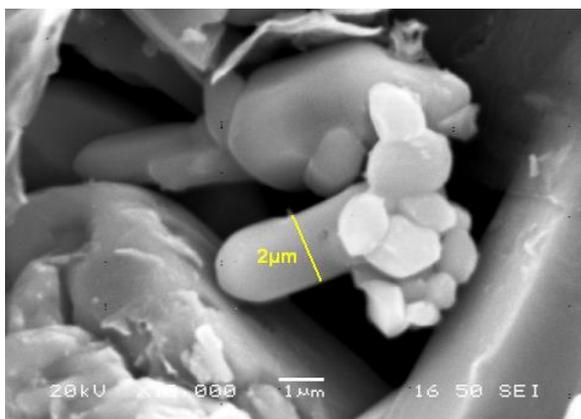
Εικόνα 5.4.2: Απεικόνιση x1000 δείγματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS2.



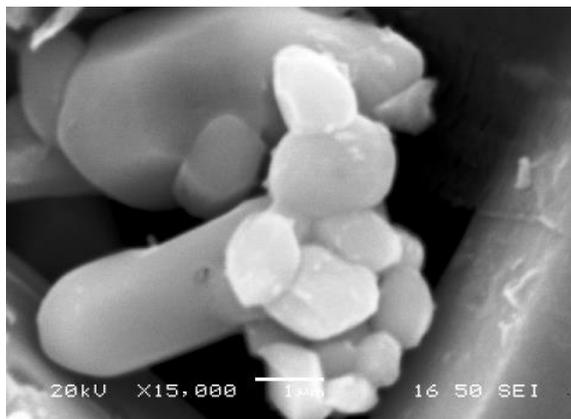
Εικόνα 5.4.3: Απεικόνιση x2000 για δείγμα GO/MnSe₂_CTAB/PSS2.

Στις Εικόνες 5.4.4 και 5.4.5 που είναι μεγαλύτερες μεγεθύνσεις ενός συσσωματώματος σεληνιδίου του μαγγανίου, παρατηρείται ένα κυλινδρικό στέλεχος διαμέτρου περίπου 2 μm, που στο ένα άκρο του έχουν ενσωματωθεί

οκταεδρικοί, ωειδείς αλλά και ακαθορίστου σχήματος μικρότεροι κρυσταλλικοί σχηματισμοί. Από τα ανωτέρω προκύπτει μεγάλη απόκλιση σε σχέση με το μέγεθος των νανοσωματιδίων που υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer και ήταν 40 nm που όμως δικαιολογείται καθώς η εξίσωση Scherrer χρησιμοποιείται για τη μέτρηση κρυστάλλων έως 1 μm .



Εικόνα 5.4.4: Απεικόνιση x10000 δείγματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS2.



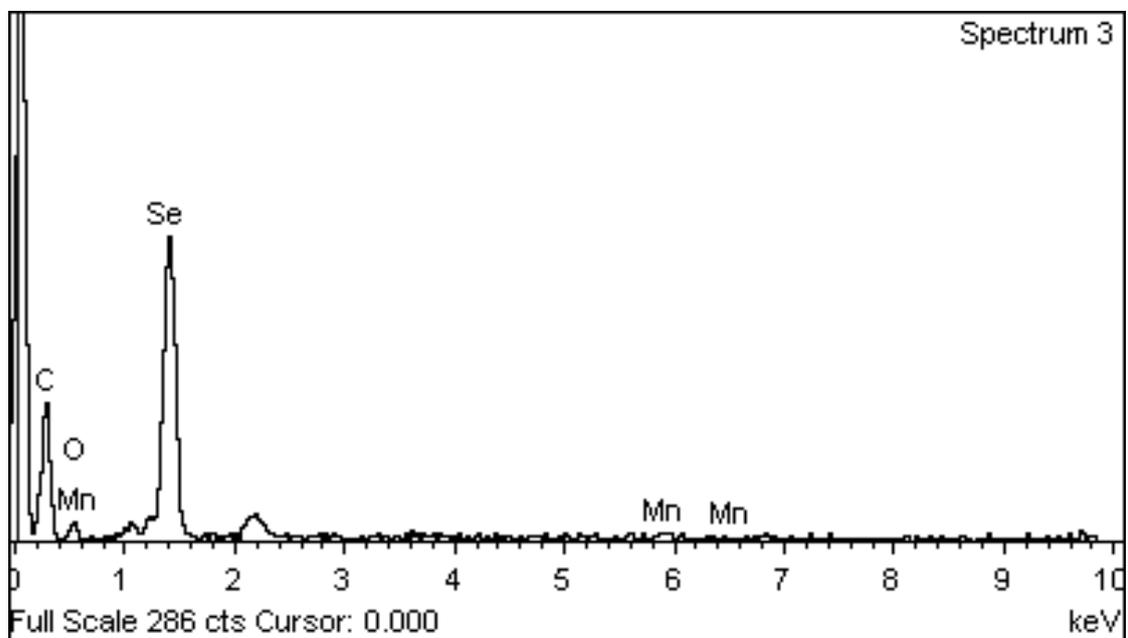
Εικόνα 5.4.5: Απεικόνιση x15000 για δείγμα GO/MnSe₂_CTAB/PSS2.

Οι δομές των νανοσωματιδίων MnSe₂ παρουσιάζουν συνήθως κυβική μορφή με μήκος ακμής που κυμαίνεται από 5 έως 30 μm . Αναφορές για νανοδομές σεληνιδίων του μαγγανίου (συγκεκριμένα MnSe, MnSe₂ και MnSe₂/Se) με τη μορφή νανοράβδων, με παρόμοια μορφολογία και διαστάσεις, ή με μορφή νανοσυρμάτων, μεγαλύτερου μήκους και μικρότερης διαμέτρου, υπάρχουν στη βιβλιογραφία και έχουν δημοσιευθεί κατά καιρούς σχετικές μελέτες από διάφορες ερευνητικές ομάδες [89, 92, 93, 104].

Τόσο η σημειακή όσο και η πιο διευρυμένη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος (Πίνακα 5.1) αποδεικνύουν την παρουσία σεληνίου και μαγγανίου, παρόλο που η ποσότητα του Mn κρίνεται χαμηλή. Αναμενόμενη η μεγάλη περιεκτικότητα κυρίως σε άνθρακα αλλά και οξυγόνο, λόγω της παρουσίας του GO.

Element	Weight%	Atomic%
C	62,43	84,44
O	9,57	9,72
Mn	0,91	0,27
Se	27,09	5,57
Total	100	100

Πίνακας 5.1: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS2.



Διάγραμμα 5.4.1: Απεικόνιση της στοιχειακής ανάλυσης δείγματος GO/MnSe₂_CTAB/PSS2.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν «Παρασκευή Νανοϋβριδικών Υλικών Χαλκογενών - Οξειδίου του Γραφενίου» και συγκεκριμένα η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου (GO) και δισεληνιδίου του μαγγανίου ($MnSe_2$), στο πλαίσιο του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» το εκπαιδευτικό έτος 2017-2018.

Για την παρασκευή των ανωτέρω υλικών χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης στις πειραματικές σειρές, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση κάθε μεθόδου στη σύσταση, στην ποιότητα και στην μορφή των τελικών προϊόντων. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων στις διάφορες πειραματικές σειρές, προκειμένου να εξετασθεί η επίδραση και άλλων παραμέτρων στα τελικά προϊόντα.

Στις παραπάνω ενότητες έγινε αναλυτική περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου και των νανοϋβριδικών υλικών, καθώς και παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων από την εξέταση των τελικών προϊόντων με τις τεχνικές χαρακτηρισμού. Από τα ανωτέρω προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση της τροποποιημένης μεθόδου Hummers. Από τις απεικονίσεις της μορφολογίας μέσω SEM παρατηρήθηκαν γραφενικά φύλλα λίγων στρωμάτων και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση ήταν διακριτές οι πτυχώσεις σε αυτά. Όπως προκύπτει από τα φάσματα FTIR και Raman, η δομή του GO ταυτίζεται με το δομικό μοντέλο των Lerf-Klinowksi.

- Από την ανάλυση του διαγράμματος XRD προκύπτει ότι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στο GO είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται στον γραφίτη και αυτό οφείλεται στην πιο αραιή στοίβαξη και στην παρουσία των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων και των ατελειών στη δομή του GO.

- Από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD των τελικών προϊόντων από την πρώτη μέθοδο σύνθεσης νανοϋβριδικών υλικών, με Διαλυτοθερμική Μέθοδο και το ιοντικό υγρό $[Bmim]BF_4$, προκύπτει ότι δεν έχει γίνει επιτυχής σύνθεση σεληνιδίων του μαγγανίου, μιας και παρατηρούνται μόνο οι κορυφές που

αντιστοιχούν στις αντανakλάσεις του t-Se. Σε ορισμένα δείγματα μάλιστα, παρουσιάζονται κορυφές που αντιστοιχούν στο διφθορίδιο του μαγγανίου (MnF_2), με το φθόριο να προέρχεται από το ιοντικό υγρό [Bmim]BF₄.

- Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων XRD για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη δεύτερη μέθοδο, τη MAILs, στην οποία πραγματοποιήθηκε σύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκυματική ακτινοβολία και τη χρήση του ιοντικού υγρού [Bmim]BF₄.

- Στις δύο παραπάνω πειραματικές σειρές χρησιμοποιήθηκαν όχι μόνο δύο διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης, αλλά και διαφορετικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρονική διάρκεια) και διαφορετικές ποσότητες ή τύποι αντιδραστηρίων. Επομένως, διαπιστώνεται ότι παρά τις διαφοροποιήσεις πολυάριθμων παραμέτρων της συνθετικής διαδικασίας δεν κατέστη δυνατή η σύνθεση των επιθυμητών νανοϋβριδικών υλικών.

- Εξαιτίας της μη επιτυχούς σύνθεσης δειγμάτων, δεν ήταν δυνατό να διερευνηθεί η επίδραση των διάφορων παραμέτρων, όπως οι ποσότητες και οι τύποι των αντιδραστηρίων, η ποσότητα του ιοντικού υγρού, οι διαφορετικές θερμοκρασίες σύνθεσης, στα τελικά προϊόντα

- Όσον αφορά στην τρίτη μέθοδο σύνθεσης, στο διάγραμμα XRD των δειγμάτων διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του t-Se, αλλά εμφανίζονται και οι κορυφές του φάσματος του κυβικού $MnSe_2$ ενώ διαφαίνεται και πιθανή παρουσία α -MnSe. Επομένως πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση νανοϋβριδικού υλικού GO/ $MnSe_2$ μέσω Ηλεκτροστατικής Αυτό-συναρμολόγησης με τη χρήση των επιφανειοδραστικών CTAB και PSS και εν συνεχεία τη διαλυτοθερμική μέθοδο με τη χρήση διάταξης αυτοκλείστο.

- Η επιτυχής σύνθεση με την τρίτη μέθοδο επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα FTIR. Επισημαίνεται ότι στη μέθοδο αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε ιοντικό υγρό, επομένως η παρουσία του δεν κρίνεται απαραίτητη για τη σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού GO/ $MnSe_2$. Αντίθετα θεωρείται ιδιαίτερα αποδοτική η χρήση των επιφανειοδραστικών ενώσεων CTAB και PSS, προκειμένου να γίνει η ενσωμάτωση των νανοδομών $MnSe_2$ στην ενεργοποιημένη επιφάνεια του GO.

- Από τις απεικονίσεις των επιτυχημένων δειγμάτων στο SEM διακρίνονται οι νανοδομές των σεληνιδίων του μαγγανίου, οι οποίες εμφανίζονται με δύο μορφές,

ως νανοράβδοι και ως κύλινδροι με σφαιρικά άκρα, ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα του GO. Επίσης, παρατηρούνται συσσωματώματα των νανοδομών GO/MnSe₂, σε κοντινές θέσεις ανάμεσα στα γραφενικά φύλλα, γεγονός που επηρεάζει την ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων στο νανοσύνθετο υλικό.

- Παρατηρείται μεγάλη απόκλιση του μεγέθους των νανοσωματιδίων MnSe₂ που υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer, σε σχέση με το μέγεθος που υπολογίζεται από τις απεικονίσεις του δείγματος με SEM, που όμως δικαιολογείται καθώς η εξίσωση Scherrer χρησιμοποιείται για τη μέτρηση κρυστάλλων έως 1 μm.

- Τέλος, τα δύο δείγματα που προέκυψαν από την τρίτη μέθοδο, προκειμένου να γίνει επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης, παρασκευάστηκαν με τις ίδιες ποσότητες αντιδραστηρίων και υπό τις ίδιες συνθήκες, ως εκ τούτου, δεν κατέστη δυνατή η σύγκριση της επίδρασης των διάφορων παραμέτρων στο νανοσύνθετο υλικό GO/MnSe₂.

Βιβλιογραφία

- [1] Mathur R.B., Singh B.P., Pande S., *“Carbon Nanomaterials Synthesis, Structure, Properties and Applications”*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida (2017)
- [2] Κορδάτος Κ., *“Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα”*, Αθήνα: ΕΜΠ, (2014)
- [3] Dresselhaus M.S. & Avouris P., *“Introduction to Carbon Materials Research”*, Topics in Applied Physics, Vol. 80, (2001)
- [4] Housecroft C.E. & Sharpe A.G., *“Inorganic Chemistry”*, 2nd Edition, Pearson Education Limited, Essex, England (2005)
- [5] Kroto, H.W., Heath, J.R., O’Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., *“C₆₀: Buckminsterfullerene”*, Nature, Vol. 318, 162 (1985)
- [6] Iijima S., *“Helical microtubules of graphitic carbon”*, Nature, Vol. 354, 56-58 (1991)
- [7] Iijima S. & Ichihashi T., *“Single shell carbon nanotubes 1-nm diameter”*, Nature, Vol. 363, 603-605 (1993)
- [8] Bethune D.S. et al, *“Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single- atomic-layer walls”*, Nature, Vol 363, 605-607 (1993)
- [9] Ebbesen T.W. & Ajayan P.M., *“Large-scale synthesis of carbon nanotubes”*, Vol. 354, 220-222 (1992)
- [10] Hamada N., Sawada S. & Oshiyama A., *“New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules”*, Vol 68, 1579-1581 (1992)
- [11] Thess A. et al, *“Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”*, Science, Vol 273, 483-487 (1996)
- [12] Wildoer J.W.G. et al, *“Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes”*, Nature, Vol 391, 59-62 (1998)
- [13] Wang N. et al, *“Single-walled 4Å carbon nanotube arrays”*, Nature, Vol 408, 50-51 (2000)
- [14] O’Connell, M.J., *“Carbon nanotubes properties and applications”*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida (2006)

- [15] Novoselov K.S. et al, "*Electric field effect in atomically thin carbon films*", Vol 306, Science, 666-669, (2004)
- [16] Geim A.K, Novoselov K.S. et al, "*The rise of graphene*", Nature Materials Vol 6, 183–191, (2007)
- [17] Singh V. et al, "*Graphene based materials: Past, present and future*", Progress in Materials Science, Vol 56, Issue 8, 1178-1271, (2011)
- [18] Choi W. & Lee J.W., "*Graphene: Synthesis and Applications*", Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida (2012)
- [19] Stankovich S. et al., "*Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*", Carbon 45, 1558-1565 (2007)
- [20] Eigler S. & Hirsch A., "*Chemistry with graphene and graphene oxide- Challenges for synthetic chemists*", Angew. Chem. Int. Ed., 53, (2014)
- [21] Li X. et al., "*Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*", Science, Vol 324, 1312-1314, (2009)
- [22] Juang Z.Y. et al., "*Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process*", National Tsing Hua University, Taiwan, (2010)
- [23] Yan Z. et al., "*Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils*", American Chemical Society, Vol 6, (2012)
- [24] Li X., Colombo L., Ruoff R.S., "*Synthesis of graphene films on copper foils by chemical vapor deposition*", Advanced Materials, (2016)
- [25] Sutter P.W., Flege J.I., Sutter E.A., "*Epitaxial graphene on ruthenium*", Nature Materials, Vol 7, (2008)
- [26] Kosynkin D.V. et al, "*Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*", Nature, Vol 458, 872-876 (2009)
- [27] Fuhrer M.S., Lau C.N. & MacDonald A.H., "*Graphene: Materially better carbon*", MRS Bulletin, Vol. 35, 289-295 (2010)
- [28] Frank I.W. et al., J. Vac., "*Mechanical properties of suspended graphene sheets*", J. Vac. Sci. Technol. B 25, 2558-2561 (2007)

- [29] Lee C. et al., *“Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”*, Science, Vol. 321, 385-388 (2008)
- [30] Yihong W., Zexiang S. & Ting Y., *“Two-Dimensional Carbon Fundamental Properties, Synthesis, Characterization, and Applications”*, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida (2014)
- [31] Aliofkhazraei M., Ali N., Milne W.I., Ozkan C.S., Mitura S., Gervasoni J.L., *“Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties”*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida (2016)
- [32] Novoselov K.S. et al., *“Room-temperature quantum Hall effect in graphene”*, Science, Vol. 315, Issue 5817, 1379 (2007)
- [33] Xia F. et al., *“Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor”*. Nano Letters, Vol. 9, No. 3, 1039-1044 (2009)
- [34] Bae S. et al., *“Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”*, Nature Nanotechnology, Vol 5, 574-578 (2010)
- [35] Balandin A.A. et al., *“Superior thermal conductivity of single-layer graphene”*, Nano Letters, Vol 8, No. 3, 902-907 (2008)
- [36] Paredes J. I. et al., *“Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents”* Langmuir, 24, 10560-10564 (2008)
- [37] Dreyer D. R. et al., *“The chemistry of graphene oxide”*, Chem. Soc. Rev., Vol. 39, 228-240 (2010)
- [38] Kang S.-H. et al., *“Electrical and mechanical properties of graphene oxide on flexible substrate”* Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 74, 1783-1793 (2013)
- [39] Kang S.-H. et al., *“Mechanical properties of free-standing graphene oxide”*, Diamond & Related Materials, 38, 73-78, (2013)
- [40] Brodie B.C., *“On the Atomic Weight of Graphite”*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 149, 249-259, (1859)
- [41] Staudenmaier L., *“Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure”*, Chem. Ges. 31, 1481-1487 (1898)

- [42] Hummers W.S. & Offeman, R.E., "*Preparation of Graphitic Oxide*", J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958)
- [43] Stankovich, S. et al., "*Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*", J. Mater. Chem., 16(2), 155-158 (2006)
- [44] Avinash M. et al., B., "*Covalent modification and exfoliation of graphene oxide using ferrocene*", Nanoscale, 2, 1762-1766 (2010)
- [45] Marques P. et al, "*Functionalized Graphene Nanocomposites*", Advances in Nanocomposite Technology, 11, 247-272 (2011)
- [46] Kuila T. et al., "*Chemical functionalization of graphene and its applications*", Progress in Materials Science, 57, 1061-1105 (2012)
- [47] Wang H. et al., "*Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets*", Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, No. 29, 9910-9911 (2009)
- [48] Zhu Y. et al., "*Graphene and grapheme oxide: Synthesis, properties, and applications*", Advanced Materials, Vol. 22, No. 35, 3906-3924 (2010)
- [49] Guo B. et al, "*Graphene doping: A review*", Insciences Journal, Vol. 1, No. 2, 80-89 (2011)
- [50] Wang H. et al., "*Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets*", Journal of the American Chemical Society, 131, 9910-9911 (2009)
- [51] Stankovich, S. et al., "*Graphene-based composite materials*". Nature, Vol. 442, 282-286 (2006)
- [52] Jang J.Y. et al., "*Graphite oxide/poly (methyl methacrylate) nanocomposites prepared by a novel method utilizing macroazoinitiator*", Third International Forum on Strategic Technologies (2008)
- [53] Zhang H.-B. et al., "*Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding*" Polymer, Vol. 51, 1191-1196 (2010)

- [54] Du J. & Cheng H.M., "*The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites*", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 213, 1060-1077 (2012)
- [55] Gupta, T. K. et al., "*Superior nano-mechanical properties of reduced graphene oxide reinforced polyurethane composites.*" *RSC Advances*, 5, 16921-16930 (2015)
- [56] Robinson J. T. et al., "*Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors*", *Nano Letters*, 8, 3137-3140 (2008)
- [57] Afsahi S. et al, "*Novel graphene-based biosensor for early detection of Zika virus infection*", *Biosensors and Bioelectronics*, 100, 85-88 (2018)
- [58] Winter M. et al., Besenhard, "*Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries*", *Advanced materials*, 10, 725 (1998)
- [59] Agarwal B. D., Broutman L. J. & Chandrashekhara K., "*Analysis and Performance of Fiber Composites*", 3rd Edition, John Wiley & Sons (2006)
- [60] Bouroushian M., "*Electrochemistry of metal chalcogenides*", *Monographs in Electrochemistry*, Springer (2010)
- [61] Huang X. et al., "*Graphene-based composites*", *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, No. 2, 666-686 (2012)
- [62] Bai S. & Shen X., "*Graphene–inorganic nanocomposites*", *RSC Adv.*, 2, 64-98 (2012)
- [63] Tiwari A., Syväjärvi M. (Eds), "*Advanced 2D Materials*", John Wiley & Sons, Beverly, Massachusetts, USA (2016)
- [64] International Manganese Institute (2018) [online] Available at: <http://www.manganese.org/> [Accessed 10 Sep. 2018]
- [65] Decker D. L. & Wild R. L., "*Optical Properties of α -MnSe*" *Physical Review B*, 4, 3425-3437 (1971)
- [66] Peng, Q. et al, "*Selective synthesis and magnetic properties of α -MnSe and MnSe₂ uniform microcrystals*", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, No. 36, 9261-9265 (2002)

- [67] Liu, X. et al., "Hydrothermal synthesis of cubic $MnSe_2$ and octahedral α - $MnSe$ microcrystals", *Journal of Crystal Growth*, Vol 311, 1359-1363 (2009)
- [68] Li N. et al, "Synthesis of high-quality α - $MnSe$ nanostructures with superior lithium storage properties", *Inorganic Chemistry* 55, 6, 2765-2770 (2016)
- [69] Balamuralitharan B. et al, "Hybrid reduced graphene oxide/ $MnSe_2$ cubes: A new electrode material for supercapacitors", *Energy Technology*, Vol. 5, Issue 11, 1953-1962 (2017)
- [70] Jiang Y., Zhu Y-J. and Cheng G-F., "Synthesis of Bi_2Se_3 nanosheets by microwave heating using an ionic liquid", *Crystal Growth & Design*, Vol. 6, No. 9, 2174-2176 (2006)
- [71] Yang L.-X. et al., "Synthesis and Formation Mechanism of Nanoneedles and Nanorods of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Using an Ionic Liquid", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 6609-6614 (2006)
- [72] Kappe C.O., Dallinger D. & Murphree S.S., "Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists-Strategies, Instruments, and Protocols", Wiley-VCH, Weinheim (2009)
- [73] Ghandi K., "A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications", *Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 4, No. 1, 44-53 (2014)
- [74] Rynkowska E. et al., "Application of polymer-based membranes containing ionic liquids in membrane separation processes: a critical review" *Reviews in Chemical Engineering*, 34, 341-363 (2018)
- [75] Ma M.-G. et al., "The Microwave-Assisted Ionic-Liquid Method: A Promising Methodology in Nanomaterials", *Chemistry - An Asian Journal*, 9, 2378-2391. (2014)
- [76] Liu Y. et al., "Electrostatic self-assembly of Fe_3O_4 nanoparticles on carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, Vol. 255, 7999-8002 (2009)
- [77] Σινάνογλου Β., Ζουμπουλάκης Π., Μπρατάκος Σ. "Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR, FTIR)", Εργαστήριο Ανάλυσης, ΤΕΙ Αθήνας (2016)
- [78] Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, (2011) [online] Available at: https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture_8.pdf [Accessed 10 May 2018]

- [79] Παυλάτου Ε., Γύφτου Π., *"Εργαστηριακή Άσκηση: Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ"*, Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών – ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα (2005)
- [80] Raman C.V. & Krishnan K.S., *"A New Type of Secondary Radiation"*, Nature, Vol. 121, 501-502 (1928)
- [81] Ferraro J.R. & Nakamoto K., *"Introductory Raman Spectroscopy"*, Academic Press, CA (1994)
- [82] Ράπτης Ι., *"Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο Φασματοσκοπία Raman του μαθήματος Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών"*, ΕΜΠ, Αθήνα (2016)
- [83] Skoog D.A., Holler F.J. & Crouch S.R., *"Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition"*, Thomson Brooks/Cole, Canada (2007)
- [84] Κουή Μ. & Λυμπεροπούλου Θ., *"Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ"*, Available at: www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc [Accessed 27 May 2018]
- [85] Καναπίτσας Α., *"Μετρήσεις υλικών με τη χρήση διάταξης θερμοβαρυτικής-θερμικής ανάλυσης"*, Τ.Ε.Ι. Στερεάς Ελλάδας, Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών, Λαμία (2013)
- [86] Stylianakis M.M., Spyropoulos G.D., Stratakis E. and Kymakis E. *"Solution-processable graphene linked to 3,5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices"*. Carbon, Vol. 50, 5554-5561 (2012)
- [87] Zhang H. et al, *"Graphene oxide–coumarin derivative conjugate as activatable nanoprobe for intracellular imaging with one or two photon excitation"*, Journal of Materials Chemistry B, 2, 1742-1750 (2014)
- [88] Cheng B. & Samulski E. T., *"Rapid, high yield, solution-mediated transformation of polycrystalline selenium powder into single-crystal nanowires"*, Chemical Communications, (16), 2024, (2003)
- [89] Wu M. et al, *"Hydrothermal preparation of α -MnSe and MnSe₂ nanorods"*, Journal of Crystal Growth, Vol. 262, 567-571 (2004)
- [90] Zhu S., *"J. Sonochemical fabrication of Fe₃O₄ nanoparticles on reduced graphene oxide for biosensors"*, Ultrasonics Sonochemistry, 20, 872-880 (2013)

- [91] Zhang Y., "Recyclable removal of bisphenol A from aqueous solution by reduced graphene oxide-magnetic nanoparticles: adsorption and desorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, 421, 85-92 (2014)
- [92] Sobhani A. & Salavati-Niasari, M., "Morphological control of MnSe₂/Se nanocomposites by amount of hydrazine through a hydrothermal process", *Materials Research Bulletin*, 48(9), 3204-3210 (2013)
- [93] Zhang J., "Highly crystalline manganese selenide nanorods: Synthesis, characterization, and microwave absorption properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 548, 13-17 (2013)
- [94] Γάκη Α., "Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία - Εργαστηριακές Ασκήσεις", Available at: <https://courses.chemeng.ntua.gr/download/798> [Accessed 15 Sep 2018]
- [95] Bhalothia S. et al., "Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂" *Superconductor Science and Technology*, 26, (2013)
- [96] Zhang H., Hines D. & Akins D. L., "Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles", *Dalton Trans.*, 43, 2670-2675 (2014)
- [97] Qiao F. et al., "Peroxidase-like activity of manganese selenide nanoparticles and its analytical application for visual detection of hydrogen peroxide and glucose". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 255-262 (2014)
- [98] Sarma R. et al, "Physical and biophysical assessment of highly fluorescent, magnetic quantum dots of a wurtzite-phase manganese selenide system", *Nanotechnology*, 25, 275101 (2014)
- [99] Müller B. & Lutz H. D., "Raman spectra of MnSe₂, MnTe₂, RuTe₂, and OsTe₂", *Solid State Communications*, 78, 469-471 (1991)
- [100] Buciuman F. et al., "Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 185–190 (1999)
- [101] Wang L. et al, "A facile method to the cube-like MnSe₂ microcrystallines via a hydrothermal process", *Solid State Communications* 138, 72-75 (2006)

[102] Jorio A., "Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology", ISRN Nanotechnology, Volume 2012 (2012)

[103] Wahab H.S. et al., "Synthesis and characterization of graphene by Raman Spectroscopy", Journal of Material Sciences and Applications, 1, 130-135 (2015)

[104] Sobhani A. & Salavati-Niasari M., "Hydrothermal synthesis, characterization, and magnetic properties of cubic MnSe₂/Se nanocomposites material", Journal of Alloys and Compounds 617, 93-101 (2014)