

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΛΙΚΩΝ



Top-down σύνθεση και χαρακτηρισμός δομών γραφενίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΦΩΤΟΥ ΕΛΕΝΗΣ

Επιβλέποντες καθηγητές: Κορδάτος Κ., Χαριτίδης Κ.

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021, ΑΘΗΝΑ

Πρόλογος

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες καθηγητές κύριο Κ. Κορδάτο και κύριο Κ. Χαριτίδη, που μου έδωσαν την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα που βρίσκεται στο επίκεντρο της έρευνας τα τελευταία χρόνια. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδακτορικό ερευνητή Γεώργιο Κωνσταντόπουλο, καθώς και τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Αφροδίτη Ντζιούνη για την πολύτιμη βοήθειά τους, την καθοδήγηση και τη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, τόσο στη θεωρητική μελέτη όσο και στη διεξαγωγή των πειραμάτων. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τους φίλους μου που με στήριξαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η ηλεκτροχημική σύνθεση δομών γραφενίου και έγινε συστηματική μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων στη δομή και στις ιδιότητες του υλικού. Αρχικά, διεξήχθη αναλυτική βιβλιογραφική μελέτη για τα γραφιτικά υλικά, τις ιδιότητές τους και τις μεθόδους παρασκευής τους. Συνοπτικά, δομές γραφενίου μπορούν να παραχθούν με bottom-up μεθόδους, όπως είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), ή με top-down, όπως είναι η υγρή χημική, η ηλεκτροχημική και η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Από τις παραπάνω μεθόδους, η ηλεκτροχημική είναι ιδανική για επέκταση σε βιομηχανική κλίμακα, λόγω του χαμηλού κόστους, των ήπιων συνθηκών που απαιτούνται, του περιορισμένου εξοπλισμού και των πιο φιλικών προς το περιβάλλον ηλεκτρολυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της διεργασίας στη δομή του παραγόμενου υλικού και αναλύθηκαν οι βασικοί μέθοδοι χαρακτηρισμού των γραφιτικών υλικών. Ακολούθησε διεξοδική ανάλυση των κύριων παραμέτρων της ηλεκτροχημικής διεργασίας, δηλαδή, των ηλεκτρολυτών, του δυναμικού, της θερμοκρασίας, των ηλεκτροδίων, της προ-κατεργασίας των ηλεκτροδίων, του χρόνου, του pH και των υπερήχων, καθώς και η επίδρασή τους στη διεργασία και στις ιδιότητες του υλικού. Έτσι, με την ολοκλήρωση της βιβλιογραφικής μελέτης, επιλέχθηκαν να εξεταστούν στο πειραματικό μέρος πέντε διαφορετικοί ηλεκτρολύτες και συγκεκριμένα το θειικό οξύ, το θειικό αμμώνιο, το CTAB, ένα διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου και το ιοντικό υγρό BmimBF₄. Γι' αυτούς του ηλεκτρολύτες μελετήθηκε η επίδραση των παραγόντων της συγκέντρωσης, της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού, της θερμοκρασίας και των υπερήχων, σύμφωνα με μία πειραματική διαδικασία που βασίζεται σε τυχαιοποιημένη τμηματική σχεδίαση (randomized block design). Η ταυτοποίηση, η αξιολόγηση και ο χαρακτηρισμός των υλικών που παράχθηκαν έγινε με βασικές τεχνικές ενόργανης χημικής ανάλυσης, όπως είναι το SEM-EDX, το RAMAN, το XRD και το FTIR. Μετά την ολοκλήρωση της πρώτης σειράς πειραμάτων, με βάση τους χαρακτηρισμούς, επιλέχθηκαν με τη μέθοδο της διασταυρούμενης τμηματικής σχεδίασης (cross-sectional design) ορισμένα δείγματα, τα οποία υπέστησαν περαιτέρω κατεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν την τροποποίηση της μεθόδου Hummers, τη διασπορά σε DMF και την εξουδετέρωση.

Abstract

In this dissertation the electrochemical synthesis of graphitic structures, as well as the effect of different parameters on the structure and properties of the material, were studied systematically. Initially, a thorough bibliographic research was conducted about graphene, GO and rGO, their properties and their production processes. Briefly, graphene-like structures can be produced with bottom-up approaches, like Chemical Vapor Deposition (CVD), or top-down approaches, like liquid chemical exfoliation, electrochemical or reduction of GO. From the processes mentioned above, the electrochemical exfoliation is ideal for application in the industry, due to its low cost, mild conditions, basic equipment and “greener” electrolytes. Furthermore, the effect of the process in the material’s structure was examined and the basic characterization techniques were analyzed. A thorough investigation on critical parameters of the electrochemical process, like the electrolytes, voltage, temperature, electrodes, pre-treatment of electrodes, time, pH and sonication, and their effect on the process and the properties of the material produced. Based on the theoretical study, five different electrolytes were picked for the experimental part, and specifically sulfuric acid, ammonium sulphate, CTAB, a sodium hydroxide and hydrogen peroxide solution and the ionic liquid BmimBF₄. For these electrolytes, the parameters of concentration, voltage, temperature and sonication were studied, following an experimental process of randomized block design. The evaluation of the materials produced was conducted with basic characterization techniques, like SEM-EDX, RAMAN, XRD and FTIR. After the completion of the first row of experiments, based on the characterizations, specific samples were chosen, based on a cross-sectional design, for further treatment, which included a modified Hummers method, dispersion in DMF and neutralization.

Πίνακας περιεχομένων

1	2D νανοδομές με βάση τον άνθρακα.....	12
1.1	Γραφένιο.....	12
1.2	GO.....	12
1.3	rGO	13
2	Τεχνικές σύνθεσης δομών γραφενίου	14
2.1	Χημική Εναπόθεση Ατμών – CVD – Bottom-up.....	14
2.2	Επιταξιακή Ανάπτυξη – MBE – Bottom-up.....	15
2.3	Υγρή Χημική επεξεργασία - Top-down.....	16
2.4	Ηλεκτροχημική αποφλοίωση - Top-down.....	17
2.4.1	Ανοδική οξείδωση	18
2.4.2	Καθοδική διεργασία.....	18
2.5	Μικρομηχανική αποφλοίωση - Top-down.....	19
2.6	Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου - Top-down.....	19
2.6.1	Θερμική αναγωγή - Αναγωγή με ανόπτηση.....	19
2.6.2	Χημική αναγωγή.....	19
2.6.3	Ηλεκτροχημική αναγωγή.....	20
2.6.4	Φωτοκαταλυτική αναγωγή	21
3	Χαρακτηρισμός υλικών γραφενίου.....	22
3.1	Φασματοσκοπία RAMAN	22
3.2	FTIR – Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier	25
3.3	XRD – Περίθλαση Ακτινών Χ.....	26
3.4	Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM-EDX.....	29
3.4.1	Παραγωγή GO από ηλεκτρόδιο γραφίτη σε διάλυμα KMnO_4 , H_2SO_4 , NaNO_3 , H_2O_2	29
3.4.2	Αναγωγή χημικά παραγμένου GO με τρεις διαφορετικές μεθόδους.....	29
3.4.3	Σύνθεση GO με τη χημική μέθοδο Hummers	30
3.4.4	Ηλεκτροχημική σύνθεση νανοφύλλων GO	31
3.4.5	Σύνθεση γραφενίου με CVD	32
4	Ηλεκτροχημική σύνθεση GO	34
4.1	Ηλεκτρολύτες	34
4.1.1	Ιόντα θείου	34
4.1.2	Άλλα ιόντα	35
4.1.3	Υπεροξείδιο του Υδρογόνου - H_2O_2	37

4.1.4	Επιφανειοδραστικές ουσίες.....	37
4.1.5	Ιοντικά Υγρά	38
4.2	Δυναμικό	41
4.3	Θερμοκρασία.....	43
4.4	Ηλεκτρόδια	44
4.5	Χρόνος	46
4.6	Υπέρηχοι.....	47
5	Πειραματικό Μέρος	48
5.1	Εξοπλισμός	48
5.1.1	Χημικά Αντιδραστήρια	48
5.1.2	Οργανολογία	48
5.2	Ηλεκτροχημική σύνθεση γραφιτικών δομών.....	49
5.2.1	Σκοπός	49
5.2.2	Σχεδιασμός Πειραμάτων	49
5.2.3	Πειραματική Διαδικασία.....	50
6	Αποτελέσματα-Σχολιασμός.....	58
6.1	SEM – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	58
6.2	Φασματοσκοπία Raman.....	65
6.3	XRD – Περίθλαση Ακτινών Χ.....	68
6.4	FT-IR – Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier.....	70
6.5	Γενική συζήτηση των αποτελεσμάτων.....	71
7	Συμπεράσματα	77
	Βιβλιογραφία	79
8	Παράρτημα.....	84
8.1	XPS – Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτινών Χ.....	84
8.1.1	Σύνθεση GO με καθοδική ηλεκτροχημική μέθοδο	84
8.1.2	Διαχωρισμός γραφίτη με χρήση ιοντικών υγρών	84
8.1.3	Σύνθεση rGO με χημική αναγωγή	85
8.2	Πρόσθετα	86
8.3	Προ-κατεργασία ηλεκτροδίων – Pre-treatment	87
8.4	pH	88
8.5	SEM.....	89
8.6	Raman.....	112
8.7	XRD	115

8.8	FT-IR.....	119
-----	------------	-----

Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1: (α) Η θέση της κορυφής G σε συνάρτηση με τον αριθμό των στρωμάτων. Έχει γίνει κανονικοποίηση για να είναι ευδιάκριτη η αλλαγή της συχνότητας [26], (β) Γραμμική αύξηση της έντασης της κορυφής G ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων [26].....	23
Εικόνα 2: (α) Σύγκριση διαγράμματος Raman γραφίτη και γραφενίου[15], (β) Σύγκριση διαγράμματος Raman υλικών γραφενίου [15], (γ) Τυπικό διάγραμμα Raman τέλειας δομής γραφενίου και γραφενίου με ατέλειες [6], (δ) Τυπικό διάγραμμα Raman γραφίτη, GO και rGO [29], (ε) Διάγραμμα Raman γραφίτη και ηλεκτροχημικά παραγμένου GO με χρήση διαφορετικών ιοντικών υγρών [30].....	24
Εικόνα 3: Σύγκριση των συχνοτήτων απορρόφησης (α) GO 5 στρωμάτων και (β) πολυστρωματικού GO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [34], (γ) Διάγραμμα FTIR ηλεκτροχημικά παραγμένου GO με ηλεκτρολύτη H ₂ SO ₄ μετά από χρήση υπερήχων για 4 διαφορετικούς χρόνους [19], (δ) Διάγραμμα FTIR (α) GO, (b) rGO, (c) γραφίτη [35], (ε) Διάγραμμα FTIR GO παραγμένου με τη μέθοδο Hummers χρησιμοποιώντας μικρές-23mL H ₂ SO ₄ , 3.0g KMnO ₄ - και (ζ) Διάγραμμα FTIR GO παραγμένου με τη μέθοδο Hummers χρησιμοποιώντας μεγάλες-46mL H ₂ SO ₄ , 6.0g KMnO ₄ - ποσότητες υλικών [27].....	26
Εικόνα 4: (α) Σύγκριση διαγράμματος XRD γραφίτη, GO και rGO [35], (β) Διάγραμμα XRD ηλεκτροχημικά παραγμένου GO από κύλινδρο γραφίτη γραφής με χρήση ηλεκτρολύτη AFS((NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O) σε διαφορετικές συνθήκες [40], EG1, EG2, EG3: διαφορά δυναμικού 7.5V, 9V, 12V αντίστοιχα για σταθερή συγκέντρωση 0.5M, EG4, EG5: συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0.1M, 1M για σταθερή διαφορά δυναμικού 7.5V, (γ) Διάγραμμα XRD ηλεκτροχημικά παραγμένου GO σε ηλεκτρολύτη H ₂ SO ₄ για διαφορετικούς χρόνους υπερήχων [19].....	28
Εικόνα 5: Διάγραμμα XRD GO παραγμένου με τη μέθοδο Hummers (23mL H ₂ SO ₄ , 3.0g KMnO ₄) (α) με 0.5g NaNO ₃ από γραφίτη με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων (πλέγμα 50, 325, 1200) και (β) από γραφίτη πλέγματος 325 με διαφορετικές ποσότητες NaNO ₃ (0g, 0.5g, 2.0g) [27].....	29
Εικόνα 6: Εικόνες SEM με μεγέθυνση (α) 10K, (β) 25K, (γ) 40K [38].....	29
Εικόνα 7: Εικόνες SEM από (a) GO, (b) rGO θερμικής αναγωγής, (c) rGO ηλεκτροχημικής αναγωγής, (d) rGO χημικής αναγωγής [41].....	30
Εικόνα 8: Εικόνα SEM για τον γραφίτη (αριστερά) και το GO (δεξιά) [41].....	31
Εικόνα 9: Εικόνες SEM (a) γραφίτη, (b,c,d) GO, (e,f) rGO.....	32
Εικόνα 10: Εικόνες SEM δειγμάτων γραφενίου παραγμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με διαφορετικό ποσοστό N ₂ . Συνθήκες σύνθεσης: 1 min, CH ₄ /H ₂ =0.07v/v, συνολική ροή αερίων=80 NmL/min.....	33
Εικόνα 11: Χαρακτηριστικά ανιόντα και κατιόντα που συναντώνται στα ιοντικά υγρά [58].	39
Εικόνα 12: Σχεδιασμός των πειραμάτων.....	49
Εικόνα 13: (α) Πειραματική διάταξη, (β) ηλεκτρολυτικό διάλυμα.....	51
Εικόνα 14: Ηλεκτροχημική διεργασία: στιγμιότυπο από (α) Πείραμα 1.1, (β) Πείραμα 1.2, (γ) Πείραμα 1.3.....	52
Εικόνα 15: Ηλεκτροχημική διεργασία: (α) στιγμιότυπο από Πείραμα 1.4, (β) στιγμιότυπο από Πείραμα 1.7, (γ) ηλεκτρόδιο γραφίτη πειράματος 1.7 μετά τη διεργασία.....	53
Εικόνα 16: Ηλεκτροχημική διεργασία: (α) στιγμιότυπο από Πείραμα 2.2, (β) ηλεκτρόδιο πειράματος 2.2, (γ) ηλεκτρόδιο πειράματος 2.3.....	54
Εικόνα 17: Πειράματα με τον ηλεκτρολύτη CTAB.....	54

Εικόνα 18: Ηλεκτροχημική διεργασία: στιγμιότυπο από (α) Πείραμα 4.1, (β) Πείραμα 4.2, (γ) Πείραμα 4.3.....	55
Εικόνα 19: Στιγμιότυπα διάταξης πειράματος (α) 5.1 στα πρώτα 10min, (β) 5.2 μετά από 20min, (γ) 5.3, (δ) 5.5 μετά από 10min, (ε) 5.5 μετά από 20 min και (στ) 5.5 μετά από 30min	56
Εικόνα 20: Διόγκωση του διαλύματος στην κατεργασία 3	57
Εικόνα 21: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) G1MAU, (β) G1MAHU, (γ) GIL3 και GIL6, (δ) G0.1MBU	67
Εικόνα 22: Διάγραμμα XRD (α) δείγματος G0.1MAH, (β) όλων των δειγμάτων.....	70
Εικόνα 23: Φάσμα FT-IR δείγματος (α) E1A1M, (β) E2B, (γ) E2IL.....	71
Εικόνα 24: Μηχανισμός αποφλοίωσης με ιόντα SO_4^{2-}	72
Εικόνα 25: Μηχανισμός αποφλοίωσης του ηλεκτρολύτη NaOH + H ₂ O ₂	73
Εικόνα 26: Μηχανισμός αποφλοίωσης με χρήση του ιοντικού υγρού BmimBF ₄	74
Εικόνα 27: (α) Φάσμα XPS του GO και (β) Φάσμα XPS της κορυφής C1s	84
Εικόνα 28: Διάγραμμα XRD φιλμ γραφενίου που προέκυψε με χρήση του IL-4	85
Εικόνα 29: Φάσμα XPS (α) GO και (β) rGO	85
Εικόνα 30: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) G0.1MAH, (β) GAH1.5VB.....	112
Εικόνα 31: Διάγραμμα RAMAN δείγματος G0.1MBH	112
Εικόνα 32: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) GD1, (β) GD2, (γ) GD3, (δ) GD4.....	113
Εικόνα 33: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) E1A1M, (β) E1A0.1M.....	114
Εικόνα 34: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) E2B, (β) E2IL	114
Εικόνα 35: Διάγραμμα RAMAN δείγματος E3AB.....	115
Εικόνα 36: Διάγραμμα XRD δείγματος (α) G1MAU, (β) GAH1.5VB, (γ) G0.1MAH.....	117
Εικόνα 37: Διάγραμμα XRD δείγματος (α) G0.1MBU, (β) G0.1MBH.....	117
Εικόνα 38: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) GD1, (β) GD4	118
Εικόνα 39: Διάγραμμα XRD δείγματος GIL3.....	118
Εικόνα 40: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων που συνέβη αποτελεσματικός διαχωρισμός στρωμάτων.....	119
Εικόνα 41: Φάσμα FTIR δείγματος G1MAHU (α) χωρίς αφαίρεση του σήματος του CO ₂ , (β) μετά την αφαίρεση του σήματος	119
Εικόνα 42: Φάσμα FTIR δείγματος GIL3.....	120

Πίνακας πινάκων

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης δεσμών.....	25
Πίνακας 2: Σύσταση των 4 δειγμάτων GO και rGO [41].....	30
Πίνακας 3: Σύσταση των υλικών [41].....	31
Πίνακας 4: Σύγκριση ηλεκτρολυτών ως προς την επίδρασή τους στην ηλεκτροχημική σύνθεση σε συγκέντρωση 0.1M και για δυναμικό +10V [44].....	34
Πίνακας 5: Ποσοστό GO, FLG(Few Layered Graphene) και MLG (Multi Layered Graphene) για διάφορες τιμές συγκέντρωσης [52].....	36
Πίνακας 6: Σύνθεση GO με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες [19].....	37
Πίνακας 7: Ιδιότητες ιοντικών υγρών [60, 61].....	39
Πίνακας 8: Αριθμός στρωμάτων των δειγμάτων για τις διάφορες τιμές δυναμικού, FLG: γραφένιο 2-4 στρωμάτων, MLG: πολυστρωματικό γραφένιο [52].....	42
Πίνακας 9: Ποσότητα παραγόμενου GO για διαφορετικές συνθήκες διεργασίας [53].....	43
Πίνακας 10: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση (επί τοις εκατό) για χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτών [68].....	44
Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά GO παραγμένου με διαφορετικά είδη ηλεκτροδίων [71].....	45
Πίνακας 12: Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άνθρακα και οξυγόνο για διαφορετικούς χρόνους ηλεκτρόλυσης [50].....	46
Πίνακας 13: Χημικά αντιδραστήρια.....	48
Πίνακας 14: Πειραματικές συνθήκες.....	51
Πίνακας 15: SEM δείγματος G1MAHB.....	58
Πίνακας 16: SEM δείγματος GAHU.....	59
Πίνακας 17: SEM δείγματος GO.1MBU.....	60
Πίνακας 18: SEM δείγματος GIL3.....	61
Πίνακας 19: SEM δείγματος GIL6.....	62
Πίνακας 20: SEM δείγματος E1A1M.....	63
Πίνακας 21: SEM δείγματος E2IL.....	64
Πίνακας 22: Θέση των κορυφών D, G και 2D των δειγμάτων.....	66
Πίνακας 23: Πλάτος κορυφών D, G και 2D των δειγμάτων.....	68
Πίνακας 24: Εμβαδό κορυφής 26°.....	69
Πίνακας 25: Μέθοδοι αναγωγής του GO [14].....	74
Πίνακας 26: Λόγοι C/O, I _D /I _G και I _{2D} /I _G των δειγμάτων.....	75
Πίνακας 27: Χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων ηλεκτρολυτών.....	76
Πίνακας 28: Λόγοι C/O για ηλεκτρολύτη 0.1M Na ₂ SO ₄ και για χρήση πρόσθετων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις [84].....	86
Πίνακας 29: SEM δείγματος ηλεκτροδίου γραφίτη.....	89
Πίνακας 30: SEM δείγματος G1MAHU.....	90
Πίνακας 31: SEM δείγματος GO.1MAH.....	91
Πίνακας 32: SEM δείγματος G1MAB.....	92
Πίνακας 33: SEM δείγματος G1MAU.....	93
Πίνακας 34: SEM δείγματος GAB.....	94
Πίνακας 35: SEM δείγματος GAH1.5VB.....	95
Πίνακας 36: SEM δείγματος GAH3VB.....	96
Πίνακας 37: SEM δείγματος GAHB.....	97
Πίνακας 38: SEM δείγματος GO.1MBB.....	98

Πίνακας 39: SEM δείγματος G0.1MBH.....	99
Πίνακας 40: SEM δείγματος G0.1MBH2.....	100
Πίνακας 41: SEM δείγματος GD1	101
Πίνακας 42: SEM δείγματος GD2	102
Πίνακας 43: SEM δείγματος GD3	103
Πίνακας 44: SEM δείγματος GD4	104
Πίνακας 45: SEM δείγματος GIL1	105
Πίνακας 46: SEM δείγματος GIL2	106
Πίνακας 47: SEM δείγματος GIL4	107
Πίνακας 48: SEM δείγματος GIL5	108
Πίνακας 49: SEM δείγματος E1A0.1M.....	109
Πίνακας 50: SEM δείγματος E2B	110
Πίνακας 51: SEM δείγματος E3AB.....	111
Πίνακας 52: Εμβαδό και ένταση κορυφής στις 26° από τη βιβλιογραφία.....	115
Πίνακας 53: Εμβαδό και ένταση κορυφής στις 26° των δειγμάτων.....	116

1 2D νανοδομές με βάση τον άνθρακα

1.1 Γραφένιο

Το γραφένιο αποκαλείται από πολλούς ως υπερυλικό. Πρόκειται για ένα φύλλο ατόμων άνθρακα, πάχους ενός ατόμου. Χαρακτηρίζεται ως δισδιάστατο υλικό, καθώς επεκτείνεται μόνο σε μήκος και πλάτος, ενώ το ύψος θεωρείται αμελητέο σε σχέση με τις άλλες δύο διαστάσεις του. Τα άτομα άνθρακα, διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα, εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό και αναπτύσσουν δεσμούς μήκους 0.142nm [1]. Πολλά στρώματα γραφενίου ενωμένα μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals αποτελούν τον γραφίτη. Η ενδιάμεση απόσταση των στρωμάτων είναι 0.335nm [2].

Οι π δεσμοί των υβριδικών στιβάδων των ατόμων άνθρακα του γραφενίου του προσδίδουν ιδιαίτερες ηλεκτρικές, θερμικές, μαγνητικές, οπτικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες, λόγω της ευκινησίας των ηλεκτρονίων. Το γραφένιο είναι η ελαφρύτερη χημική ένωση. Χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, η οποία θεωρητικά μπορεί να φτάσει μέχρι $200000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [2], 100 φορές μεγαλύτερη από αυτή του πυριτίου Si. Επίσης, παρουσιάζει αντοχή ίση με 130GPa [3], δηλαδή 100 φορές μεγαλύτερη από το ασάλι και είναι άκαμπτο, με μέτρο ελαστικότητας (E) 1TPa [1]. Έχει εμβαδό επιφάνειας ίσο με $2630\text{m}^2/\text{g}$ [3], το οποίο σημαίνει ότι απαιτούνται περίπου 3g γραφενίου για την κάλυψη της επιφάνειας ενός γηπέδου ποδοσφαίρου. Απορροφά μόνο το 2.3% [3] της ακτινοβολίας και είναι αδιαπέραστο από ρευστά, δηλαδή ακόμα και το ήλιο He που είναι το μικρότερο άτομο, δε μπορεί να διαπεράσει ένα στρώμα γραφενίου που δεν έχει καθόλου ατέλειες. Ακόμα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσιάζει μία από τις χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αντίστασης, $1\cdot 10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$ [3], η οποία είναι 35% μικρότερη από αυτή του χαλκού και αποτελεί τον καλύτερο αγωγό θερμότητας, με αγωγιμότητα στο εύρος $(4.84\pm 0.44)\cdot 10^3 - (5.30\pm 0.48)\cdot 10^3\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [1].

Ο συνδυασμός των παραπάνω ιδιοτήτων καθιστά το γραφένιο ως ένα υλικό κατάλληλο για χρήση σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Μερικές από αυτές είναι σε φωτοβολταϊκά, για αποθήκευση ενέργειας (υπερπυκνωτές), στα ηλεκτρονικά υψηλής συχνότητας, στη βιοϊατρική, σε χημικούς ή μαγνητικούς αισθητήρες, στις τηλεπικοινωνίες και ως επιστρώσεις σε άλλα υλικά για προστασία από τη διάβρωση [1, 3, 4].

1.2 GO

Το οξειδίο του γραφενίου (GO) είναι ένα δισδιάστατο υλικό που προκύπτει από την αποφλοίωση του γραφίτη, μέσω μιας top-down τεχνικής σύνθεσης. Αυτή μπορεί να είναι υγρή χημική, ηλεκτροχημική μέθοδος ή με ακτινοβολία. Το GO έχει τη δομή του γραφενίου, στην οποία περιλαμβάνονται επιπλέον χαρακτηριστικές ομάδες, όπως υδροξυλομάδες ($-\text{OH}$), καρβονυλομάδες ($-\text{C}=\text{O}$) και καρβοξυλομάδες ($-\text{COOH}$), συνδεδεμένες στο πλέγμα του.

Η παρουσία πολικών υποκαταστατών προσδίδει σημαντικές ιδιότητες στο GO. Είναι υδρόφιλο, εξαιτίας της διασποράς των οξυγονούχων ομάδων, σε αντίθεση με το γραφένιο που είναι υδρόφοβο. Έχει μεγάλο εμβαδό επιφάνειας, καθιστώντας το κατάλληλο για χρήση ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες, αφού παρουσιάζει εξαιρετική διαβροχή από τους υγρούς

ηλεκτρολύτες, σε κελιά καυσίμων και σε φωτοβολταϊκά. Επίσης, είναι εύκολη η διασπορά του στο νερό, σε οργανικούς διαλύτες, καθώς και σε κεραμικές και πολυμερικές μήτρες. Αυτή η ιδιότητα αξιοποιείται για βελτίωση των ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Ακόμα, χρησιμοποιείται στην βιοϊατρική, σε εφαρμογές όπου απαιτείται συμβατότητα με το νερό, όπως στην μηχανική ιστών και σε βιοαισθητήρες. Τέλος, μπορεί να αποτελέσει προστατευτική επίστρωση σε άλλα υλικά.

Η μέθοδος σύνθεσης του GO και οι παράμετροι που επιλέγονται είναι καθοριστικοί παράγοντες, καθώς επηρεάζουν τις ιδιότητες και τον αριθμό στρωμάτων του υλικού. Συγκεκριμένα για την αγωγιμότητα, έχει βρεθεί ότι το τετραστρωματικό GO εμφανίζει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από το διστρωματικό, πιθανώς εξαιτίας της μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας των εσωτερικών στρωμάτων του πρώτου. Αντίθετα, το διστρωματικό GO ενδείκνυται για χρήση σε υπερπυκνωτές, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει [2, 5].

1.3 rGO

Το ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου (rGO) προέρχεται από την αναγωγή του GO, όπου απομακρύνεται η πλειοψηφία των οξυγονούχων ομάδων. Το rGO έχει παρόμοια δομή και ιδιότητες με το γραφένιο, όμως στο πλέγμα του συναντώνται περισσότερες ατέλειες και ορισμένες εναπομείναντες οξυγονούχες ομάδες, καθιστώντας το χαμηλότερης ποιότητας υλικό, σε σύγκριση με το γραφένιο. Λόγω της παρόμοιας δομής με το γραφένιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις ίδιες εφαρμογές. Η παραγωγή του σε βιομηχανική κλίμακα παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον, κυρίως λόγω του εύρους των τιμών που μπορεί να λάβει η ηλεκτρική αγωγιμότητά του, από $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ έως $10^3\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [6], και της βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μητρών που επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται ως μέσο ενίσχυσης. Για παράδειγμα, η ενίσχυση μήτρας εποξειδικής ρητίνης με 0.2% rGO μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση (50%) των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού σύνθετου υλικού [6].

Ένα βασικό πλεονέκτημα του rGO αποτελεί το μειωμένο κόστος παραγωγής του σε σχέση με το γραφένιο, λόγω της ευκολότερης παραγωγής του σε βιομηχανική κλίμακα. Το γραφένιο σε βιομηχανική κλίμακα παράγεται κυρίως με τη μέθοδο CVD, η οποία παρουσιάζει μεγάλο κόστος ανά μονάδα προϊόντος, εξαιτίας της χαμηλής απόδοσής της. Αντίθετα, η απόδοση των μεθόδων παραγωγής rGO είναι υψηλότερη, ενώ το κόστος των αντιδραστηρίων και του εξοπλισμού χαμηλότερο.

Η μέθοδος που επιλέγεται για την αναγωγή του GO είναι πολύ σημαντική, καθώς καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος και την ομοιοτήτά του με το γραφένιο, επηρεάζοντας την καταλληλότητά του ως προς τις προδιαγραφές των υλικών ή συσκευών στα οποία θα χρησιμοποιηθεί. Ορισμένες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη πριν τη χρήση του σε μία εφαρμογή είναι το μέσο πλευρικό μέγεθος, το πάχος των στρωμάτων, ο λόγος C/O, το εμβαδό επιφάνειας και το ποσοστό ετεροατόμων στη δομή [6-8].

2 Τεχνικές σύνθεσης δομών γραφενίου

Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις στις τεχνικές σύνθεσης δομών γραφενίου: bottom up και top down.

2.1 Χημική Εναπόθεση Ατμών – CVD – Bottom-up

Οι τεχνικές αυτές βασίζονται στην αναδιάταξη των ατόμων άνθρακα από κάποια οργανική πρόδρομη ένωση με θερμική επεξεργασία (organic precursor carbonization). Πρόκειται για τη μοναδική μέθοδο που το τελικό προϊόν είναι καθαρό γραφένιο. Έχει αποδειχθεί ότι παράγονται μεγάλοι μεγέθους μονοκρύσταλλοι και υψηλής ποιότητας μόνο- ή δι- στρωματικό γραφένιο.

Στη χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD) τα άτομα άνθρακα προέρχονται από μία εξωτερική αέρια πηγή, συνήθως κάποιον υδρογονάνθρακα. Η παραγωγή γραφενίου με CVD γίνεται σε δύο στάδια, α) Πυρόλυση της πρόδρομης ένωσης και β) Σχηματισμός της δομής του γραφενίου με την εναπόθεση σε μεταλλικό υπόστρωμα των ατόμων άνθρακα που προκύπτουν από την αποδόμηση της ένωσης (υδρογονάνθρακας).

Η αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης με πυρόλυση απαιτεί πολύ υψηλά ποσά ενέργειας, γι' αυτό χρησιμοποιείται κάποιο μεταλλικό υπόστρωμα, που δρα ως καταλύτης για να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης και άρα της θερμοκρασίας έναρξης της αντίδρασης.

Για την παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου, θα πρέπει να ρυθμιστούν αρκετές παράμετροι, όπως το είδος και η καθαρότητα της πρόδρομης ένωσης, ο ρυθμός ροής των αερίων στον αντιδραστήρα, η πίεση και η θερμοκρασία του θαλάμου, ο καταλύτης, δηλαδή το υπόστρωμα, καθώς και η συνολική διάρκεια της διεργασίας. Τα δομικά χαρακτηριστικά του μετάλλου που δρα ως καταλύτης επηρεάζουν τον μηχανισμό ανάπτυξης της επίστρωσης (λεπτού υμενίου) του γραφενίου, ο οποίος είναι καθοριστικός για το τελικό μέγεθος των κρυσταλλικών δομών και τον αριθμό των στρωμάτων [9, 10]. Συνήθως, επιλέγεται ως υπόστρωμα χαλκός, νικέλιο ή ρουθίνιο. Όσον αφορά στη διάρκεια του φαινομένου, παρατηρήθηκε ότι όσο περισσότερο διαρκεί η πυρόλυση, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της διεργασίας.

Η πίεση του θαλάμου έχει σημαντική επίδραση στην πυκνότητα σχηματισμού πυρήνων και στον αριθμό των στιβάδων του υλικού. Με βάση την πίεση κάτω από την οποία διεξάγεται η διεργασία, η μέθοδος CVD χωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες, LPCVD (Low Pressure CVD) και APCVD (Atmospheric Pressure CVD). Στην LPCVD η πίεση ρυθμίζεται να είναι μικρότερη από την ατμοσφαιρική, συνήθως στο εύρος 10-1000 Pa. Η διαλυτότητα του άνθρακα στο καταλυτικό υπόστρωμα και κατ' επέκταση η ενέργεια ενεργοποίησης επηρεάζονται σημαντικά από την πίεση. Στη ζώνη διάχυσης κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος συμβαίνουν συγκρούσεις μεταξύ των ατόμων άνθρακα και των μορίων του αδρανούς αερίου. Έχει παρατηρηθεί ότι σε υψηλότερες πιέσεις ο βαθμός επιστροφής των συγκρουόμενων ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι μεγαλύτερος.

Έτσι, ο ρυθμός εξάτμισης στην APCVD είναι μικρότερος απ' ό τι στην LPCVD. Αντίθετα, στην LPCVD ο ρυθμός διάχυσης μειώνεται σημαντικά, οδηγώντας σε μείωση της ταχύτητας μεταφοράς μάζας στο καταλυτικό υπόστρωμα. Αυτό συμβάλλει στην αποφυγή παράπλευρων ανεπιθύμητων αντιδράσεων και στην παραγωγή επίστρωσης ομοιόμορφου πάχους.

Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου CVD είναι ότι με τη συγκεκριμένη διεργασία παράγεται υψηλής ποιότητας γραφένιο. Το στρώμα επικάλυψης που δημιουργείται παρουσιάζει χαρακτηριστικά όπως υψηλή καθαρότητα, αδιαπερατότητα και υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, το κόστος της μεθόδου είναι σχετικά χαμηλό, αν ληφθεί υπόψη ότι παράγεται καθαρό γραφένιο, που είναι ένα υλικό υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Ωστόσο, η μέθοδος εμφανίζει και αρκετά μειονεκτήματα. Αρχικά, τα αέρια παραπροϊόντα της διεργασίας είναι πολύ τοξικά και θα πρέπει να δεσμευτούν με ειδικούς διαλύτες. Ακόμα, ο διαχωρισμός του γραφενίου από το υπόστρωμα είναι αρκετά δύσκολος, καθώς ο τρόπος σύνδεσης των δύο στρωμάτων δεν είναι πλήρως κατανοητός [11]. Συχνά χρησιμοποιούνται διαλύτες οξέων για τον διαχωρισμό, τα οποία όμως προκαλούν φθορά στο υλικό και επηρεάζουν τις τελικές του ιδιότητες. Τέλος, η αντίδραση ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς και διάχυσης, καθιστώντας δύσκολο το σχηματισμό ομοιόμορφου στρώματος γραφενίου. Μάλιστα, σε ορισμένες περιπτώσεις το αντιδρών μπορεί να έχει καταναλωθεί πλήρως, δίχως να επιτευχθεί πλήρης κάλυψη του υποστρώματος, με αποτέλεσμα σε ένα τμήμα του να μη συμβεί αντίδραση.

Η χρήση κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων και η βελτιστοποίηση των συνθηκών απόθεσης μέσα στον θάλαμο, επιτρέπει τη χρήση της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα. Η παραγωγή γραφενίου με CVD χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία για την παραγωγή ημιαγωγών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους σε συνδυασμό με την υψηλή καθαρότητα των φιλμ γραφενίου [8-11].

2.2 Επιταξιακή Ανάπτυξη – MBE – Bottom-up

Μία ακόμα διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής γραφενίου είναι η επιταξιακή ανάπτυξη MBE (Molecular Beam Epitaxy). Πρόκειται για θερμική κατεργασία με χρήση καρβιδίων ως υπόστρωμα, συνήθως καρβιδίου του πυριτίου SiC. Κατά τη διαδικασία της ανόπτησης (περίπου στους 1300°C), συμβαίνει θερμική αποσύνθεση στην επιφανειακή στρώση του SiC, με αποτέλεσμα την εξάχνωση του Si και την αναδιάταξη των εναπομεινάντων ατόμων άνθρακα, τα οποία στη συνέχεια σχηματίζουν εξαγωνική δομή με sp^2 υβριδισμό και σχηματίζουν τη δομή του γραφενίου.

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να παραχθεί γραφένιο υψηλής κρυσταλλικότητας, το οποίο ενδείκνυται για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Ορισμένα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι α) ο σχηματισμός δομών μικρού μεγέθους, β) το υψηλό κόστος του υποστρώματος και γ) οι υψηλές θερμοκρασίες κατεργασίας, τα οποία δεν την καθιστούν κατάλληλη για τη μεταφορά της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα [8, 9, 12].

2.3 Υγρή Χημική επεξεργασία - Top-down

Σκοπός της μεθόδου είναι ο διαχωρισμός φύλλων γραφενίου από γραφίτη. Αυτό μπορεί να συμβεί με απευθείας παρεμβολή μικρών μορίων για διαχωρισμό των στιβάδων. Η χημική αποφλοίωση με οξείδωση είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου με βασικό πλεονέκτημα το χαμηλό κόστος παραγωγής. Αυτή η μέθοδος είναι χρονοβόρος, ενώ για την οξείδωση γραφίτη γίνεται χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων, τα οποία είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Στη μέθοδο περιλαμβάνεται η χρήση πυκνών οξέων και μειγμάτων τους, καθώς και ακτινοβολήση με την μορφή υπερήχων. Η διαδικασία πραγματοποιείται στο διάστημα 5-7 ημερών, καθώς το ρυθμοκαθοριστικό στάδιο είναι η παρεμβολή-διάχυση των ιόντων των οξέων μεταξύ των στιβάδων [13]. Όταν διαχυθούν τα ιόντα, αντιδρούν με το γραφιτικό πλέγμα και η οξείδωση οδηγεί στη σύνθεση παρεμφερών δομών του γραφενίου.

Για να είναι επιτυχημένη η υγρή χημική μέθοδος, θα πρέπει να υπερνικηθούν οι δυνάμεις Van der Waals που συγκρατούν τα επιμέρους στρώματα του γραφενίου σε στοιβάξη. Ο γραφίτης είναι εμβαπτισμένος σε ένα διάλυμα, συνήθως διάλυμα άλατος. Η διαδικασία περιλαμβάνει δύο στάδια. Αρχικά, σχηματίζονται GICs (graphene intercalated compounds) με παρεμβολή μικρών μορίων, όπως αλκαλίων, ώστε να μειωθούν οι διαμοριακές δυνάμεις και να αυξηθεί η απόσταση μεταξύ των στιβάδων γραφενίου. Στη συνέχεια, γίνεται αποφλοίωση με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας ή χρήση υπερήχων.

Με την υγρή χημική μέθοδο παράγεται οξείδιο του γραφενίου. Η επιλογή οξειδωτικού μέσου επιδρά σημαντικά στον αριθμό των στρωμάτων και στο πλευρικό μέγεθος του GO. Η χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων και υψηλού δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα υψηλή απόδοση και παραγωγή φύλλων λίγων στρωμάτων. Επίσης, η ένταση και ο χρόνος χρήσης των υπερήχων επιδρούν στη δομή του υλικού. Το μέγεθος μειώνεται με αύξηση του χρόνου χρήσης υπερήχων και συγκεκριμένα η μείωση είναι ανάλογη με το αντίστροφο της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου ($t^{-1/2}$). Αυτό έχει ως συνέπεια σε μεγάλους χρόνους να εμφανίζονται πολλές ατέλειες στο υλικό, λόγω της σημαντικής μείωσης του μεγέθους [14, 15].

Μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές υγρής χημικής σύνθεσης γραφενίου είναι η Hummers, στην οποία χρησιμοποιούνται οξειδωτικά μέσα, χαρακτηριστικά το υπερμαγγανικό κάλιο KMnO_4 και το νιτρικό νάτριο NaNO_3 σε μείγμα θειικού και φωσφορικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ [16]. Γίνονται προσπάθειες για εξάλειψη του NaNO_3 για την αποφυγή της παραγωγής τοξικών αερίων του αζώτου (NO_x). Κατά την αντίδραση παράγεται το ενδιάμεσο προϊόν Mn_2O_7 , το οποίο μπορεί να προκαλέσει έκρηξη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 55°C . Γι' αυτό, είναι πολύ σημαντικός ο έλεγχος της θερμοκρασίας, κυρίως σε βιομηχανικό επίπεδο. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι διατηρώντας τη θερμοκρασία κατά το στάδιο της οξείδωσης στο εύρος $5-10^\circ\text{C}$, ελαχιστοποιείται η έκλυση διοξειδίου του άνθρακα CO_2 .

Η επιφανειακή τάση του γραφενίου είναι 46.7 mN/m [14]. Γι' αυτό, κατάλληλοι διαλύτες είναι όσοι έχουν επιφανειακή τάση κοντά στα 40 mN/m , όπως η N-μέθυλο πυρρολιδόνη (NMP, N-methylpyrrolidone), καθώς έτσι ελαχιστοποιείται η διεπιφανειακή τάση μεταξύ του διαλύτη και του στρώματος γραφενίου. Δυστυχώς, η απόδοση αυτής της μεθόδου είναι πολύ χαμηλή, περίπου στο 1% [14]. Αυτή μπορεί να αυξηθεί με χρήση άλλων

διαλυτών, για αύξηση της διασποράς του γραφίτη στο υγρό μέσο. Ωστόσο, το μέγεθος των φύλλων γραφενίου παραμένει μικρό. Παρ' όλ' αυτά, η ποιότητα του παραγόμενου υλικού είναι πολύ υψηλή. Εξαιτίας της πολύ χαμηλής απόδοσης, προτιμώνται οργανικοί διαλύτες με επιφανειακή τάση περίπου 40 mN/m, όπως προαναφέρθηκε. Για παράδειγμα, με χρήση μελισσικού οξέος ($C_{30}H_{60}O_2$), η απόδοση αυξάνεται κατά 200% και παράγεται προϊόν κατά 50% μονοστρωματικού γραφενίου, σε σύγκριση με το NMP [14]. Ωστόσο, αυτοί οι οργανικοί διαλύτες παρουσιάζουν υψηλά σημεία βρασμού και τοξικότητας.

Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μεγάλη διασπορά μεγέθους και αριθμού στρωμάτων που παρατηρείται στο παραγόμενο προϊόν. Αυτό καθιστά το διαχωρισμό του υλικού με βάση το μέγεθος ως αναγκαίο μέρος της διαδικασίας παραγωγής [6, 12, 14].

2.4 Ηλεκτροχημική αποφλοίωση - Top-down

Στην ηλεκτροχημική μέθοδο αξιοποιούνται οι αγώγιμες ιδιότητες του γραφίτη για την ενσωμάτωση άλλων μορίων ανάμεσα στα γραφιτικά στρώματα. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού, αντίθετα φορτισμένα ιόντα του ηλεκτρολύτη ή ιόντα μετάλλων μπορούν να εισέλθουν ανάμεσα στα στρώματα του γραφίτη. Τα ιόντα αυτά παρέχουν την απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση και ταυτόχρονα συμβάλλουν στην αύξηση των διαμοριακών αποστάσεων του γραφίτη, οδηγώντας στην αποφλοίωσή του. Συνεπώς, ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα εξαιτίας του σχηματισμού αερίων λόγω οξείδωσης στην πρώτη περίπτωση και λόγω της εξασθένησης των δυνάμεων van der Waals στη δεύτερη, αφού αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των στιβάδων, οδηγώντας προς την αποφλοίωση του γραφίτη. Με την ηλεκτροχημική μέθοδο μπορούν να παραχθούν οξειδίο του γραφενίου (GO) ή και άλλα γραφιτικά υλικά, όπως GNPs. Το μέγιστο δυνατό μέγεθος των πλεγμάτων GO καθορίζεται από το μέγεθος των κρυστάλλων στο αρχικό υλικό. Το μέσο μέγεθος, όμως, επηρεάζεται από τις συνθήκες οξείδωσης και τη χρήση υπερήχων.

Η διάταξη περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη, που είναι και το ηλεκτρόδιο εργασίας, και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο αποτελείται από οποιοδήποτε μη δραστικό (ανοξειδωτο) μέταλλο ή κράμα σε μορφή σύρματος, πλέγματος ή πλάκας. Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολυτών, διατηρώντας σταθερή απόσταση μεταξύ τους και διαρρέονται από ρεύμα. Η διεργασία μπορεί να είναι καθοδική ή ανοδική, ανάλογα με το αν εφαρμόζεται αρνητικό ή θετικό δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας, αντίστοιχα, καθορίζοντας έτσι το είδος των ιόντων που θα διαχυθούν στον γραφίτη. Η διαδικασία ολοκληρώνεται σε λεπτά έως μερικές ώρες, ενώ η απόδοση είναι αρκετά υψηλή, της τάξεως του 80% [6].

Η ηλεκτροχημική μέθοδος θεωρείται πολλά υποσχόμενη για μαζική παραγωγή οξειδίου του γραφενίου. Το κόστος της μπορεί να είναι χαμηλότερο από αυτό των άλλων μεθόδων, με την επιλογή κατάλληλων ηλεκτρολυτών. Επίσης, είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, καθώς αποφεύγεται η χρήση βλαβερών χημικών και η παραγωγή τοξικών παραπροϊόντων. Το υλικό που παράγεται είναι υψηλής ποιότητας με ελάχιστες ατέλειες στη δομή του. Βέβαια, με αυτή τη μέθοδο δε μπορεί να παραχθεί καθαρό γραφένιο.

Γενικά, η επιλογή των ηλεκτρολυτών είναι καθοριστική για την απόδοση της διεργασίας και για τις ιδιότητες του παραγόμενου GO.

Ωστόσο, υπάρχουν κάποια βασικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Αρχικά, ως ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο ράβδοι γραφίτη, καθώς αυτά θα πρέπει να είναι συνεχή και αγώγιμα. Επιπλέον, καθώς πραγματοποιείται η διεργασία, η διέλευση του ρεύματος από τα στρώματα γραφίτη δεν είναι ομοιόμορφη, καθώς το ηλεκτρόδιο διαστέλλεται και σταδιακά κομμάτια του αποκόπτονται. Σε αυτά τα τμήματα δε μπορεί να επέλθει περεταίρω διαχωρισμός των στρωμάτων, με αποτέλεσμα να απαιτείται απομάκρυνσή τους και διαχωρισμός από το τελικό προϊόν.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να επεκταθεί στη βιομηχανική κλίμακα για παραγωγή δομών του γραφενίου για εύρος εφαρμογών. Λόγω του μικρότερου ποσοστού ατελειών και της μεγαλύτερης αγωγιμότητάς του, συγκριτικά με τα υλικά που παράγονται από τις υπόλοιπες μεθόδους, το ηλεκτροχημικά παραγόμενο οξειδίο του γραφενίου είναι κατάλληλο για χρήση ως αγώγιμο πληρωτικό υλικό ή ηλεκτρόδιο σε υπερπυκνωτές, σε επιστρώσεις, για αποθήκευση ενέργειας και ηλεκτροκαταλύτες [5, 6, 17-20].

2.4.1 Ανοδική οξείδωση

Στην ανοδική διεργασία, τα ανιόντα του διαλύματος του ηλεκτρολύτη εισέρχονται ανάμεσα στα στρώματα γραφενίου. Η εφαρμογή θετικής διαφοράς δυναμικού απομακρύνει ηλεκτρόνια από την άνοδο του γραφίτη, δημιουργώντας ένα θετικό φορτίο σε αυτό. Έτσι, αρνητικά φορτισμένα ιόντα προσελκύνονται στο ηλεκτρόδιο και παρεμβάλλονται ανάμεσα στα στρώματα του γραφίτη, προκαλώντας την αποφλοίωση του γραφίτη μέσω του εξώθερμου φαινομένου της οξείδωσης.

Η ανοδική μέθοδος είναι η πιο συνηθισμένη, λόγω της υψηλής αποδοτικότητάς της. Στα παραγόμενα φύλλα γραφενίου εντοπίζονται οξυγονούχες ομάδες, κάτι το οποίο είναι αναπόφευκτο λόγω της οξείδωσης που συμβαίνει. Έτσι, το τελικό προϊόν χαρακτηρίζεται ως οξειδίο του γραφενίου. Επίσης, η οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ατελειών στα διαχωρισμένα φύλλα, οι οποίες βέβαια είναι λιγότερες από τις αντίστοιχες που παρατηρούνται στις χημικές μεθόδους [5].

2.4.2 Καθοδική διεργασία

Σε αυτή την περίπτωση, εφαρμόζεται αρνητική διαφορά δυναμικού στο ηλεκτρόδιο γραφίτη. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα ενσωματώνονται ανάμεσα στα στρώματα του ηλεκτροδίου του γραφίτη, προκαλώντας τη διαστολή του και κατ' επέκταση τον διαχωρισμό των φύλλων γραφενίου. Με αυτή τη μέθοδο αποφεύγεται η καταστροφή της δομής του γραφίτη που προκαλείται λόγω οξείδωσης στην ανοδική κατεργασία. Ωστόσο, η απόδοση της μεθόδου είναι σημαντικά μικρότερη.

Σημαντικές παράμετροι που πρέπει να μελετηθούν είναι η επιλογή κατάλληλου τύπου ηλεκτροδίου γραφίτη, ηλεκτρολυτών, pH, διαφοράς δυναμικού, χρόνου λειτουργίας, η χρήση υπερήχων και η πιθανή προ-κατεργασία του ηλεκτροδίου γραφίτη, καθώς αυτοί επηρεάζουν το μέγεθος και τον αριθμό των φύλλων γραφενίου, τον λόγο C/O, την πυκνότητα των ατελειών, τη διαλυτότητα του παραγόμενου υλικού και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες.

2.5 Μικρομηχανική αποφλοίωση - Top-down

Μέθοδος Scotch tape ή peel-off: Τοποθέτηση κολλητικής ταινίας και στη συνέχεια απομάκρυνσή της από εξωτερική επιφάνεια γραφίτη. Αυτή η μέθοδος μπορεί να παράγει φύλλα μερικών μικρόμετρων (μm) και έχει περιορισμένες εφαρμογές [9].

2.6 Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου - Top-down

Σε αυτή τη μέθοδο ανάγεται το οξείδιο του γραφενίου και παράγεται rGO, με απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου. Το GO μπορεί να έχει παραχθεί είτε με υγρή χημική είτε με ηλεκτροχημική μέθοδο. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα επιπλέον στάδιο κατεργασίας του GO προκειμένου να αποκτήσει τις κατάλληλες ιδιότητες που απαιτούνται για χρήση σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Διακρίνονται τέσσερα κύρια είδη αναγωγής, η θερμική, η χημική, η ηλεκτροχημική και η υποβοηθούμενη με ακτινοβολία. Η τελική δομή και οι ιδιότητές του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της αναγωγής, τα αναγωγικά μέσα που θα χρησιμοποιηθούν και από τη θερμοκρασία διεξαγωγής της διεργασίας.

2.6.1 Θερμική αναγωγή - Αναγωγή με ανόπτηση

Περιλαμβάνει ταχεία θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία, συνήθως 900°C - 1100°C [21], οπότε προκαλείται απότομη διάσπαση των διαφόρων οξυγονούχων ομάδων του GO, παράγοντας αέρια μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία προκαλούν διαστολή της γραφιτικής στίβας και τελικά οδηγούν στην αποφλοίωση και την παραλαβή του θερμικά ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου [14].

Οι συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας έχουν καθοριστικό ρόλο στην τελική δομή και τις ιδιότητες του παραγόμενου rGO. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού. Η διεργασία μπορεί να διεξαχθεί είτε σε χαμηλή πίεση ή υπό κενό ή σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Συνήθως χρησιμοποιείται κάποιο αναγωγικό μέσο, όπως H_2 , για τη δέσμευση του αερίου οξυγόνου, ώστε να αποτρέπεται η αντίδραση του με τα παραγόμενα φύλλα rGO [14].

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει υψηλή απόδοση και παράγονται φύλλα rGO με υψηλό λόγο C/O 12.5-14.1 [21], αλλά κυρίως μικρού πλευρικού μεγέθους, συγκριτικά με τα άλλα είδη αναγωγής. Αυτό συμβαίνει, καθώς κατά την αποκόλληση των οξυγονούχων ομάδων παρασύρονται και ομάδες άνθρακα, με αποτέλεσμα την αλλοίωση του γραφιτικού πλέγματος. Περίπου το 30% [15] της συνολικής μάζας του GO χάνεται κατά τη διαδικασία κατ' αναλογία του βαθμού οξείδωσης, με συνέπεια τον σχηματισμό φύλλων rGO μικρού μεγέθους και με αρκετές ατέλειες. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται, παρόλο που οι χρόνοι αντίδρασης είναι ελάχιστοι (μερικά δευτερόλεπτα) [15, 21].

2.6.2 Χημική αναγωγή

Η αναγωγή του rGO μπορεί να γίνει και με χημική κατεργασία του GO με ισχυρά αναγωγικά μέσα, όπως υδραζίνη N_2H_4 , βοροϋδρίδιο του νατρίου (sodium borohydride) NaBH_4 και υδροκινόνη $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Σε αυτή την περίπτωση το παραγόμενο υλικό παρουσιάζει πολύ υψηλή κινητικότητα φορέων, που του προσδίδει καλές ηλεκτρικές ιδιότητες [14].

Η επιλογή του αναγωγικού μέσου είναι η βασική παράμετρος που πρέπει να καθοριστεί. Η χρήση υδραζίνης, που είναι το πιο διαδεδομένο αναγωγικό μέσο, έχει ως συνέπεια την εμφάνιση ομάδων αζώτου στο τελικό προϊόν. Το NaBH_4 , αν και είναι πιο αποτελεσματικό από την υδραζίνη, σταδιακά υδρολύεται στο νερό, που αποτελεί τον διαλύτη του διαλύματος του GO. Μελέτες έχουν δείξει ότι ως αναγωγικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), οπότε παράγεται rGO με συγκρίσιμες ιδιότητες με το rGO που παράγεται με χρήση υδραζίνης. Έτσι, αντιμετωπίζεται το πρόβλημα της τοξικότητας, ενώ το ασκορβικό οξύ πλεονεκτεί καθώς είναι χημικά σταθερό στο νερό.

Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αναγωγής, που μπορεί να χρειαστεί ακόμα και μέρες, καθώς και η τοξικότητα των αναγωγικών μέσων. Γι' αυτό γίνονται προσπάθειες για εύρεση εναλλακτικών αναγωγικών μέσων φιλικότερων προς το περιβάλλον και αποτελεσματικών χημικών. Οι ατέλειες που δημιουργούνται στη δομή, λόγω της έντονης οξειδωσης για το σχηματισμό του GO, δε μπορούν να αφαιρεθούν εξ ολοκλήρου στην αναγωγή. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι η θερμική κατεργασία (ανόπτηση) του παραγόμενου rGO συμβάλει στη σημαντική μείωσή τους.

Πρόκειται για μία μέθοδο ιδανική για τη βιομηχανία, λόγω της υψηλής απόδοσής της και του χαμηλού κόστους. Η διεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν απαιτούνται ειδικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, καθιστώντας την ευκολότερη σε εφαρμογή στη βιομηχανική κλίμακα, συγκριτικά με την θερμική, αφού δεν απαιτείται ειδικός εξοπλισμός. Η χρήση ισχυρών αναγωγικών μέσων, όμως, την καθιστούν πολύ επικίνδυνη και απαιτείται η λήψη ειδικών μέτρων ασφαλείας [7, 14, 21].

2.6.3 Ηλεκτροχημική αναγωγή

Η ηλεκτροχημική αναγωγή διεξάγεται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί με την παρουσία ενός μη τοξικού υδατικού ρυθμιστικού διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού προκειμένου να επιτευχθεί η αναγωγή, οπότε απομακρύνεται η πλειοψηφία των οξυγονούχων ομάδων από το GO. Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος καθορίζονται ανάλογα με τις παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης. Η διεργασία μπορεί να διεξαχθεί σε ένα ή σε δύο στάδια.

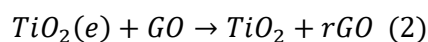
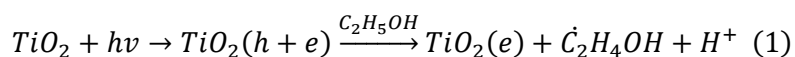
Στη διεργασία ενός σταδίου, συμβαίνει απευθείας αναγωγή των φύλλων GO που βρίσκονται σε μορφή υδατικού εναιωρήματος μέσα σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα ηλεκτρολύτη, συνήθως φωσφορικού άλατος, χλωριούχου νατρίου NaCl ή θειικού νατρίου Na_2SO_4 . Μπορεί να εφαρμοστεί σταθερό δυναμικό, γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV) ή κυκλική βολταμετρία (CV). Όσο πιο υψηλή είναι η τιμή του δυναμικού, τόσο αυξάνεται ο ρυθμός της αναγωγής. Η αναγωγή συμβαίνει καθώς ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ηλεκτρόδιο στα φύλλα GO, παράγοντας έτσι φύλλα rGO, τα οποία λόγω του ότι δεν διαλύονται στον ηλεκτρολύτη, προσκολλώνται στο ηλεκτρόδιο. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων οδηγείται από τη διαφορά στη διαλυτότητα. Στη διεργασία δύο σταδίων, ένα λεπτό φιλμ GO εναποτίθεται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, το οποίο αποτελεί το υπόστρωμα. Στη συνέχεια, το ηλεκτρόδιο με την επίστρωση GO ανάγεται μέσα σε ένα κλασικό ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων, με την παρουσία ηλεκτρολύτη. Η όλη

διεργασία έχει ως αποτέλεσμα να σχηματίζεται φιλμ rGO πάνω στην επιφάνεια του επικαλυμμένου ηλεκτροδίου.

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι της χημικής αναγωγής. Είναι μία «πράσινη» μέθοδος για την παραγωγή rGO, χωρίς να απαιτείται η χρήση ισχυρών αναγωγικών μέσων ή υψηλών θερμοκρασιών. Επίσης, πρέπει να συνυπολογιστεί η συνεισφορά της στοχευμένης αύξησης της θερμοκρασίας στο ηλεκτρόδιο του rGO, λόγω του φαινομένου Joule heating που λαμβάνει χώρα κατά την ροή ρεύματος που οδηγεί σε απώλειες της ηλεκτρικής ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Εκτός από πιο οικολογική, η μέθοδος αυτή είναι σχετικά απλή, γρήγορη και οικονομική. Αποτελεί έναν πιο αποτελεσματικό και ελεγχόμενο τρόπο απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων, μεταβάλλοντας την τιμή του δυναμικού που εφαρμόζεται [22, 23].

2.6.4 Φωτοκαταλυτική αναγωγή

Άλλος ένας τρόπος αναγωγής του GO είναι με φωτοκαταλυτική αντίδραση, με τη χρήση ενός φωτοκαταλύτη, όπως το διοξείδιο του πυριτίου TiO_2 . Υπό την επίδραση υπεριώδους UV ακτινοβολίας, παρατηρείται διαχωρισμός των φορέων των φορτίων στην επιφάνεια των σωματιδίων TiO_2 , δηλαδή των οπών και των ηλεκτρονίων. Με την παρουσία αιθανόλης, οι οπές καταναλώνονται και σχηματίζονται αιθόξυ ομάδες (ethoxy) [7], με αποτέλεσμα να υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των σωματιδίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά αλληλεπιδρούν με τα φύλλα GO, προκαλώντας την αναγωγή τους.



Τα παραγόμενα φύλλα rGO μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συλλέκτες ρεύματος, διευκολύνοντας τον διαχωρισμό οπών και ηλεκτρονίων, σε φωτοβολταϊκές συσκευές, όπως φωτοκαταλυτικές συσκευές και φωτοευαίσθητοποιημένα ηλιακά κελιά (dye-sensitized solar cells) [7].

3 Χαρακτηρισμός υλικών γραφενίου

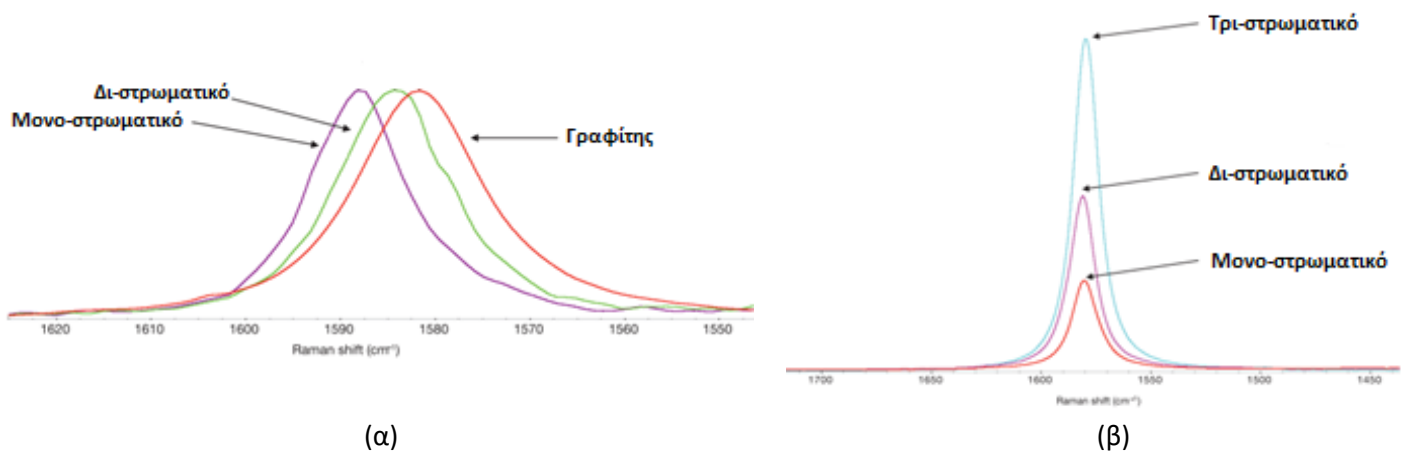
Ο χαρακτηρισμός των γραφιτικών υλικών μπορεί να γίνει με χρήση μίας σειράς τεχνικών, όπως RAMAN, FT-IR, XRD και SEM, προκειμένου να προσδιοριστεί η ποιότητα, το είδος και η δομή τους. Βέβαια, υπάρχουν και πιο εξεζητημένες τεχνικές, στις οποίες περιλαμβάνονται το XPS και το TEM, που παρέχουν με μεγαλύτερη ακρίβεια πληροφορίες για τη δομή του υλικού. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις παραπάνω αναλύσεις ξεχωριστά μπορούν να θεωρηθούν ως μόνο ως ενδείξεις για το εξεταζόμενο υλικό. Για έναν πιο ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό θα πρέπει να συνδυαστούν τα δεδομένα από τρεις ή περισσότερες τεχνικές.

3.1 Φασματοσκοπία RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί βασικό εργαλείο για τη μελέτη των υλικών γραφενίου. Παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών, όπως τον αριθμό και τον προσανατολισμό των στρωμάτων γραφενίου, καθώς και για την παρουσία ατελειών [24]. Γι' αυτό αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την αξιολόγηση της ποιότητας του υλικού. Στο φασματογράφημα μπορούν να εντοπιστούν τρεις βασικές κορυφές, οι D, G και 2D.

Η κορυφή D, η οποία εντοπίζεται κοντά στα 1335 cm^{-1} [19], σχετίζεται με την παρουσία δομικών ατελειών στο πλέγμα γραφενίου. Συνοδεύεται από μία συμπληρωματική μικρότερης έντασης κορυφή, την D', στα 1610 cm^{-1} [24], καθώς και από την κορυφή D+D', που είναι ο συνδυασμός τους. Η ένταση της κορυφής αυξάνεται όσο πιο άμορφο είναι το υλικό και επικρατεί sp^3 υβριδισμός. Έτσι, όταν πρόκειται για φασματογράφημα GO η κορυφή αναμένεται οξεία, λόγω των ατελειών του πλέγματος και της παρουσίας οξυγονούχων ομάδων. Ιδανικά, για τέλεια δομή γραφενίου, η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται, λόγω της συμμετρίας των κρυστάλλων. Ωστόσο, στην πράξη δε μπορεί να επιτευχθεί πλήρως συμμετρική δομή κρυστάλλων. Όσο αυξάνονται οι ατέλειες στο πλέγμα του γραφενίου, τόσο αυξάνεται η ένταση των κορυφών D, D' και D+D' [25]. Για τον γραφίτη η ένταση της κορυφής είναι χαμηλή (Εικόνα 2γ) [26].

Η κορυφή G, που εντοπίζεται στα 1580 cm^{-1} [19], είναι χαρακτηριστική των ανθρακούχων υλικών και αντιστοιχεί στη δόνηση των φωνονίων των ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό. Η συχνότητα που εμφανίζεται η κορυφή, καθώς και η έντασή της, παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία στον αριθμό των στρωμάτων που αποτελείται το υλικό. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων, η κορυφή μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες. Επίσης, η ένταση της κορυφής παρουσιάζει γραμμική αύξηση με την αύξηση των αριθμών των στρωμάτων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1 [26].



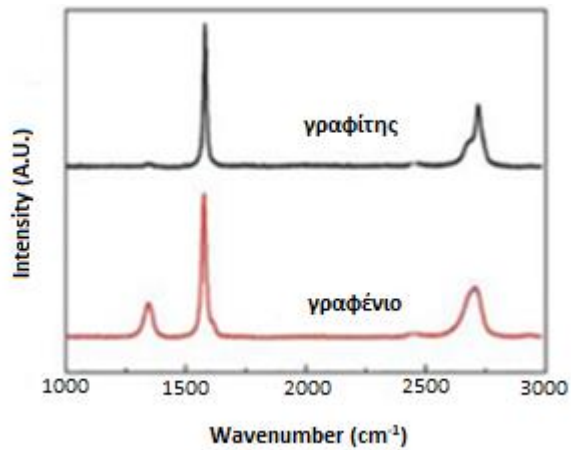
Εικόνα 1: (α) Η θέση της κορυφής G σε συνάρτηση με τον αριθμό των στρωμάτων. Έχει γίνει κανονικοποίηση για να είναι ευδιάκριτη η αλλαγή της συχνότητας [26], (β) Γραμμική αύξηση της ένταση της κορυφής G ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων [26]

Η κορυφή 2D εντοπίζεται στα 2700 cm^{-1} [19] και εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία στον αριθμό των στιβάδων του υλικού. Συνοδεύεται από την συμπληρωματική κορυφή 2D'. Η ένταση και η θέση της κορυφής καθορίζονται από τον αριθμό των στρωμάτων του υλικού. Στο φάσμα μονοστρωματικού γραφενίου εμφανίζεται μία οξεία κορυφή κατανομής Lorentz μεγάλης έντασης, ενώ σε υλικά με περισσότερα στρώματα (2-4) οι κορυφές είναι πιο πλατιές και μικρότερης έντασης [26].

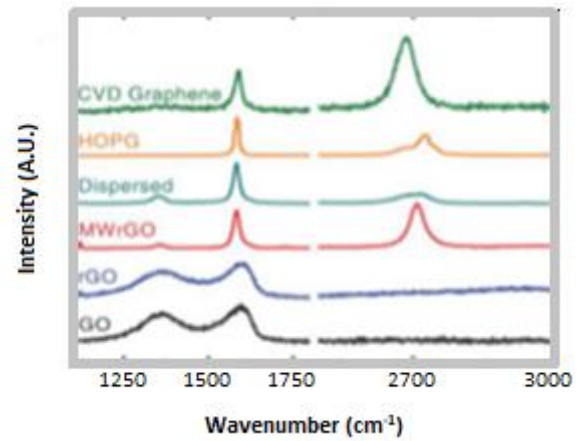
Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G, I_D/I_G , χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί το πλήθος των ατελειών στο υλικό και άρα η ποιότητά του. Υψηλή τιμή του λόγου μπορεί να αποδοθεί σε μικρό μέγεθος κρυστάλλων ή ατέλειες στα στρώματα. Η αύξηση της τιμής του λόγου σε σχέση με της αρχικής πηγής γραφίτη οφείλεται στη δημιουργία νέων ατελειών [27]. Πλατιές κορυφές D και G αποτελούν ένδειξη εκτενούς διάδοσης ατελειών, κάτι που συχνά παρατηρείται στις δομές γραφενίου.

Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών 2D και G, I_{2D}/I_G , είναι χρήσιμος για την εκτίμηση του αριθμού των στρωμάτων του υλικού και άρα του βαθμού γραφίτοποίησής του. Όσο ο αριθμός των στρωμάτων μειώνεται, η τιμή του λόγου αυξάνεται, μέχρι την τιμή 2 [26], που αντιστοιχεί σε μονοστρωματικό γραφένιο χωρίς ατέλειες [6, 19, 24, 28].

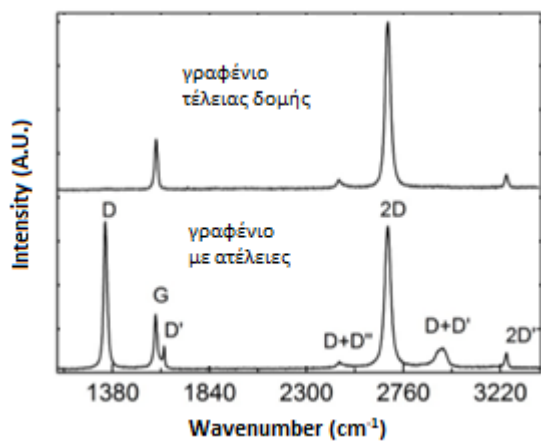
Τα υλικά GO και rGO εμφανίζουν τις κορυφές G και D, όμως για το rGO ο λόγος I_D/I_G συνήθως εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με τον αντίστοιχο λόγο του GO. Αυτό υποδηλώνει μείωση του μέσου μεγέθους των δομών. Κατά την αναγωγή του GO, δηλαδή, σχηματίστηκαν νέες γραφιτικές δομές μικρότερου μεγέθους, αλλά περισσότερες σε αριθμό συγκριτικά με αυτές που υπήρχαν πριν (Εικόνα 2δ) [29].



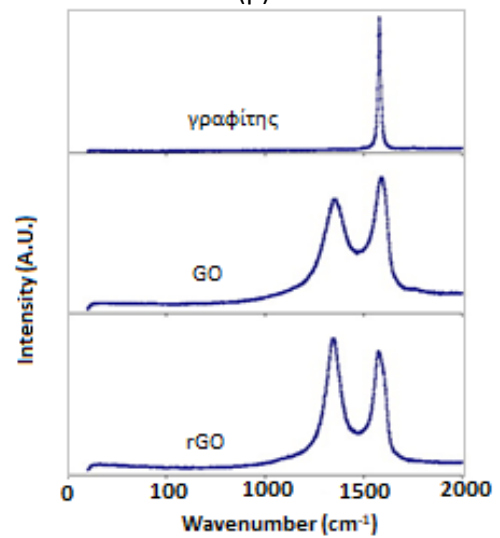
(α)



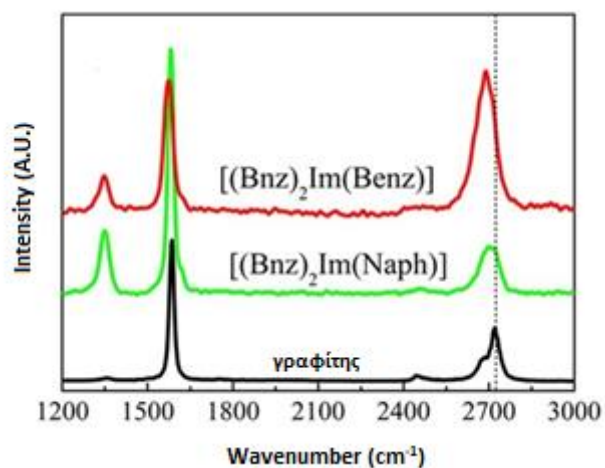
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Εικόνα 2: (α) Σύγκριση διαγράμματος Raman γραφίτη και γραφενίου[15], (β) Σύγκριση διαγράμματος Raman υλικών γραφενίου [15], (γ) Τυπικό διάγραμμα Raman τέλειας δομής γραφενίου και γραφενίου με ατέλειες [6], (δ) Τυπικό διάγραμμα Raman γραφίτη, GO και rGO [29], (ε) Διάγραμμα Raman γραφίτη και ηλεκτροχημικά παραγμένου GO με χρήση διαφορετικών ιοντικών υγρών [30]

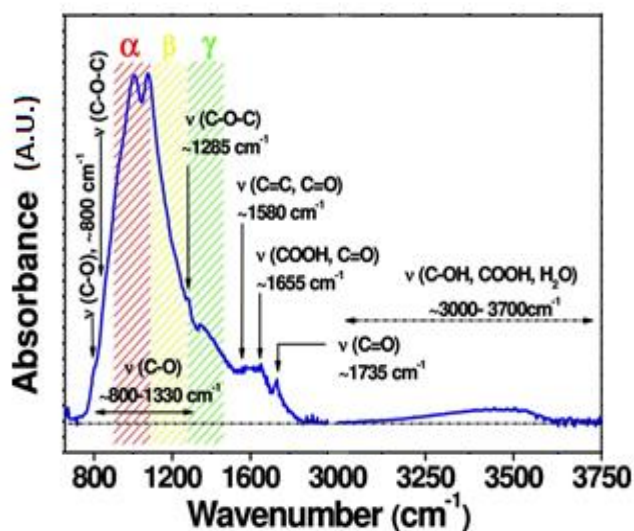
3.2 FTIR – Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier χρησιμοποιείται για τη μελέτη της χημικής δομής του υλικού και τον εντοπισμό δραστικών ομάδων που πιθανόν περιλαμβάνονται σε αυτή. Κάθε κορυφή του διαγράμματος, ανάλογα με τη συχνότητα που εμφανίζεται, αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη δραστική ομάδα. Επομένως, στην περίπτωση που το υπό μελέτη υλικό είναι τέλειας δομής γραφένιο, το διάγραμμα αναμένεται να είναι μία ευθεία γραμμή, καθώς θα απορροφά το μεγαλύτερο ποσοστό της ακτινοβολίας χωρίς να εκπέμπει. Αντίθετα, όταν πρόκειται για GO ή rGO, λόγω της παρουσίας των οξυγονούχων ομάδων, εμφανίζεται ένα πλήθος κορυφών, οι οποίες σχετίζονται με τη δόνηση και την έκταση των δεσμών C-OH, C-H, C=O, C=C και C-O-C. Επίσης, μπορεί να εμφανίζονται κορυφές λόγω των ιόντων του ηλεκτρολύτη που παραμένουν στο πλέγμα. Στον παρακάτω Πίνακα 1 παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές συχνότητες, στις οποίες αναμένεται να εμφανιστούν κορυφές.

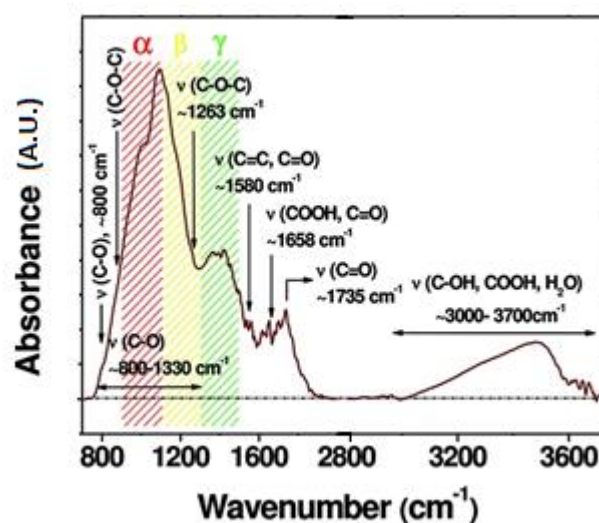
Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης δεσμών

Συχνότητα (cm^{-1})	Είδος δεσμού	Τρόπος δόνησης
3000-3700 [31]	-OH	Έκταση
2854, 2924 [19]	-CH ₂ -	Συμμετρική, ασύμμετρη έκταση
1750-1850 [31]	-C=O	Έκταση
1550-1650 [31]	-C=C	In-plane έκταση
1450 [32]	-C-OH	Κάμψη
1050 [24]	-C-O alkoxy (C-O-C)	Έκταση

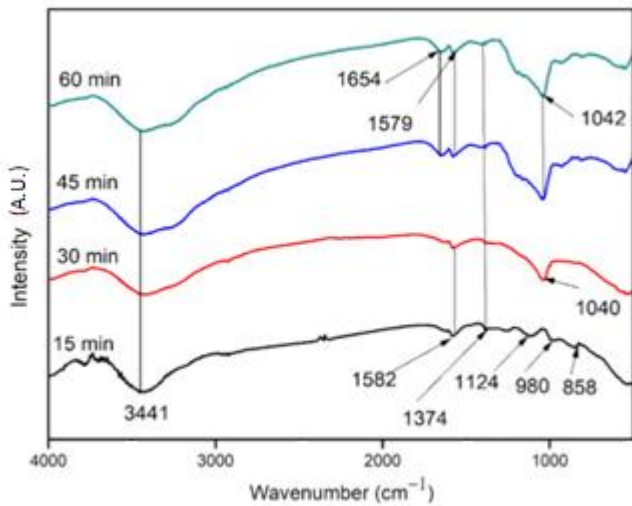
Η τιμή των παραπάνω συχνοτήτων μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τα στρώματα του υλικού, τον τρόπο σύνθεσής του και την επεξεργασία του. Η χρήση υπερήχων και η θερμική επεξεργασία προκαλούν μείωση της έντασης των κορυφών που σχετίζονται με το νερό και τα ιόντα του ηλεκτρολύτη, ενώ οι τελευταίες μπορεί και να εξαφανιστούν από το διάγραμμα [28, 33]. Παρακάτω παρουσιάζονται στην Εικόνα 3 ορισμένα παραδείγματα αλλαγής των συχνοτήτων δόνησης των χαρακτηριστικών ομάδων.



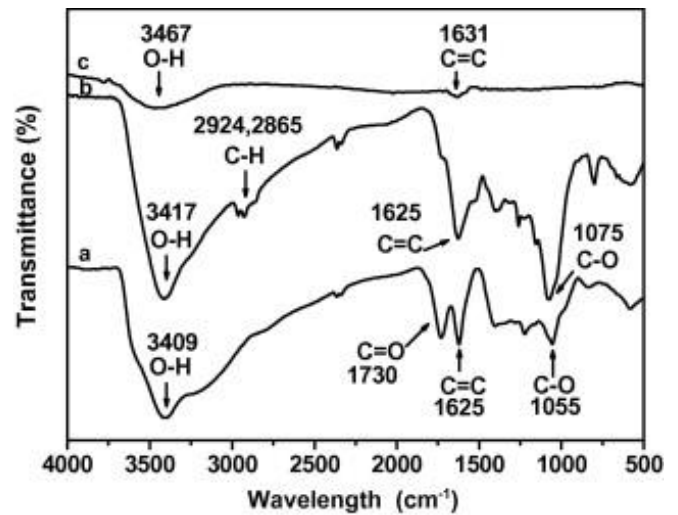
(α)



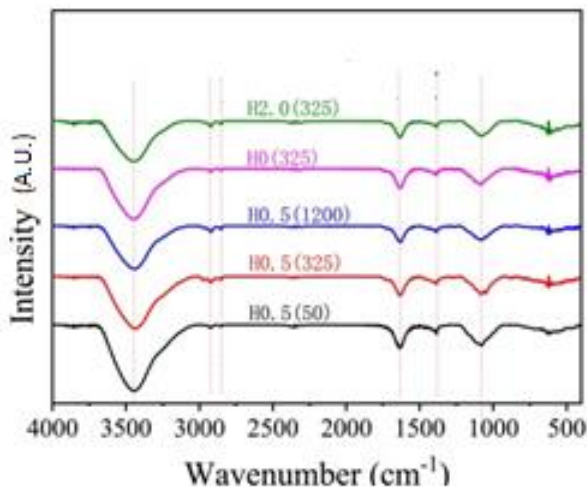
(β)



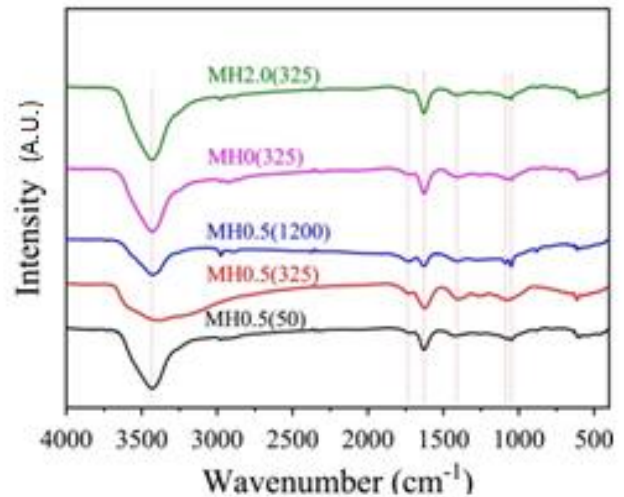
(γ)



(δ)



(ε)



(ζ)

Εικόνα 3: Σύγκριση των συχνότητων απορρόφησης (α) GO 5 στρωμάτων και (β) πολυστρωματικού GO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [34], (γ) Διάγραμμα FTIR ηλεκτροχημικά παραγμένου GO με ηλεκτρολύτη H_2SO_4 μετά από χρήση υπερήχων για 4 διαφορετικούς χρόνους [19], (δ) Διάγραμμα FTIR (α) GO, (β) rGO, (c) γραφίτη [35], (ε) Διάγραμμα FTIR GO παραγμένου με τη μέθοδο Hummers χρησιμοποιώντας μικρές-23mL H_2SO_4 , 3.0g $KMnO_4$ - και (ζ) Διάγραμμα FTIR GO παραγμένου με τη μέθοδο Hummers χρησιμοποιώντας μεγάλες-46mL H_2SO_4 , 6.0g $KMnO_4$ - ποσότητες υλικών [27]

3.3 XRD – Περίθλαση Ακτινών Χ

Το XRD χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας της δομής του υλικού και τον υπολογισμό του διάκενου μεταξύ των στρωμάτων. Η θέση των κορυφών παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή και τη συμμετρία του υλικού, ενώ η έντασή τους σχετίζεται τόσο με τη δομή όσο και με τη σύσταση του εξεταζόμενου υλικού, καθώς αντανακλά τη συνολική σκεδαζόμενη ακτινοβολία από κάθε επίπεδο [36].

Τα γραφίτικά υλικά παρουσιάζουν μία χαρακτηριστική κορυφή στην τιμή $2\theta=26^\circ$ [19], η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) του γραφίτη. Αν τα στρώματα γραφενίου

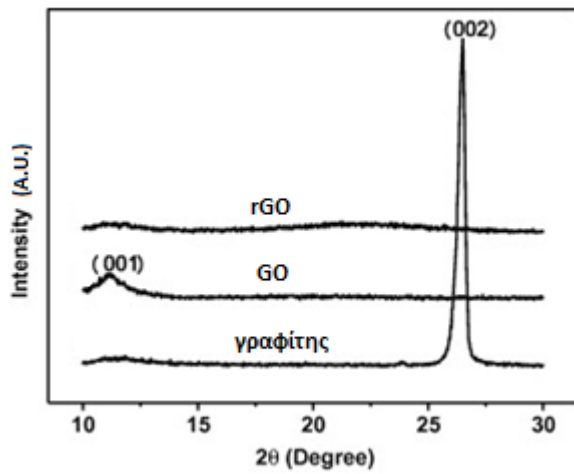
έχουν διαχωριστεί αποτελεσματικά, η ένταση της κορυφής αναμένεται αρκετά μειωμένη, σε σχέση με εκείνη που παρατηρείται στον αρχικό γραφίτη (Εικόνα 4α). Για ίδιες συνθήκες μέτρησης, μεγαλύτερη ένταση υποδηλώνει αυξημένο αριθμό στρωμάτων. Ωστόσο, το XRD δεν αποτελεί μέθοδο για τον ποσοτικό υπολογισμό του αριθμού των στρωμάτων, παρά μόνο για μία ποιοτική εκτίμηση. Στο γράφημα μπορεί να εμφανίζονται, επίσης, κορυφές στις 42° [19] και 54° [19], οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (101) και (004) του γραφιτικού πλέγματος [19, 37].

Όταν πρόκειται για GO, λόγω της παρουσίας οξυγονούχων ομάδων, παρατηρείται μία επιπλέον κορυφή στη γωνία $2\theta=11^\circ$ [37], η οποία αντιστοιχεί στο επίπεδο (001) του πλέγματος του GO. Ακόμα, είναι πιθανό να εμφανίζεται κορυφή και στην τιμή $2\theta=23^\circ$ [37], η οποία αποδίδεται στο επίπεδο (002) των ήπια οξειδωμένων στρωμάτων γραφενίου [37]. Η αναγωγή του GO έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων. Έτσι, στο διάγραμμα XRD του rGO η ένταση της κορυφής αυτών είναι αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με εκείνη του GO από το οποίο προέκυψε. Επίσης, η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων είναι μικρότερη, εξαιτίας της αφαίρεσης των οξυγονούχων ομάδων [38].

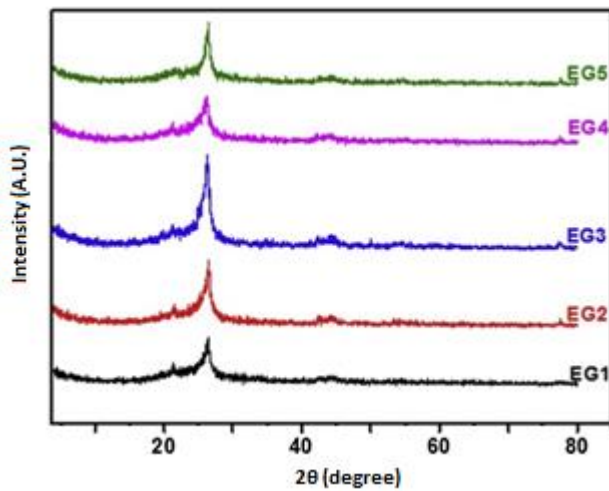
Σημαντικός είναι ο υπολογισμός του FWHM (Full width at half maximum) με βάση το διάγραμμα, καθώς αυτή η παράμετρος παρουσιάζει ευαισθησία στις μεταβολές της μικροδομής και στη συσσώρευση τάσεων (ατελειών) στο υλικό. Μικρές τιμές FWHM υποδηλώνουν υψηλή κρυσταλλικότητα [39].

Ανάλογα με τη συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών κατά την παραγωγή GO, έχουν παρατηρηθεί κάποιες τάσεις στα διαγράμματα XRD (Εικόνα 5). Υψηλότερη συγκέντρωση οξέος οδηγεί στο σχηματισμό πιο οξείας κορυφής στις 11° με σχετικά μικρή τιμή FWHM και μικρότερης έντασης και πιο πλατιάς κορυφής στις 23° . Αντίθετα, για πιο αραιές συγκεντρώσεις η κορυφή των 23° εμφανίζεται μετατοπισμένη στις 24.5° και είναι μεγαλύτερης έντασης και πλατιά. Όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδό της κορυφής, τόσο λιγότερο έχει οξειδωθεί η αρχική πηγή γραφίτη [37].

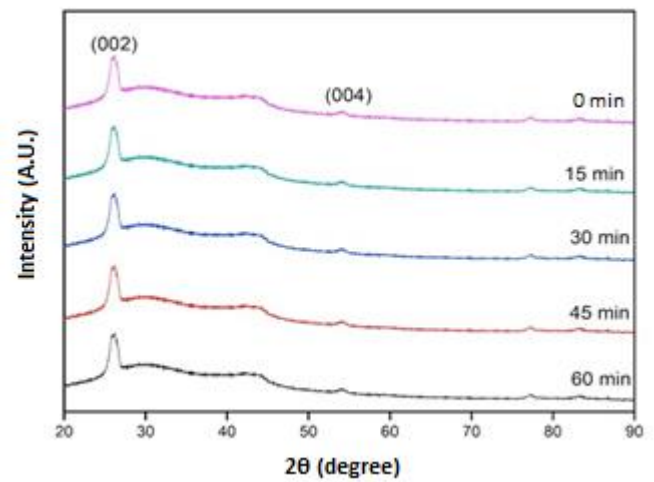
Η απόσταση μεταξύ μιας οικογένειας επιπέδων μπορεί να υπολογιστεί εφαρμόζοντας τον νόμο του Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$ [28], ο οποίος εφαρμόζεται για την πιο έντονη κορυφή. Στον παραπάνω τύπο, n είναι ο ακέραιος που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης ($n=1$), λ το μήκος κύματος της δέσμης ακτίνων X, θ η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης και d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων. Στα φύλλα γραφενίου, η ενδιάμεση απόσταση των στρωμάτων ισούται με 0.34 nm. Για το GO η απόσταση αυτή αυξάνεται, εξαιτίας των ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύσσονται με τις οξυγονούχες ομάδες και των ατόμων άνθρακα με sp^3 υβριδισμό και διαφέρει ανάλογα με την ποσότητα του νερού και των ιόντων του ηλεκτρολύτη που έχουν προσροφηθεί [28, 29].



(α)

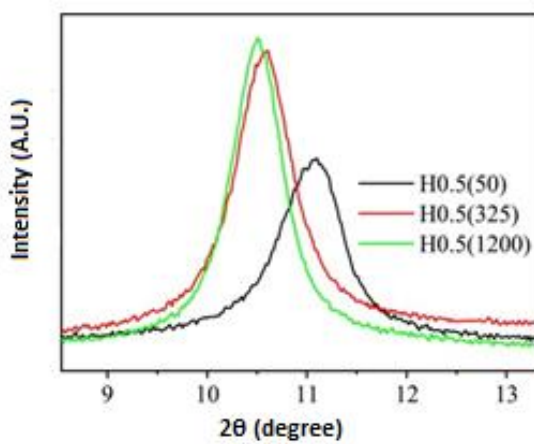


(β)

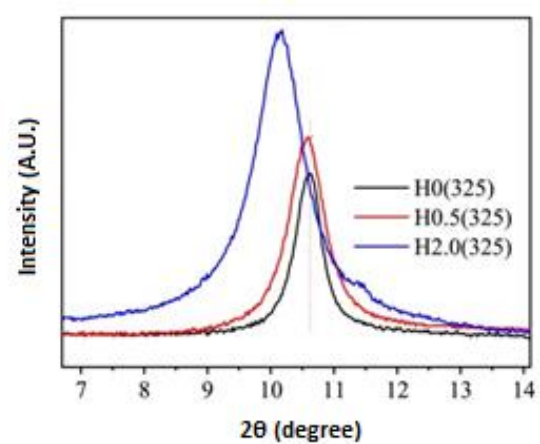


(γ)

Εικόνα 4: (α) Σύγκριση διαγράμματος XRD γραφίτη, GO και rGO [35], (β) Διάγραμμα XRD ηλεκτροχημικά παραγμένου GO από κύλινδρο γραφίτη γραφής με χρήση ηλεκτρολύτη $\text{AFS}((\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ σε διαφορετικές συνθήκες [40], EG1, EG2, EG3: διαφορά δυναμικού 7.5V, 9V, 12V αντίστοιχα για σταθερή συγκέντρωση 0.5M, EG4, EG5: συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0.1M, 1M για σταθερή διαφορά δυναμικού 7.5V, (γ) Διάγραμμα XRD ηλεκτροχημικά παραγμένου GO σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 για διαφορετικούς χρόνους υπερήχων [19]



(α)



(β)

Εικόνα 5: Διάγραμμα XRD GO παραγμένου με τη μέθοδο Hummers (23mL H₂SO₄, 3.0g KMnO₄) (α) με 0.5g NaNO₃ από γραφίτη με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων (πλέγμα 50, 325, 1200) και (β) από γραφίτη πλέγματος 325 με διαφορετικές ποσότητες NaNO₃ (0g, 0.5g, 2.0g) [27]

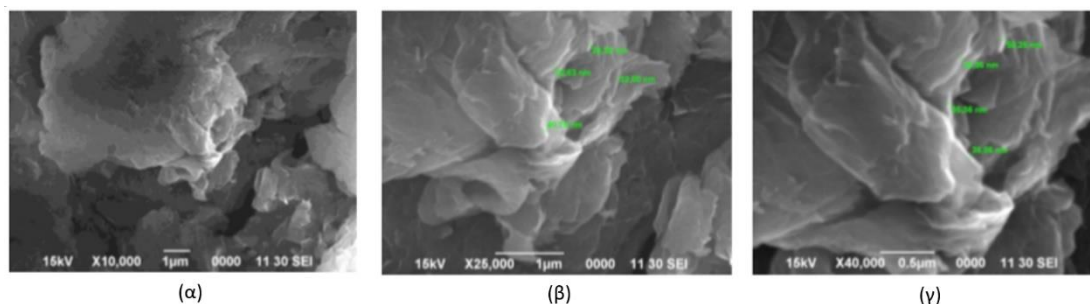
3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM-EDX

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των υλικών. Ο ανιχνευτής διασποράς ακτίνων Χ (EDX) είναι ενσωματωμένος στο SEM και παρέχει πληροφορίες για τη χημική σύσταση της αντίστοιχης επιφάνειας.

Γενικά, στην στοιχειακή ανάλυση γραφενίου εμφανίζεται μόνο άνθρακας, ενώ στο GO άνθρακας και οξυγόνο. Η αντίστοιχη ανάλυση για το rGO αναμένεται να εμφανίζει μειωμένο ποσοστό οξυγόνου σε σχέση με το GO, επιβεβαιώνοντας ότι η αναγωγή ήταν επιτυχής. Συχνά στην περίπτωση του GO και rGO εμφανίζονται σε μικρό ποσοστό κι άλλες προσμίξεις, οι οποίες αποδίδονται στην προσρόφηση στο πλέγμα ιόντων που σχετίζονται με τον τρόπο σύνθεσης του υλικού. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες χαρακτηριστικές βιβλιογραφικές μελέτες και οι αντίστοιχες αναλύσεις των δειγμάτων με SEM, οι οποίες αποδεικνύουν την καθοριστική επίδραση της διεργασίας στη μορφολογία του υλικού.

3.4.1 Παραγωγή GO από ηλεκτρόδιο γραφίτη σε διάλυμα KMnO₄, H₂SO₄, NaNO₃, H₂O₂

Στη συγκεκριμένη μελέτη στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη περιέχονταν υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄), θειικό οξύ (H₂SO₄), νιτρικό νάτριο (NaNO₃) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Οι Εικόνα 6α-γ από το SEM έδειξαν ότι το παραγόμενο υλικό έχει τυπική μορφολογία οξειδίου του γραφενίου. Το στρώμα εμφανίζεται πιο παχύ στις άκρες, λόγω της συγκράτησης των οξυγονούχων ομάδων [38].



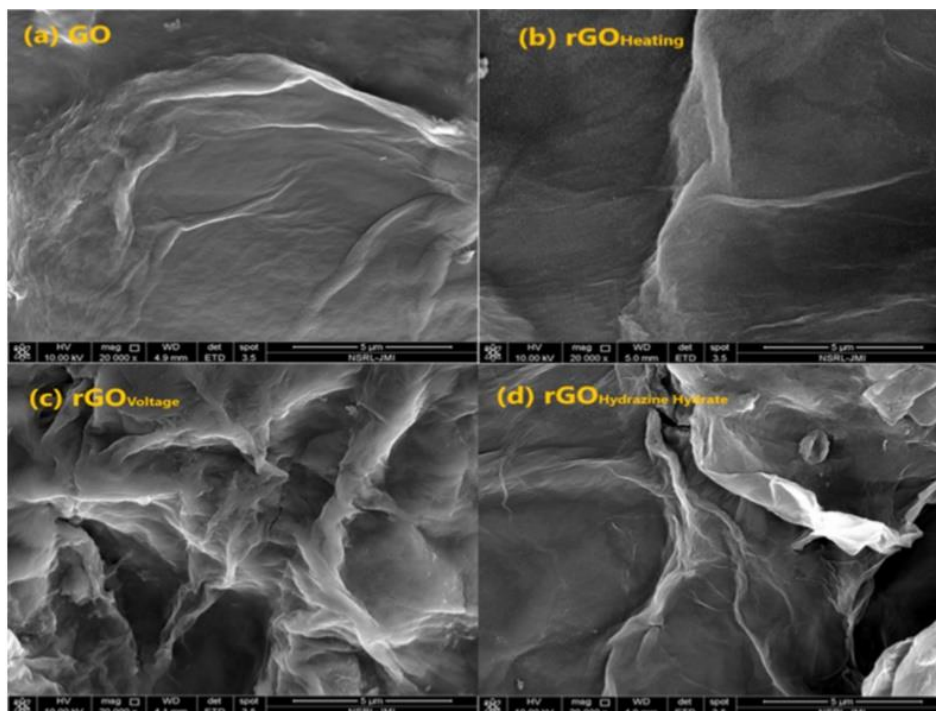
Εικόνα 6: Εικόνες SEM με μεγέθυνση (α) 10K, (β) 25K, (γ) 40K [38]

Από τη στοιχειακή ανάλυση EDX προέκυψε ότι το παραγόμενο GO αποτελείται από 69.09wt% C, 23.94wt% O, 4.09wt% S, 0.73wt% K και 2.15wt% Mn. Η παρουσία των προσμίξεων S, K και Mn οφείλονται στη διαδικασία οξείδωσης που επιλέχθηκε.

3.4.2 Αναγωγή χημικά παραγμένου GO με τρεις διαφορετικές μεθόδους

Σε αυτή την περίπτωση παράχθηκε GO με τη μέθοδο Hummers και στη συνέχεια ακολούθησε αναγωγή με χημική, θερμική και ηλεκτροχημική επεξεργασία. Οι Εικόνα 7a-d που προέκυψαν από το SEM έδειξαν ότι το GO που παράχθηκε έχει δισδιάστατη δομή που αποτελείται από μεγάλο μέγεθος φύλλα ελαφρώς τσαλακωμένα (wrinkled). Η εικόνα για το rGO που προέκυψε από θερμική αναγωγή παραπέμπει σε κύμα. Το rGO που παράχθηκε

με ηλεκτροχημική επεξεργασία αποτελείται από νάνο-φύλλα μπλεγμένα μεταξύ τους, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στις αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Ως προς το τρίτο δείγμα rGO, αποτελείται από συσσωματώματα στρωμάτων rGO, τα οποία προκύπτουν λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ πολύ λεπτών στρωμάτων. Οι διαστάσεις των φύλλων κυμαίνονται από εκατοντάδες νανόμετρα μέχρι μερικά μικρόμετρα [41].



Εικόνα 7: Εικόνες SEM από (a) GO, (b) rGO θερμικής αναγωγής, (c) rGO ηλεκτροχημικής αναγωγής, (d) rGO χημικής αναγωγής [41]

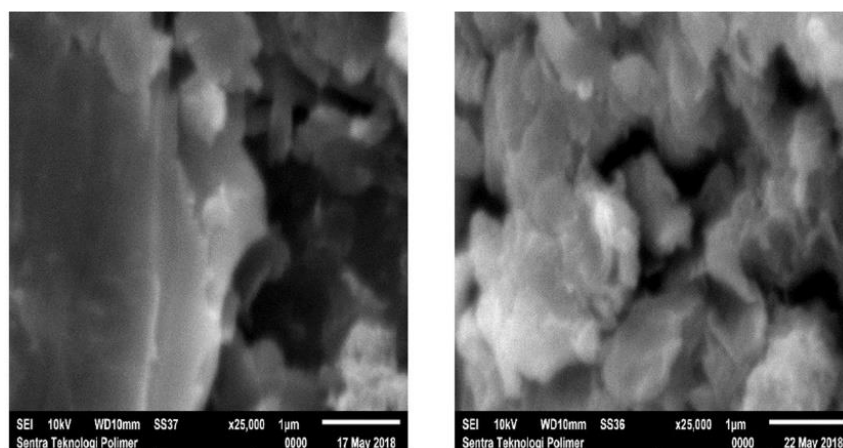
Η αύξηση του ποσοστού του άνθρακα στο rGO οφείλεται στη μείωση του οξυγόνου εξαιτίας της αναγωγής. Ο λόγος C/O αυξάνεται από το GO στο rGO, ενώ το rGO που παράχθηκε με ηλεκτροχημική αναγωγή παρουσιάζει τον μεγαλύτερο λόγο, ίσο με 4.02 (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Σύσταση των 4 δειγμάτων GO και rGO [41]

Υλικό	%C	%O	C/O
GO	57.26	42.74	1.34
rGO _{Heating}	61.16	38.84	1.57
rGO _{Hydrazine hydrate}	73.13	26.87	2.72
rGO _{Voltage}	80.08	19.92	4.02

3.4.3 Σύνθεση GO με τη χημική μέθοδο Hummers

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε γραφίτης καθαρός από προσμίξεις (Gr). Συγκρίνοντας τις εικόνες που λήφθηκαν από το SEM για τον γραφίτη και το GO (Εικόνα 8), προκύπτει ότι το GO παρουσιάζει μία «άτακτη» κατανομή, που οφείλεται στην χημική διεργασία διαχωρισμού των στρωμάτων του γραφίτη. Με βάση την υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο του υλικού, όπως φαίνεται από την ανάλυση EDX στον Πίνακα 3, αποδεικνύεται ότι η οξειδωση του γραφίτη ήταν επιτυχής [41].



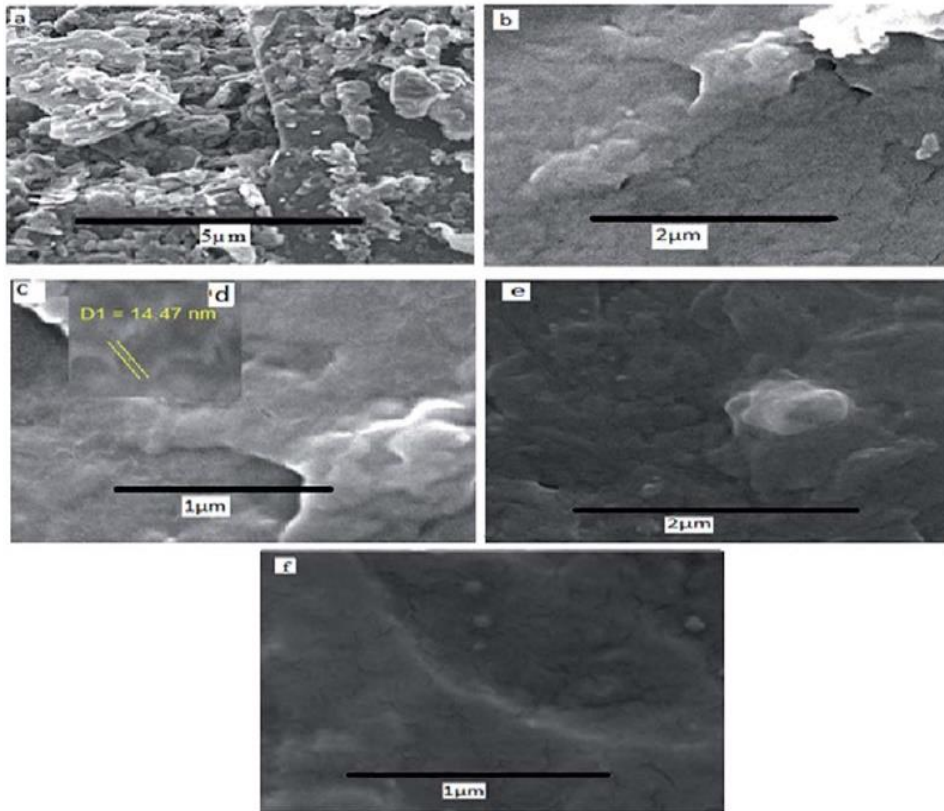
Εικόνα 8: Εικόνα SEM για τον γραφίτη (αριστερά) και το GO (δεξιά) [41]

Πίνακας 3: Σύσταση των υλικών [41]

Στοιχείο	Υλικό		
	GrW	Gr	GO
C	72.97	88.15	51.23
O	9.58	6.46	47.26
P	-	-	-
Al	3.31	0.69	0.29
F	9.35	0.47	-
Na	4.10	1.08	-
Cu	1.73	2.26	0.81
Ca	0.69	0.00	-
Cl	0.00	0.89	0.41

3.4.4 Ηλεκτροχημική σύνθεση νανοφύλλων GO

Σε αυτή την χαρακτηριστική βιβλιογραφική μελέτη ηλεκτροχημικής σύνθεσης [42], πραγματοποιήθηκε αποφλοΐωση φύλλων GO από ράβδο γραφίτη με ηλεκτρολύτη βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο, CTAB. Σύμφωνα με τις εικόνες που προέκυψαν από το SEM (Εικόνα 9), ο γραφίτης παρουσιάζει μία ακανόνιστη μορφολογία στην κλίμακα των μικρομέτρων, ενώ μετά την οξείδωση παράχθηκαν συσσωματώματα στρωμάτων GO με ατέλειες στην επιφάνειά τους. Η επιφάνεια του rGO παρουσιάζεται πιο λεία, εξαιτίας της απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων, που αποδεικνύεται και από τη σύγκριση των διαγραμμάτων EDX των δύο υλικών, η οποία επιβεβαιώνει ότι η αναγωγή του GO ήταν αποτελεσματική.

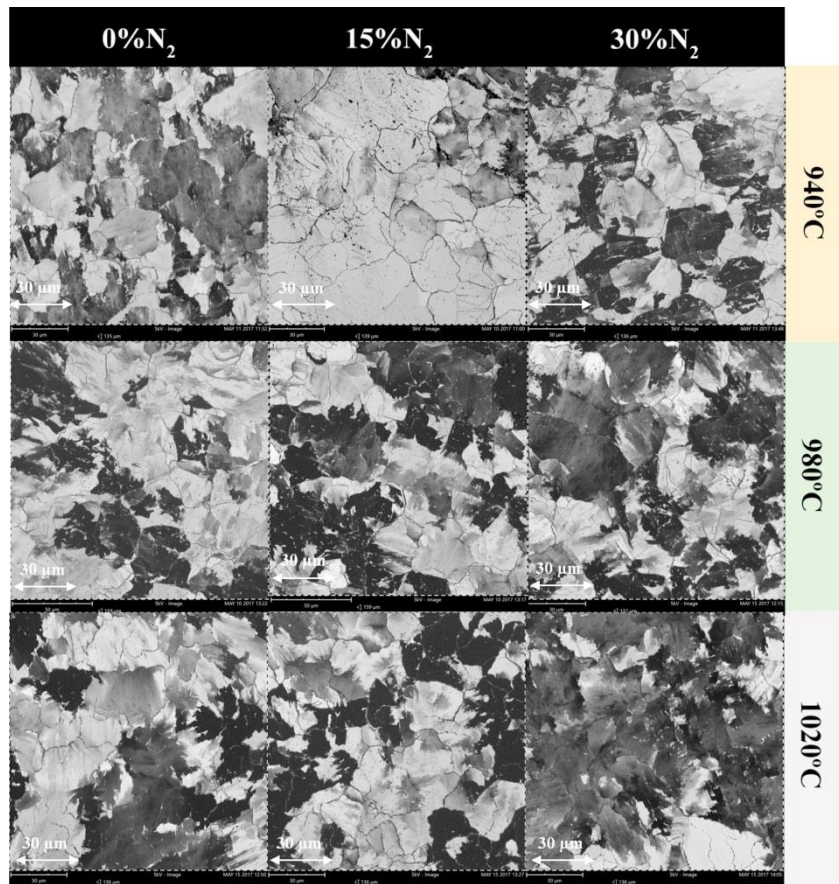


Εικόνα 9: Εικόνες SEM (a) γραφίτη, (b,c,d) GO, (e,f) rGO

3.4.5 Σύνθεση γραφενίου με CVD

Στη συγκεκριμένη έρευνα μελετήθηκε ο ρόλος των αδρανών αερίων κατά τη CVD σύνθεση γραφενίου σε υπόστρωμα φύλλων νικελίου σε ατμοσφαιρική πίεση. Χρησιμοποιήθηκαν άζωτο N_2 , υδρογόνο H_2 και μεθάνιο CH_4 ως αδρανές αέριο, αναγωγικό μέσο και πηγή άνθρακα, αντίστοιχα. Κατά το στάδιο της αντίδρασης, η συνολική ροή των αερίων διατηρείται σταθερή, αλλά μεταβάλλονται οι επί μέρους αναλογίες [43].

Οι εικόνες που προέκυψαν από το SEM (Εικόνα 10) δείχνουν ότι η ανάπτυξη των κρυστάλλων γραφενίου σε πολυκρυσταλλικά φύλλα νικελίου καθορίζεται από τα όρια των κόκκων του υποστρώματος. Τα όρια των κόκκων ευνοούν την ανάπτυξη περισσότερων στρωμάτων γραφενίου, το οποίο αποτυπώνεται στο SEM με πιο σκούρο χρώμα. Είναι φανερό ότι δεν υπάρχει ομοιογένεια στην ανάπτυξη των κρυστάλλων γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα, καθώς παρατηρούνται πολλές ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες περιοχές, αντιστοιχώντας σε γραφένιο λιγότερων και περισσότερων στρωμάτων, αντίστοιχα. Για αντίδραση στους $940^\circ C$ και $1020^\circ C$ και για ποσοστό N_2 15% παρατηρούνται πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές, δηλαδή υψηλότερης ποιότητας γραφένιο.



Εικόνα 10: Εικόνες SEM δειγμάτων γραφενίου παραγμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με διαφορετικό ποσοστό N₂. Συνθήκες σύνθεσης: 1 min, CH₄/H₂=0.07v/v, συνολική ροή αερίων=80 NmL/min

4 Ηλεκτροχημική σύνθεση GO

Η ποιότητα του παραγόμενου υλικού, δηλαδή το μέγεθος των φύλλων, ο αριθμός των στρωμάτων, ο λόγος C/O, η διαλυτότητα και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες, μεταβάλλεται ανάλογα με το είδος του ηλεκτροδίου γραφίτη, τον ηλεκτρολύτη και τις συνθήκες λειτουργίας [6].

4.1 Ηλεκτρολύτες

Η επιλογή του ηλεκτρολύτη αποτελεί τη βασικότερη παράμετρο που πρέπει να καθορισθεί, καθώς επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία, τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος και την ομοιοτήτά του με το γραφένιο [44]. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, η χρήση οξέων ως ηλεκτρολύτες οδηγεί στην παραγωγή καλύτερης ποιότητας GO με μεγαλύτερο πλευρικό μέγεθος, αυξάνοντας παράλληλα το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων, λόγω της υπεροξείδωσης του γραφίτη. Βέβαια, σε πολύ χαμηλές τιμές pH συμβαίνει ισχυρή οξείδωση και άρα δημιουργούνται σημαντικές ατέλειες στο παραγόμενο υλικό. Αντίθετα, η χρήση διαλυμάτων ανόργανων αλάτων ως ηλεκτρολύτες, περιορίζει σε σημαντικό βαθμό την παρουσία ομάδων οξυγόνου στο τελικό προϊόν (Πίνακας 6). Ως ηλεκτρολύτης συνήθως χρησιμοποιείται κάποιο υδατικό διάλυμα οξέος ή το αντίστοιχο ανόργανο άλας. Έχει παρατηρηθεί ότι άλατα τα οποία περιέχουν ιόντα όπως ClO_4^- , Cl^- και NO_3^- δεν είναι τόσο αποτελεσματικά όσο εκείνα που αποτελούνται από ιόντα θείου SO_4^{2-} , τα οποία παρουσιάζουν υψηλή απόδοση για τις ίδιες συγκεντρώσεις και συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής που απαιτείται για να μετατραπεί το SO_4^{2-} σε αέριο SO_2 (0.20V), σε σχέση με εκείνο που απαιτείται για να μετατραπούν τα ClO_4^- (1.42V) και NO_3^- (0.96V) σε αέρια ή στο ότι το μέγεθος των ιόντων SO_4^{2-} βρίσκεται πιο κοντά σε εκείνο του διάκενου μεταξύ των στρωμάτων γραφίτη [6, 44].

Πίνακας 4: Σύγκριση ηλεκτρολυτών ως προς την επίδρασή τους στην ηλεκτροχημική σύνθεση σε συγκέντρωση 0.1M και για δυναμικό +10V [44]

Ηλεκτρολύτης	Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (M)	Δυναμικό (V)	Χρόνος (min)	Αποτελέσματα
NH_4Cl	0.1	+10	5-10	Καθόλου διαχωρισμός
Na_2SO_4	0.1	+10	3-5	Αποτελεσματικός διαχωρισμός
NaNO_3	0.1	+10	5-10	Περιορισμένος διαχωρισμός, πολύ χαμηλή απόδοση, διόγκωση ηλεκτροδίου γραφίτη
K_2SO_4	0.1	+10	3-5	Αποτελεσματικός διαχωρισμός
NaClO_4	0.1	+10	5-10	Καθόλου διαχωρισμός, διόγκωση ηλεκτροδίου γραφίτη
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.1	+10	3-5	Αποτελεσματικός διαχωρισμός

4.1.1 Ιόντα θείου

Το θειικό οξύ H_2SO_4 αποτελεί μία καλή επιλογή για ηλεκτρολύτη. Ο σχηματισμός προϊόντων γραφίτη εμπλουτισμένων με ιόντα (Graphite Intercalated Compounds – GICs)

ευνοείται, καθώς η ιοντική διάμετρος του θείου (0.258 nm [6]) έχει τιμή κοντά σε αυτή του διάκενου των διαδοχικών στιβάδων γραφίτη (0.33 nm [6]). Αυτό αποτελεί τη βασική προϋπόθεση για αποτελεσματικό διαχωρισμό των στρωμάτων του γραφίτη. Η αποτελεσματικότητα σχετίζεται με το βαθμό διαχωρισμού, δηλαδή με το μέσο πάχος των φύλλων που παράγονται. Όσο μικρότερο είναι το πάχος του υλικού, τόσο πιο αποτελεσματικός είναι ο διαχωρισμός [6]. Όμως, το H_2SO_4 πρόκειται για ισχυρό οξύ, με αποτέλεσμα στα φύλλα GO να εντοπίζεται υψηλή πυκνότητα ατελειών και οξυγονούχων ομάδων. Κάτι τέτοιο μπορεί να αντιμετωπιστεί αυξάνοντας την τιμή pH του διαλύματος, είτε αντικαθιστώντας το οξύ με κάποιο άλας του θείου, είτε προσθέτοντας κάποιο πρόσθετο [6],[45].

Σε μια έρευνα παράχθηκαν φύλλα GO με ηλεκτρολύτη 0.5M H_2SO_4 . Αρχικά εφαρμόστηκε χαμηλό δυναμικό 2.5V και στη συνέχεια υψηλό 10V, το οποίο εναλλασσόταν με την τιμή -10V, για μείωση του ποσοστού των οξυγονούχων ομάδων στο προϊόν. Τα φύλλα που παράχθηκαν ήταν μεγέθους 1-40μm και 2-4 στρωμάτων, με περισσότερο από το 60% να είναι διστρωματικά. Ο λόγος I_{2D}/I_G , ο οποίος σχετίζεται με το βαθμό γραφίτιποίησης, υπολογίστηκε μεγαλύτερος από αυτόν του rGO [46].

Σε μια άλλη περίπτωση, ορισμένα ανόργανα άλατα του θείου χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτες και συγκεκριμένα το θειικό αμμώνιο $(NH_4)_2SO_4$, το θειικό νάτριο Na_2SO_4 και το θειικό κάλιο K_2SO_4 . Από αυτά, το $(NH_4)_2SO_4$ παρουσίασε την καλύτερη απόδοση στις ίδιες συνθήκες. Η χρήση του σε συγκέντρωση 0.1M και 10V οδήγησε σε απόδοση διεργασίας κοντά στο 85% και το προϊόν που ανακτήθηκε ήταν μέχρι τρία στρώματα, με μεγάλο πλευρικό μέγεθος (lateral size), μέχρι 44 μm, και υψηλή τιμή του λόγου C/O (17.2) [47].

Ένας ακόμα καθοριστικός παράγοντας είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Για το H_2SO_4 αρχικά, έχουν μελετηθεί υψηλότερες συγκεντρώσεις (1.0M και 5.0M), για τις οποίες παρατηρήθηκε χαμηλή απόδοση (25% και 7%, αντίστοιχα). Σε έρευνα, όταν χρησιμοποιήθηκε καθαρό H_2SO_4 ή μίγμα H_2SO_4 -οξικό οξύ (1:1) δεν παρατηρήθηκε καθόλου διαχωρισμός του ηλεκτροδίου γραφίτη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απαίτηση πολύ μεγαλύτερου χρόνου παραμονής για την ολοκλήρωση της διάχυσης των ιόντων και συνδέεται με την διαθεσιμότητα των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η απόδοση της διεργασίας με χρήση αρκετά αραιωμένων διαλυμάτων H_2SO_4 (0.05M και 0.01M). Σε αυτή την περίπτωση, ο διαχωρισμός συνέβη μόνο για υψηλότερες τιμές δυναμικού και με πολύ πιο αργό ρυθμό, καθώς απαιτούνταν αρκετές ώρες, ενώ η απόδοση ήταν χαμηλότερη [48]. Αυτό έδειξε ότι υπάρχει έντονη επιρροή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στην έκβαση της διεργασίας αποφλοίωσης.

4.1.2 Άλλα ιόντα

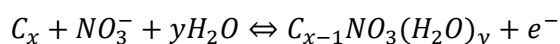
Ως ηλεκτρολύτες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν τα οξέα $HClO_4$ και HNO_3 , καθώς και τα άλατά τους. Σε αυτή την περίπτωση, για τη σύνθεση του GO απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη σε σχέση με εκείνη για τα ιόντα θείου [18].

Έχει μελετηθεί από τους Sumanta Kumar Sahoo και Archana Mallik [49] η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων ClO_4^- στην ποιότητα του παραγόμενου GO. Χρησιμοποιήθηκε $HClO_4$ ως ηλεκτρολύτης και παρατηρήθηκαν οι αλλαγές στο τελικό προϊόν με αύξηση της

συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα, καθώς η συγκέντρωση αυξανόταν, μειωνόταν το μέσο μέγεθος και πάχος του παραγόμενου υλικού. Για τις συγκεντρώσεις 0.5M και 1M, μάλιστα, το τελικό υλικό αποτελούνταν από αρκετά στρώματα, ώστε να μη μπορεί να χαρακτηριστεί ως οξειδίο του γραφενίου. Από την ανάλυση των φύλλων GO για τις συγκεντρώσεις 1.5M και 2M, προκύπτει ότι αυτά αποτελούνταν από 1-6 στρώματα, είχαν λόγο C/O ίσο με 1.6 και η δομή τους ήταν παρόμοια με αυτή που ανακτάται από την υγρή χημική μέθοδο. Βέβαια η απόδοση της μεθόδου ήταν χαμηλή.

Το LiClO_4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης για την παραγωγή GO με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές που επιτυγχάνονται με την υγρή χημική μέθοδο, αλλά σε πιο ασφαλείς συνθήκες και σε μικρότερο χρόνο. Έγινε σύγκριση των φύλλων GO που ανακτήθηκαν με χρήση των ηλεκτρολυτών LiClO_4 , H_2SO_4 και Na_2SO_4 για ίδιες συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Η διεργασία ήταν πιο γρήγορη και αποτελεσματική για τους ηλεκτρολύτες H_2SO_4 και Na_2SO_4 . Επίσης, από τον χαρακτηρισμό των υλικών, βρέθηκε ότι όταν χρησιμοποιήθηκε LiClO_4 η διάδοση των ατελειών ήταν περιορισμένη σε σχέση με τους άλλους δύο ηλεκτρολύτες, ενώ ο λόγος C/O ήταν ο χαμηλότερος. Επομένως, η ηλεκτροχημική σύνθεση GO με LiClO_4 θα μπορούσε να αποτελεί μία πιθανή λύση έναντι της υγρής χημικής για παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα [24].

Τα ιόντα NO_3^- μπορούν επίσης να ενσωματωθούν ανάμεσα στα στρώματα του γραφίτη για να επιτευχθεί διαχωρισμός κατά την ανοδική ηλεκτροχημική σύνθεση. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η παρακάτω:



Σε μια περίπτωση μελετήθηκε η παραγωγή GO με χρήση 1M NaNO_3 ως ηλεκτρολύτη. Από τον χαρακτηρισμό των υλικών προέκυψε ότι παράχθηκαν φύλλα GO με ανομοιογενή κατανομή ατελειών, που κατά περιοχές εμφάνιζαν υψηλή κρυσταλλικότητα. Επίσης, στο πλέγμα δεν βρέθηκαν ομάδες αζώτου, επιβεβαιώνοντας την εύκολη και αποτελεσματική απομάκρυνσή τους από το πλέγμα με νερό μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας [50].

Σε μια άλλη έρευνα εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της σύνθεσης φύλλων GO λίγων στρωμάτων από τρεις διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, H_2SO_4 , HClO_4 και HNO_3 , με εφαρμογή ίδιων συνθηκών. Το μέγεθος των φύλλων που παράχθηκαν μειώθηκε καθώς περνάμε από το H_2SO_4 στο HNO_3 . Η υψηλότερη τιμή λόγου I_D/I_G υπολογίστηκε για τον ηλεκτρολύτη H_2SO_4 και πιθανώς οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των ιόντων, που προκάλεσαν οξείδωση των φύλλων γραφίτη [51].

Εξετάστηκε από τους Coros et al. [52] η σύνθεση δομών γραφενίου με χρήση μίγματος ηλεκτρολύτη $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1) με εφαρμογή χαμηλής τιμής διαφοράς δυναμικού. Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Με αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρήθηκε αύξηση του λόγου I_D/I_G , που αντιστοιχεί σε αύξηση των δομικών ατελειών. Βέβαια, όλες οι τιμές ήταν σχετικά υψηλές, λόγω της παρουσίας πολυστρωματικού γραφενίου (Πίνακας 5). Ακόμα, για αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρήθηκε μείωση του λόγου C/O, δηλαδή αύξηση του βαθμού οξείδωσης του υλικού.

Πίνακας 5: Ποσοστό GO, FLG(Few Layered Graphene) και MLG (Multi Layered Graphene) για διάφορες τιμές συγκέντρωσης [52]

Δείγμα	G-3-0.5	G-3-1	GO/G-3-2	GO/G-3-3
%GO	-	-	7	9
%FLG	77	93	59	79
%MLG	23	7	34	12

4.1.3 Υπεροξειδίου του Υδρογόνου - H₂O₂

Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη συμβάλλει στη σύνθεση πολυστρωματικού GO και αυξάνει την απόδοση της διεργασίας. Το H₂O₂ ως αντιδραστήριο παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, εκλεκτικότητα, είναι φιλικό προς το περιβάλλον, ασφαλές και αποτελεσματικό.

Σε μία σχετική εργασία από τους Hossain S.T. και R. Wang [53] μελετήθηκε η σύνθεση φύλλων GO με ηλεκτρολύτη 0.1M (NH₄)₂SO₄ και προσθήκη ποσότητας H₂O₂. Βρέθηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂ παράχθηκε μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος, εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού διαχωρισμού των στρωμάτων, και μειώθηκε η παρουσία οξυγονούχων ομάδων στο τελικό προϊόν, καθώς και οι ατέλειες, το οποίο επιβεβαιώθηκε από την τιμή του λόγου I_D/I_G. Ακόμα, καθώς αυξανόταν η ποσότητα του H₂O₂, μειωνόταν το ποσοστό των ασταθών συσσωματωμάτων άνθρακα και ο αριθμός των στρωμάτων του υλικού.

Μελετήθηκε η σύνθεση φύλλων GO με ηλεκτρολύτη διάλυμα NaOH και H₂O₂ με την εφαρμογή χαμηλής διαφοράς δυναμικού. Στις συνθήκες αυτές ανακτήθηκε GO 3-6 στρωμάτων σε απόδοση 95%. Για τις αντίστοιχες συνθήκες, αλλά με απουσία του H₂O₂, παράχθηκε πολύ μικρή ποσότητα GO. Η τιμή του λόγου C/O αποδεικνύει τη μικρή ποσότητα οξυγονούχων ομάδων στο πλέγμα του υλικού. Στο συγκεκριμένο πείραμα, δηλαδή, επιτεύχθηκε η σύνθεση υψηλής ποιότητας GO λίγων στρωμάτων σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης, σε πολύ χαμηλές τιμές διαφοράς δυναμικού, με χρήση ηλεκτρολυτών χαμηλής συγκέντρωσης, κόστους και φιλικούς προς το περιβάλλον [54].

Πίνακας 6: Σύνθεση GO με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες [19]

Είδος ηλεκτρολύτη		Είδος ηλεκτροδίου	Δυναμικό (V)	Λόγος C/O	I _{2D} /I _G	Αριθμός στρωμάτων
Ιοντικό υγρό	N-butyl,methylpyrrolidiniumbis (trifluoromethylsulfonyl)-imide	Ράβδος	15-30	36	1.69	2
	(IL)-acetonitrile		7	-	0.63	Few layered
Όξινο υδατικό διάλυμα	H ₂ SO ₄	Ράβδος	10	12.3	0.67	1-3
	HClO ₄	Νιφάδες	3-10	0.60	-	3-6
	KOH	Φύλλα(sheets)	3		3	1-4
	NaOH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	Φύλλα (foil)	3	17.18	1.69	2
Ανόργανο άλας	(NH ₄) ₂ SO ₄ /νερό		10	17.2	-	2
	Na ₂ SO ₄ /νερό		5	-	1.7	2

4.1.4 Επιφανειοδραστικές ουσίες

Πρόκειται για αμφίφιλα μόρια, που αποτελούνται από μία υδρόφιλη κεφαλή και μία υδρόφοβη ουρά. Μπορούν να απορροφηθούν αυθόρμητα στην διεπιφάνεια δύο φάσεων με διαφορετική πολικότητα. Αυτή η ιδιότητά τους τα καθιστά κατάλληλα για ένα εύρος

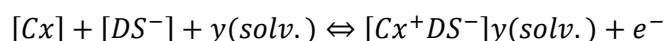
ηλεκτροχημικών εφαρμογών. Ως προς τη χρήση τους ως ηλεκτρολύτες στην ηλεκτροχημική σύνθεση GO, απορροφούνται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου του γραφίτη μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, συμβάλλοντας στη μεταφορά του ρεύματος, με αποτέλεσμα τη μείωση του απαιτούμενου δυναμικού για τη διεργασία. Επίσης, το υδρόφοβο τμήμα των μορίων αποτρέπει την επανασύνδεση ή συσσωμάτωση των παραγόμενων φύλλων GO [42, 55].

4.1.4.1 CTAB

Τα μόρια του CTAB αποτελούνται από μία υδρόφιλη κεφαλή, που πρόκειται για ένα τεταρτοταγές κατιονικό αμμώνιο, και μία υδρόφοβη ουρά, που είναι μία αλυσίδα αλκυλίων. Μελετήθηκε από τους Kakaei K. και K. Hasanpour [42] η ηλεκτροχημική σύνθεση GO για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις CTAB. Παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση των ιόντων CTA^+ στο ηλεκτρόδιο γραφίτη για χαμηλή συγκέντρωση δεν ήταν εφικτή, ακόμα και για πολύ υψηλή τιμή διαφοράς δυναμικού. Ο χαρακτηρισμός του υλικού για τη συγκέντρωση των 100mM έδειξε ότι παράχθηκε GO. Ο ηλεκτρολύτης αυτός αποτελεί μία πιο οικολογική επιλογή για την παραγωγή GO σε μικρή διάρκεια.

4.1.4.2 SDS

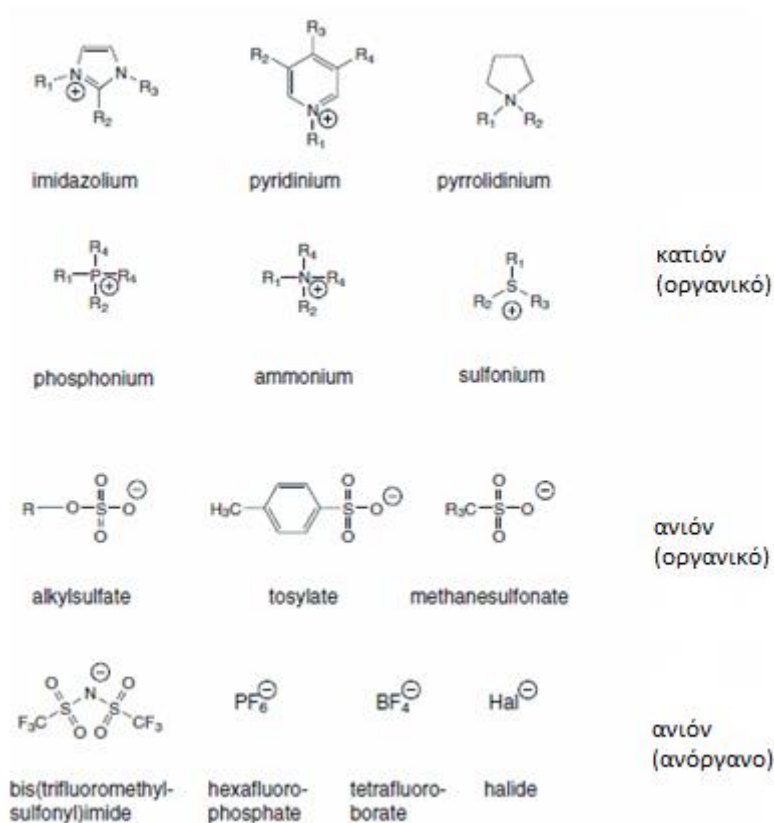
Ως ηλεκτρολύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το λαουρυλοθειικό νάτριο, sodium dodecyl sulfate (SDS). Η ενσωμάτωση των ιόντων DS^- στο πλέγμα του ηλεκτροδίου του γραφίτη συμβαίνει μέσω της παρακάτω αντίδρασης:



Η αντιστρεπτότητα της αντίδρασης εξαρτάται από το δυναμικό που εφαρμόζεται. Για υψηλότερες τιμές ανοδικού δυναμικού, η ισορροπία της αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα δεξιά, εξαιτίας κάποιων παράπλευρων αντιδράσεων που ευνοούνται, όπως η ηλεκτρόλυση του νερού. Με την κατάλληλη επιλογή δυναμικού και συγκέντρωσης του SDS μπορούν να περιοριστούν οι παράπλευρες αντιδράσεις. Παρατηρήθηκε ότι για συγκέντρωση 0.01M η ενσωμάτωση των ιόντων στον γραφίτη συμβαίνει παράλληλα με την ηλεκτρόλυση του νερού, ακόμα και για χαμηλές τιμές δυναμικού. Αντίθετα, αυτή αποφεύγεται για συγκέντρωση 0.1M και μεγάλο εύρος διαφορών δυναμικού. Έτσι, συνήθως επιλέγεται συγκέντρωση SDS ίση με 0.1M [55].

4.1.5 Ιοντικά Υγρά

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που διαθέτουν έναντι των συμβατικών οργανικών διαλυτών και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Αν και δεν υπάρχει σαφής ορισμός, η επικρατέστερη άποψη είναι ότι πρόκειται για salt-like ενώσεις με σημείο τήξεως χαμηλότερο των 100°C. Αποτελούνται κυρίως από ανόργανα ή οργανικά ανιόντα και οργανικά κατιόντα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11 [56, 57].



Εικόνα 11: Χαρακτηριστικά ανιόντα και κατιόντα που συναντώνται στα ιοντικά υγρά [58]

Διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το σημείο τήξης τους, ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου (Room Temperature Ionic Liquids, RTILs), ιοντικά υγρά χαμηλού σημείου τήξης (Low Temperature Ionic Liquids, LTILs) και άλλα άλατα των οποίων τα τήγματα μπορεί να σχηματίσουν ιοντικά υγρά [59, 60]. Τα ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου αποτελούνται από ογκώδη και ασύμμετρα οργανικά κατιόντα, όπως τα 1-alkyl-3-methylimidazolium, 1-alkylpyridinium, N-methyl-N-alkylpyrrolidinium και ιόντα αμμωνίου. Αντίθετα, τα ιόντα φωσφόνιου συναντώνται πιο σπάνια στα RTILs. Ως προς τα ανιόντα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλο εύρος, όπως απλά αλογονίδια και ανόργανα ή οργανικά ιόντα, όπως tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, triflate και tosylate [59].

Τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν ιδιαίτερες ιδιότητες (Πίνακας 7), οι οποίες οφείλονται στην δομή τους. Πλήθος μακροσκοπικών ιδιοτήτων, όπως το ιξώδες, η χαμηλή τάση ατμών και η χαμηλή αγωγιμότητα, αποδίδονται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων τους. Από την άλλη, το χαμηλό σημείο τήξης οφείλεται στην πολυπλοκότητα των συστατικών και στην ασυμμετρία που τα χαρακτηρίζει, εμποδίζοντας έτσι την τάση των ιόντων να σχηματίζουν κρυστάλλους [56]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι σημαντικότερες ιδιότητες των ιοντικών υγρών.

Πίνακας 7: Ιδιότητες ιοντικών υγρών [60, 61]

Υγρή κατάσταση	Εύρος θερμοκρασιών ~ 300°C
Θερμική σταθερότητα	Συνήθως υψηλή
Χημική σταθερότητα	Υψηλή
Ηλεκτροχημικό δυναμικό παράθυρο	>2V, μπορεί να φτάσει ακόμα και 4.5V

Ειδική αγωγιμότητα	Καλή, 0.1-20mS·cm ⁻¹
Διηλεκτρική σταθερά	Implied ≤30
Πόλωση	Μέτρια
Τάση ατμών	25°C
Ιξώδες	<100cP
Ευφλεκτότητα	Χαμηλή
Διαλυτική ικανότητα	Υψηλή
Διαλυτότητα	Εκλεκτική
Καταλύτες	Εξαιρετικά για οργανικές αντιδράσεις
Πολικότητα	Μέτρια

Γενικά, μπορεί να γίνει σχεδιασμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, καθώς αυτές εξαρτώνται από τη δομή και το είδος των ιόντων που τα αποτελούν και από τις αλληλεπιδράσεις τους. Έτσι, μικρή μεταβολή στο μέγεθος του ανιόντος ή στο μήκος της αλυσίδας των αλκυλομάδων μπορεί να προκαλέσει σημαντική μεταβολή στις ιδιότητες.

4.1.5.1 Στην ηλεκτροχημική σύνθεση

Οι συμβατικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται για τον ηλεκτροχημικό διαχωρισμό του γραφίτη παρουσιάζουν ορισμένους περιορισμούς και μειονεκτήματα, όπως είναι το μικρό εύρος δυναμικών που μπορεί να εφαρμοστεί στη διεργασία και η τοξικότητα. Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μία ενδιαφέρουσα λύση έναντι των συμβατικών διαλυτών, κυρίως λόγω του «πράσινου» χαρακτήρα τους και του μεγάλου ηλεκτροχημικού παράθυρου που τα χαρακτηρίζει. Εξαιτίας της δομής τους προσροφώνται στην επιφάνεια του γραφενίου με μη ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι υψηλοί βαθμοί διαχωρισμού του γραφίτη σε διάλυμα ιοντικών υγρών αποδίδονται στην επιφανειακή τάση, η τιμή της οποίας είναι παρόμοια για τις δύο ουσίες, και στον ιοντικό τους χαρακτήρα, που συμβάλει στη σταθεροποίηση του παραγόμενου γραφενίου [62]. Ιδιαίτερα τα ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου (RTILs) μπορούν να αντικαταστήσουν τα κλασικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημική διεργασία, χάρη στις ιδιαίτερες ιδιότητές τους [20].

Ακόμα δεν έχει μελετηθεί πλήρως η επίδρασή τους στη δομή του τελικού προϊόντος. Οι πιθανές αντιδράσεις με τα ηλεκτρόδια παίζουν καθοριστικό ρόλο τόσο στη δομή όσο και στον μηχανισμό διαχωρισμού. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση ιοντικών υγρών οδηγεί σε χαμηλή απόδοση και στην παραγωγή υλικού μικρότερου πλευρικού μεγέθους, στο οποίο μπορεί να παρεμβάλλονται και ομάδες του ίδιου του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την αλλοίωση των ιδιοτήτων. Βέβαια, περιορίζεται ο βαθμός οξειδωσης του προϊόντος. Ορισμένα ιοντικά υγρά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτες στον ηλεκτροχημικό διαχωρισμό των στρωμάτων του γραφίτη είναι τα N-butyl, methylpyrrolidiniumbis (trifluoromethylsulfonyl)imide και (IL)-acetonitrile, καθώς και όσα περιλαμβάνουν το κατιόν του ιμιδαζόλιου (imidazolium-based) [19].

4.1.5.2 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIm]⁺[BF₄]⁻

Στην παρούσα εργασία η μελέτη επικεντρώθηκε στο ιοντικό υγρό 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate BmimBF₄, καθώς αυτό υπήρχε διαθέσιμο στο εργαστήριο.

Σε μελέτη των Pei Yu et. Al. [5, 63] χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate $BmimBF_4$, το οποίο αναμίχθηκε με νερό σε διαφορετικές αναλογίες για το σχηματισμό του ηλεκτρολύτη. Με βάση την ανάλυση που ακολούθησε, προέκυψε ότι η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε νερό επηρεάζει τη δομή του παραγόμενου προϊόντος και το βαθμό οξείδωσης, με μεγαλύτερη ποσότητα νερού να οδηγεί σε μεγαλύτερη οξείδωση του προϊόντος. Παρατηρήθηκε ότι η ανοδική οξείδωση του νερού μπορεί να περιοριστεί χρησιμοποιώντας κατάλληλο ανιόν με χαμηλότερο δυναμικό οξείδωσης.

Σε μελέτη από τους Di Wei et al. [64] έγινε ηλεκτροχημική σύνθεση γραφενίου σε υδατικό διάλυμα $BmimBF_4$. Όταν χρησιμοποιήθηκε ιοντικό υγρό χωρίς προσθήκη νερού, σχηματίστηκε ένα διάλυμα gel, από το οποίο δε μπορούσε να γίνει διαχωρισμός του γραφενίου. Αυξάνοντας το ποσοστό του νερού στον ηλεκτρολύτη, μειώθηκε το ιξώδες του διαλύματος και επιτεύχθηκε περαιτέρω διαχωρισμός. Ωστόσο, σημαντική αύξηση του ποσοστού του νερού προκαλεί μείωση της αγωγιμότητας του τελικού προϊόντος και ενισχύει την παραγωγή GO έναντι γραφενίου. Βρέθηκε ότι η βέλτιστη αναλογία είναι 50% v/v περιεκτικότητα νερού. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία αλάτων λιθίου στον ηλεκτρολύτη διευκολύνει τον διαχωρισμό. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας του διαλύματος..

Οι Junli Xu et al. [65] μελέτησαν τη σύνθεση γραφενίου με χρήση υδατικού διαλύματος $BmimBF_4$ ως ηλεκτρολύτη σε διαφορετικές κατά βάρος αναλογίες και με σταθερό δυναμικό. Όσο μεγαλύτερος ήταν ο λόγος IL/νερό, τόσο πιο έντονη ήταν η διάβρωση του ηλεκτροδίου της ανόδου, αλλά ταυτόχρονα αυξήθηκε και το ιξώδες του διαλύματος. Για λόγο 1:1 σχηματίστηκαν δομές γραφενίου, ενώ με μείωση του ποσοστού του ιοντικού υγρού παράχθηκαν μεγαλύτερες δομές νανοσωματιδίων. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει το τελικό προϊόν είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Με αύξηση της τιμής του ευνοείται η παραγωγή γραφενίου αλλά μειώνεται το μέσο μέγεθος του υλικού.

4.2 Δυναμικό

Η τιμή της διαφοράς δυναμικού που θα εφαρμοστεί εξαρτάται από τον ηλεκτρολύτη που έχει επιλεγεί για τη διεργασία και από τη συγκέντρωσή του. Γενικά ισχύει ότι όσο χαμηλότερη είναι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, τόσο μεγαλύτερη τιμή δυναμικού απαιτείται για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των στρωμάτων γραφίτη του ηλεκτροδίου. Οι αντιδράσεις ενσωμάτωσης των ιόντων στο πλέγμα γραφίτη είναι αμφίδρομες. Με αύξηση της τιμής του δυναμικού η ισορροπία μετατοπίζεται προς την μεριά της οξείδωσης, δηλαδή παρέχεται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την υπερνίκηση των εμποδίων του πλέγματος του γραφίτη και άρα η ενσωμάτωση των ιόντων διευκολύνεται [50].

Όταν ο ηλεκτρολύτης περιλαμβάνει ιόντα θείου, έχει βρεθεί ότι ο διαχωρισμός είναι αποτελεσματικός για τιμή δυναμικού 10V. Αυτή η τιμή αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 0.1M, η οποία μετά από μελέτες βρέθηκε ότι είναι η κατάλληλη για επίτευξη υψηλών αποδόσεων [47, 48]. Με προσθήκη H_2O_2 στο διάλυμα, το απαιτούμενο δυναμικό δεν μεταβάλλεται [53].

Αν όμως προστεθεί κάποια βάση, προκειμένου να περιοριστεί η οξειδωση, η τιμή του δυναμικού που εφαρμόζεται θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη [66].

Η χρήση ηλεκτρολυτών που περιέχουν ιόντα ClO_4^- και NO_3^- απαιτεί εφαρμογή υψηλότερου δυναμικού σε σχέση με εκείνο που θα χρειαζόταν για ίδια συγκέντρωση ιόντων SO_4^{2-} . Συνήθως γίνεται προ-κατεργασία του ηλεκτροδίου σε κάποιο χαμηλό δυναμικό, για αποτελεσματικότερη διεργασία. Για HClO_4 έγινε προ-κατεργασία του ηλεκτροδίου σε δυναμικό 3V και ακολούθησε ο διαχωρισμός των στρωμάτων με εφαρμογή δυναμικού 8V [49]. Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0.5M LiClO_4 , εφαρμόστηκε πρώτα δυναμικό 2V και στη συνέχεια 10V για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός [24]. Για ηλεκτρολύτη NaNO_3 σε συγκέντρωση 1M βρέθηκε ότι η οξειδωση ξεκινάει στο δυναμικό 1.8V [50].

Οι Coros, M. et al. [52] εξέτασαν την επίδραση της διαφοράς δυναμικού στην διεξαγωγή της διεργασίας με χρήση ηλεκτρολύτη 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1). Βρέθηκε ότι η τιμή των 2V ήταν αρκετά χαμηλή, καθώς παράχθηκε πολύ μικρή ποσότητα υλικού. Αντίθετα, η τιμή των 10V ήταν υψηλή, καθώς είχε καταστραφεί το ηλεκτρόδιο. Μειώνοντας την τιμή του δυναμικού, παρατηρήθηκε ότι η κορυφή του XRD $2\theta=11^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στο επίπεδο (001) του GO, μειώθηκε, κάτι που αποδεικνύει ότι οι χαμηλές τιμές δυναμικού ευνοούν τον περιορισμό της οξειδωσης. Με αύξηση της διαφοράς δυναμικού, το ποσοστό του γραφενίου μειώθηκε και του GO αυξήθηκε, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Αριθμός στρωμάτων των δειγμάτων για τις διάφορες τιμές δυναμικού, FLG: γραφένιο 2-4 στρωμάτων, MLG: πολυστρωματικό γραφένιο [52]

Δείγμα	GO	FLG	MLG
GO/G-6-0.5	3	4	14
GO/G-5.5-0.5	2	4	17
GO/G-5-0.5	3	3	25
GO/G-4-0.5	3	3	18
G-3-0.5	-	2	15
G-2.5-0.5	-	3	30

Για το CTAB βρέθηκε ότι για συγκέντρωση 4mM η ενσωμάτωση των ιόντων στο πλέγμα δε συμβαίνει, ακόμα και σε πολύ υψηλά δυναμικά. Με αύξηση της συγκέντρωσης η ενσωμάτωση των ιόντων και η ηλεκτρόλυση του νερού συμβαίνουν σε μικρότερες τιμές δυναμικού [42]. Για SDS 0.1M έχει βρεθεί ότι υπάρχει μία κρίσιμη τιμή δυναμικού (1.6V), κάτω από την οποία η ενσωμάτωση των ιόντων στο ηλεκτρόδιο γραφίτη περιορίζεται. Σε εργασία των Nurhafizah M.D. et al. [55] μελετήθηκε η ηλεκτροχημική σύνθεση GO με χρήση ηλεκτρολύτη SDS 0.1M για τέσσερις τιμές δυναμικού. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται η τιμή του δυναμικού, η τιμή του λόγου I_D/I_G μειώνεται, αποδεικνύοντας την υψηλότερη κρυσταλλικότητα του υλικού. Επίσης, βρέθηκε ότι όσο αυξάνεται το δυναμικό, τόσο μειώνεται ο αριθμός στρωμάτων του υλικού.

Μελετήθηκε από τους Alanyalıoğlu M. Et al. [67] η σύνθεση φύλλων GO με συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0.01M SDS για τιμές διάφορες τιμές διαφοράς δυναμικού. Με βάση τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων υλικών, παρατηρήθηκε ότι για τιμές δυναμικού μικρότερες από 5V, ο διαχωρισμός των στρωμάτων γραφίτη δεν ήταν αποτελεσματικός, λόγω

ανεπαρκούς ενέργειας για την υπερνίκηση των εμποδίων ενσωμάτωσης, δηλαδή των δεσμών Van der Waals. Για την τιμή 5V επιτεύχθηκε μέτριος βαθμός οξειδωσης, ενώ για τις μεγαλύτερες τιμές ο βαθμός οξειδωσης αυξήθηκε και παράχθηκαν φύλλα GO λίγων στρωμάτων. Ακόμα, η τιμή του λόγου I_D/I_G είχε τιμές μικρότερες από 1, αποδεικνύοντας την ύπαρξη μικρού ποσοστού ατελειών και οξυγονούχων ομάδων στο πλέγμα. Βέβαια, όσο αυξανόταν το δυναμικό, αυξανόταν και η παρουσία των οξυγονούχων ομάδων, λόγω εντονότερης οξειδωσης.

4.3 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία διεξαγωγής της ηλεκτροχημικής σύνθεσης αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα, καθώς επηρεάζει τον αριθμό των δομικών ατελειών στο πλέγμα του παραγόμενου GO και το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων. Γενικά, η θερμοκρασία δε μπορεί να αυξηθεί πάνω από τους 100°C, καθώς αυτό είναι το σημείο βρασμού του νερού, που αποτελεί συστατικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η αύξηση της απόδοσης της διεργασίας με αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να δικαιολογηθεί με δύο τρόπους. Με τη θέρμανση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται το διάκενο μεταξύ των στρωμάτων του γραφιτικού ηλεκτροδίου, καθώς και η δόνηση των ιόντων λόγω αύξησης της θερμοκρασίας. Αυτό διευκολύνει την ενσωμάτωσή τους στο πλέγμα του ηλεκτροδίου και άρα ο διαχωρισμός είναι πιο αποτελεσματικός, αυξάνοντας τη συνολική απόδοση [68].

Σε μελέτη που έγινε για ηλεκτροχημική σύνθεση GO με χρήση 0.1M $(NH_4)_2SO_4$ και θερμοκρασίες μέχρι 95°C, βρέθηκε ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση των ατελειών και των οξυγονούχων ομάδων και αύξηση της θερμικής σταθερότητας του υλικού. Σε υψηλές θερμοκρασίες, όμως, η επιφάνεια επαφής του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη μειώνεται, λόγω σταδιακής εξάτμισης του νερού. Έτσι, τελικά παράγεται μικρότερη ποσότητα προϊόντος (Πίνακας 9). Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και παρουσία H_2O_2 , καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας παρέχει ενέργεια για την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης (2) (Σελίδα 71), οδηγώντας στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των στρωμάτων του γραφίτη και άρα στην παραγωγή υψηλότερης ποιότητας υλικού. Μάλιστα, για θερμοκρασία 95°C ο λόγος I_D/I_G είχε τιμές αρκετά χαμηλότερες από αυτές που προκύπτουν από την χημική και θερμική αναγωγή του GO. Έτσι, αποδεικνύεται ότι οι παραπάνω συνθήκες διεργασίας, με ή χωρίς την προσθήκη H_2O_2 , μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ηλεκτροχημική παραγωγή υλικών τύπου γραφενίου με πολύ χαμηλό ποσοστό ατελειών σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους [53].

Πίνακας 9: Ποσότητα παραγόμενου GO για διαφορετικές συνθήκες διεργασίας [53]

Θερμοκρασία (°C)	0mL H_2O_2 (mg)	5mL H_2O_2 (mg)	10mL H_2O_2 (mg)
25	223	240	276
50	215	232	265
75	201	225	247
95	182	212	228

Αντίθετα, σε άλλη μελέτη των Hsieh C.-T. και J.-H. Hsueh [69] για ηλεκτροχημική σύνθεση GO με χρήση ηλεκτρολύτη 2M H_2SO_4 , βρέθηκαν διαφορετικά αποτελέσματα σχετικά με την

επίδραση της θερμοκρασίας. Για αύξηση της θερμοκρασίας από τους 27°C στους 57°C παρατηρήθηκε ότι, ενώ η ενσωμάτωση των ιόντων στο γραφίτικο πλέγμα είναι ευκολότερη και ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος αυξάνεται, το οποίο περιλαμβάνει περισσότερες ατέλειες και οξυγονούχες ομάδες μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας. Η διαφορά των αποτελεσμάτων στις δύο μελέτες μπορεί να οφείλεται πιθανώς στη χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτών, αν και τα ιόντα που ενσωματώνονται ανάμεσα στα στρώματα του ηλεκτροδίου είναι και στις δύο περιπτώσεις SO_4^{2-} . Επίσης, ίσως η διαφορά στη συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών να επηρεάζει τα αποτελέσματα. Γενικά, όμως, με αύξηση της θερμοκρασίας ευνοείται ο διαχωρισμός των στρωμάτων του γραφίτη [18].

Σε σχετική εργασία των Tripathi P. et al. [68] εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της διεργασίας με χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις. Για χρήση 0.2M H_2SO_4 η απόδοση διπλασιάστηκε στους 80°C, σε σχέση με τη θερμοκρασία δωματίου. Για ηλεκτρολύτη 0.25M H_2SO_4 και KOH, η απόδοση υπολογίστηκε πάνω από 4 φορές μεγαλύτερη με θέρμανση στους 80°C (Πίνακας 10). Το διαφορετικό ποσοστό αύξησης για κάθε ηλεκτρολύτη σχετίζεται με το μέγεθος των ιόντων που ενσωματώνονται στο πλέγμα.

Πίνακας 10: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση (επί τοις εκατό) για χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτών [68]

Ηλεκτρολύτης	27°C	40°C	60°C	80°C
2.0M H_2SO_4	6	6.3	7	8
0.2M H_2SO_4	7	8	12	13
H_2SO_4+KOH+DW	17	28	44	77
H_2PO_4+KOH+DW	12	13	19	35
$HClO_4$+NaOH+DW	13	17	24	43

4.4 Ηλεκτρόδια

Το είδος του γραφίτη που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο είναι καθοριστικό για τη διεξαγωγή της διεργασίας και έχει μεγάλη επίδραση στην περιεκτικότητα του προϊόντος σε ατέλειες και οξυγονούχες ομάδες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ενσωμάτωση των ιόντων μεταξύ των στρωμάτων γραφίτη επηρεάζεται από τη μικροδομή του ηλεκτροδίου, το μέγεθος των σωματιδίων γραφίτη, τις ατέλειες και τη διάταξη των στιβάδων.

Ως ηλεκτρόδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί γραφίτης σε μορφή φύλλων, ράβδου γραφίτη γραφής, HOPG, ράβδου spectroscopic graphite (SPG), νιφάδων ή σκόνης. Οι ράβδοι γραφίτη γραφής είναι μίγμα γραφίτη με πηλό, ο οποίος αποτελείται από πυρίτιο, αργίλιο και νερό. Τα διαχωρισμένα στρώματα γραφίτη συγκεντρώνονται στο πάνω μέρος του διαλύματος του ηλεκτρολύτη, ενώ ο πηλός και ο μη αποφλοιωμένος γραφίτης στο κάτω μέρος, καθιστώντας έτσι εύκολο τον διαχωρισμό των υλικών [18]. Ο πυρολυτικός γραφίτης (HOPG) σχηματίζεται με θερμική επεξεργασία και αποτελείται από εξαγωνικούς κρυστάλλους οριζόντια προσανατολισμένους, ώστε να σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα [49]. Το ηλεκτρόδιο SPG κατασκευάζεται με γραφίτοποίηση οπτάνθρακα, οπότε ο άνθρακας παίρνει τη μορφή κρυσταλλικού γραφίτη. Σε αντίθεση με το ηλεκτρόδιο HOPG, σε αυτή την περίπτωση οι κρύσταλλοι δεν είναι ευθυγραμμισμένοι [70]. Οι νιφάδες και η σκόνη γραφίτη θα πρέπει να υποστούν επεξεργασία προκειμένου να πάρουν μορφή ενιαίου

ηλεκτροδίου. Με χρήση υδραυλικής πρέσας και κάποιου πολυμερούς, συμπιέζονται σε κυλινδρικά σφαιρίδια. [18, 47, 71].

Γενικά, είναι επιθυμητό ο διαχωρισμός των στρωμάτων να συμβαίνει γρήγορα, ώστε να περιορίζεται η παρουσία ατελειών λόγω οξειδωσης. Επίσης, το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να είναι σχετικά ανθεκτικό έναντι της διόγκωσης που συμβαίνει με την ενσωμάτωση των ιόντων, καθώς δεν μπορεί να επέλθει περαιτέρω διαχωρισμός στα αποκομμένα τμήματα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα φύλλα γραφίτη παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα έναντι της διαστολής που λαμβάνει χώρα κατά την κατεργασία και γι' αυτό προτιμώνται. Οι δομικές ατέλειες που παρουσιάζουν, όπως κενά ή πτυχές, διευκολύνουν τον διαχωρισμό και περιορίζουν τις ατέλειες στο τελικό υλικό γραφενίου που προκαλούνται από τις οξειδωτικές αντιδράσεις. Ηλεκτρόδια λεπτών φύλλων οδηγούν στην παραγωγή GO καλύτερης ποιότητας, με μικρότερο ποσοστό ατελειών και υψηλότερο λόγο C/O, σε σχέση με ηλεκτρόδια HOPG, επειδή παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή πυκνότητα, περίπου 1g/cm^3 [44], έναντι 2.25g/cm^3 [44]. Θεωρητικά, οι νιφάδες γραφίτη θα μπορούσαν να αποτελέσουν κατάλληλο ηλεκτρόδιο, καθώς ο διαχωρισμός είναι πολύ εύκολος και ο λόγος C/O του παραγόμενου υλικού πολύ υψηλός. Ωστόσο, δεν παρουσιάζουν ανθεκτικότητα έναντι της διόγκωσης. Τέλος, οι ράβδοι και τα φύλλα γραφίτη οξειδώνονται με πιο αργό ρυθμό, με αποτέλεσμα την παραγωγή πιο υδρόφιλων υλικών [6, 18, 44].

Σε μελέτη των Munuera J.M. et al. [71] εξετάστηκε η παραγωγή υλικών του γραφενίου με χρήση διαφορετικών ειδών ηλεκτροδίων στις ίδιες συνθήκες. Συγκρίνοντας τα προϊόντα, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 11, προκύπτει ότι το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων ήταν αρκετά διαφορετικό, ανάλογα με το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε. Για τις νιφάδες και τη σκόνη γραφίτη, ο λόγος C/O του προϊόντος ήταν από τους μεγαλύτερους που έχουν επιτευχθεί στην ανοδική ηλεκτροχημική σύνθεση. Βέβαια, ο τόσο χαμηλός βαθμός οξειδωσης έχει ως συνέπεια ο διαχωρισμός να μην είναι αποτελεσματικός. Ως προς τη χρήση HOPG ή φύλλων γραφίτη, παρατηρήθηκε ότι ο λόγος C/O μειώθηκε με αύξηση του χρόνου διεργασίας. Για ίδιο χρόνο διεργασίας, το υλικό που παράχθηκε από φύλλα γραφίτη παρουσίασε μικρότερο βαθμό οξειδωσης σε σχέση με εκείνο που παράχθηκε με χρήση HOPG. Ως προς τις δομικές ατέλειες, συγκρίνοντας τους λόγους I_D/I_G , βρέθηκε ότι αυτές μειώνονται με βάση την ακόλουθη σειρά για τα ηλεκτρόδια: σκόνη, νιφάδες, φύλλα, HOPG. Επομένως, προτιμάται η χρήση φύλλων γραφίτη ή HOPG για ηλεκτρόδιο. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των φύλλων γραφίτη έναντι του HOPG, εκτός από τον χαμηλότερο βαθμό οξειδωσης, είναι το κόστος.

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά GO παραγόμενου με διαφορετικά είδη ηλεκτροδίων [71]

Είδος ηλεκτροδίου	Πλευρικό μέγεθος (nm)	Μέσο πάχος (nm)	Λόγος C/O	I_D/I_G
Σκόνη (3min)	100-400	3-4	24.4	0.21
Νιφάδες (3min)	100-400	4-5	14.7	0.11
Φύλλα (15min)	200-600	1-2	17.2	0.38
Φύλλα (60min)	200-600	1-2	9.1	0.82
HOPG (3min)	200-600	1-2	18.2	0.17
HOPG (15min)	200-600	1-2	11.0	1.35
HOPG (60min)	200-600	1-2	5.6	1.23

Οι Marković Z.M. et al. [72] ασχολήθηκαν με τη σύνθεση φύλλων GO με χρήση ηλεκτροδίων ράβδου γραφίτη γραφής με διαφορετικό λόγο γραφίτη προς πηλό. Η απόδοση της διεργασίας, ο βαθμός οξειδωσης των φύλλων και οι ηλεκτρικές ιδιότητες επηρεάζονται από τον λόγο αυτό. Ο λόγος I_D/I_G υπολογίστηκε μικρότερος από την τιμή 1, κάτι που αποδεικνύει την ύπαρξη λιγότερων ατελειών στο πλέγμα σε σχέση με το θερμικά ή χημικά ανηγμένο rGO, του οποίου η τιμή του λόγου συνήθως βρίσκεται στο εύρος 1.2-1.5.

Σε μελέτη των Chen K. D. Xue και S. Komarneni [70] έγινε σύνθεση GO με ηλεκτρολύτη 0.1M $(NH_4)_2SO_4$ και χρήση δύο διαφορετικών ηλεκτροδίων, SPG και HOPG. Κατά την ηλεκτρόλυση από το ηλεκτρόδιο SPG αποκόπτονται κομμάτια, στα οποία δε μπορεί να επέλθει επιπλέον διαχωρισμός. Αντίθετα, το ηλεκτρόδιο HOPG διατηρεί τη μορφή του και απλά διογκώνεται. Από τη στοιχειακή ανάλυση που έγινε υπολογίστηκαν οι λόγοι C/O, οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλή τιμή και στις δύο περιπτώσεις, φανερώνοντας ότι η οξείδωση ήταν έντονη. Τα φύλλα GO που προήλθαν με χρήση HOPG ήταν τρεις φορές μεγαλύτερα σε σχέση με αυτά του SPG, αλλά με περισσότερες ατέλειες.

Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων σχετίζεται με το ρυθμό διεξαγωγής της διεργασίας. Γι' αυτό είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων, όπως το είδος του ηλεκτρολύτη, τη συγκέντρωσή του και το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Όταν ο ηλεκτρολύτης περιλαμβάνει ιόντα θείου η απόσταση των ηλεκτροδίων είναι κοντά στα 2cm [19]. Με προσθήκη H_2O_2 η απόσταση των ηλεκτροδίων ήταν 4cm [53]. Για να συμβεί διαχωρισμός των στρωμάτων γραφίτη για ηλεκτρολύτη CTAB 100mM και με εφαρμογή δυναμικού 3V, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων θα πρέπει να είναι 1cm [42].

4.5 Χρόνος

Ο χρόνος διεξαγωγής της ηλεκτρόλυσης είναι καθοριστικός για το βαθμό οξειδωσης του προϊόντος και κυρίως για την ποσότητα που παράγεται. Όσο αυξάνεται ο χρόνος της διεργασίας, τόσο αυξάνεται ο βαθμός οξειδωσης και η παραγόμενη ποσότητα [52]. Για χρήση ηλεκτρολύτη 0.1M $(NH_4)_2SO_4$ ο λόγος C/O υπολογίστηκε ίσος με 8 και 4, για χρόνο ηλεκτρόλυσης 1min και 60min, αντίστοιχα [73]. Σε εργασία των Zhang G. et al. [50] μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ηλεκτρόλυσης στα χαρακτηριστικά του προϊόντος για χρήση ηλεκτρολύτη 1M $NaNO_3$. Έγινε ανάλυση των υλικών που παράχθηκαν μετά από διάφορους χρόνους ηλεκτρόλυσης (Πίνακας 12). Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου έγινε πιο τραχιά με αύξηση του χρόνου ηλεκτρόλυσης και για χρόνους μεγαλύτερους από 5min, το ηλεκτρόδιο είχε διογκωθεί αρκετά σε σχέση με την αρχική μορφή του. Με αύξηση του χρόνου διεργασίας, παράχθηκαν δομές μεγαλύτερου μεγέθους Ως προς τον βαθμό οξειδωσης, αρχικά αυτός αυξήθηκε για χρόνους μέχρι 5min, αλλά για μεγαλύτερη διάρκεια ο λόγος C/O παρέμεινε σχετικά σταθερός.

Πίνακας 12: Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άνθρακα και οξυγόνο για διαφορετικούς χρόνους ηλεκτρόλυσης [50]

Χρόνος	0	0.5	1	3	5	10	15	20
%C	97.3	90.1	89.7	81.1	78.2	78.2	78.8	77.8
%O	2.7	9.9	10.3	18.9	21.8	21.4	21.2	22.2

4.6 Υπέρηχοι

Άλλη μία σημαντική παράμετρος της διεργασίας είναι η χρήση υπερήχων. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση υπερήχων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού των οξυγονούχων ομάδων ή ιόντων του ηλεκτρολύτη που μπορεί να παραμένουν στο πλέγμα, αλλά την αύξηση των δομικών ατελειών. Η χρήση διαφορετικής έντασης και χρόνου χρήσης υπερήχων οδηγεί στην παραγωγή διαφορετικού μεγέθους υλικού και επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες και τη σταθερότητά του. Συνήθως, η χρήση υπερήχων προκαλεί μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων του GO, λόγω της ενέργειας σπηλαιώσης που παράγεται [19].

Εξετάστηκε από τους Htwe, Y.Z.N. et al. [19] η επίδραση της χρονικής διάρκειας χρήσης υπερήχων στο προϊόν της ηλεκτροχημικής διεργασίας. Έγινε χρήση τριών ηλεκτρολυτών και μετά τον διαχωρισμό ακολούθησε χρήση υπερήχων για διαφορετικούς χρόνους. Από τον χαρακτηρισμό των υλικών προέκυψε ότι με αύξηση του χρόνου παραμονής στους υπερήχους, το μέγεθος των κρυστάλλων μειώθηκε. Μετά από 15min παραμονή στους υπερήχους είχαν απομακρυνθεί από τα στρώματα GO όλες οι εναπομείναντες χαρακτηριστικές ομάδες του ηλεκτρολύτη. Για όλα τα δείγματα ο λόγος I_{2D}/I_G παρέμεινε σταθερός.

Σε άλλη έρευνα έγινε ηλεκτροχημική σύνθεση GO με ηλεκτρολύτη 0.05M $(NH_4)_2SO_4$. Ακολούθησε επεξεργασία με υπερήχους. Με σύγκριση των λόγων C/O των δειγμάτων που ανακτήθηκαν χωρίς και με την χρήση υπερήχων, παρατηρήθηκε ότι με αυτή οδήγησε σε σημαντική μείωση του ποσοστού του οξυγόνου. Επίσης, μειώθηκε το μέσο μέγεθος και ο αριθμός των στρωμάτων των παραγμένων φύλλων, ενώ η επιφάνειά τους ήταν πιο ομοιόμορφη και λεία [74].

Σε μελέτη των Mir, A. and A. Shukla [75] έγινε παραγωγή φύλλων GO με ηλεκτρολύτη 0.1M H_2SO_4 , τα οποία τοποθετήθηκαν στους υπερήχους προκειμένου να διασπαστούν και να απομακρυνθούν ιόντα του ηλεκτρολύτη που παρέμεναν στο πλέγμα. Έγινε διασπορά των φύλλων σε διμεθυλοφορμαμίδιο DMF και ακολούθησε επεξεργασία στους υπέρηχους. Το DMF αποτελεί κατάλληλο διαλύτη για τη διασπορά του GO, καθώς αποτρέπει την συσσωμάτωση των φύλλων. Μετά την επεξεργασία με τους υπερήχους, τα μη διαχωρισμένα στρώματα γραφίτη παρέμειναν αναλλοίωτα και το μέγεθός τους ήταν αρκετά μεγαλύτερο από αυτό των διασπασμένων φύλλων GO. Έτσι, η απομάκρυνσή τους ήταν εύκολη. Ο λόγος C/O που υπολογίστηκε είναι από τους υψηλότερους που έχουν παρατηρηθεί για ηλεκτρολύτη H_2SO_4 .

Οι παραπάνω μελέτες αποδεικνύουν ότι η επεξεργασία με λουτρό υπερήχων μετά την ολοκλήρωση της ηλεκτροχημικής διεργασίας μπορεί να συμβάλλει στην επιπλέον αποφλοιώση του υλικού και στη μείωση του πλευρικού μεγέθους του. Ωστόσο, αυτό αποτελεί μία χρονοβόρο διαδικασία, καθώς η διαπερατότητά τους είναι μικρή και η επίδρασή τους αφορά τις εξωτερικές στιβάδες κάθε φορά [6]. Γι' αυτό, είναι προτιμότερο η χρήση λουτρού υπερήχων να έχει διάρκεια της τάξεως της 1h με εφαρμογή της μέγιστης ισχύος, προκειμένου να αξιοποιηθεί στο μέγιστο βαθμό η συνεισφορά τους.

5 Πειραματικό Μέρος

5.1 Εξοπλισμός

Για την παρασκευή και την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια και εξειδικευμένος εξοπλισμός που περιγράφονται παρακάτω. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα εργαστηριακά σκεύη και συσκευές. Σε αυτά περιλαμβάνονται ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικοί κύλινδροι, πιπέτες, λαβίδες, σπάτουλες, μαγνητάκια για ανάδευση, πεχαμετρικό χαρτί, καθώς και πηγή ρεύματος, αναδευτήρας, θερμαντική πλάκα, λουτρό υπερήχων, φυγόκεντρος και φούρνος.

5.1.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Ως πηγή γραφίτη χρησιμοποιήθηκαν ράβδοι γραφίτη γραφής 6B της εταιρίας Faber-Castell.

Πίνακας 13: Χημικά αντιδραστήρια

Αντιδραστήρια	Καθαρότητα	Εταιρία
H ₂ SO ₄	95-97%	Sigma Aldrich
(NH ₄) ₂ SO ₄	≥99.5%	Merck
NaOH	≥98%	Sigma Aldrich
H ₂ O ₂	30%	PanReac
NaCl	≥99.5%	PanReac
CTAB	≥98%	Sigma-Aldrich
BmimBF ₄	≥98%	Sigma-Aldrich
DMF	≥99%	Sigma-Aldrich
KMnO ₄	≥99%	Sigma-Aldrich
NaHCO ₃	≥99%	Uni-Chem

5.1.2 Οργανολογία

Η μελέτη της μορφολογίας και η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), με χρήση ενός επιτραπέζιου μικροσκοπίου Hitachi TM3030, εξοπλισμένου με σύστημα φασματοφωτόμετρου ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (QUANTAX 70).

Η ανάλυση Raman έγινε σε backscattering configuration σε ένα Renishaw in Via Reflex με χρήση λέιζερ διόδου μήκους κύματος λ=532nm ως πηγή διέγερσης. Οι μετρήσεις σχετικά με την περίθλαση ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο Bruker Advance D8 (Cu Kα, λ=1.5418 Å) και οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) με φασματόμετρο Jasco 4200.

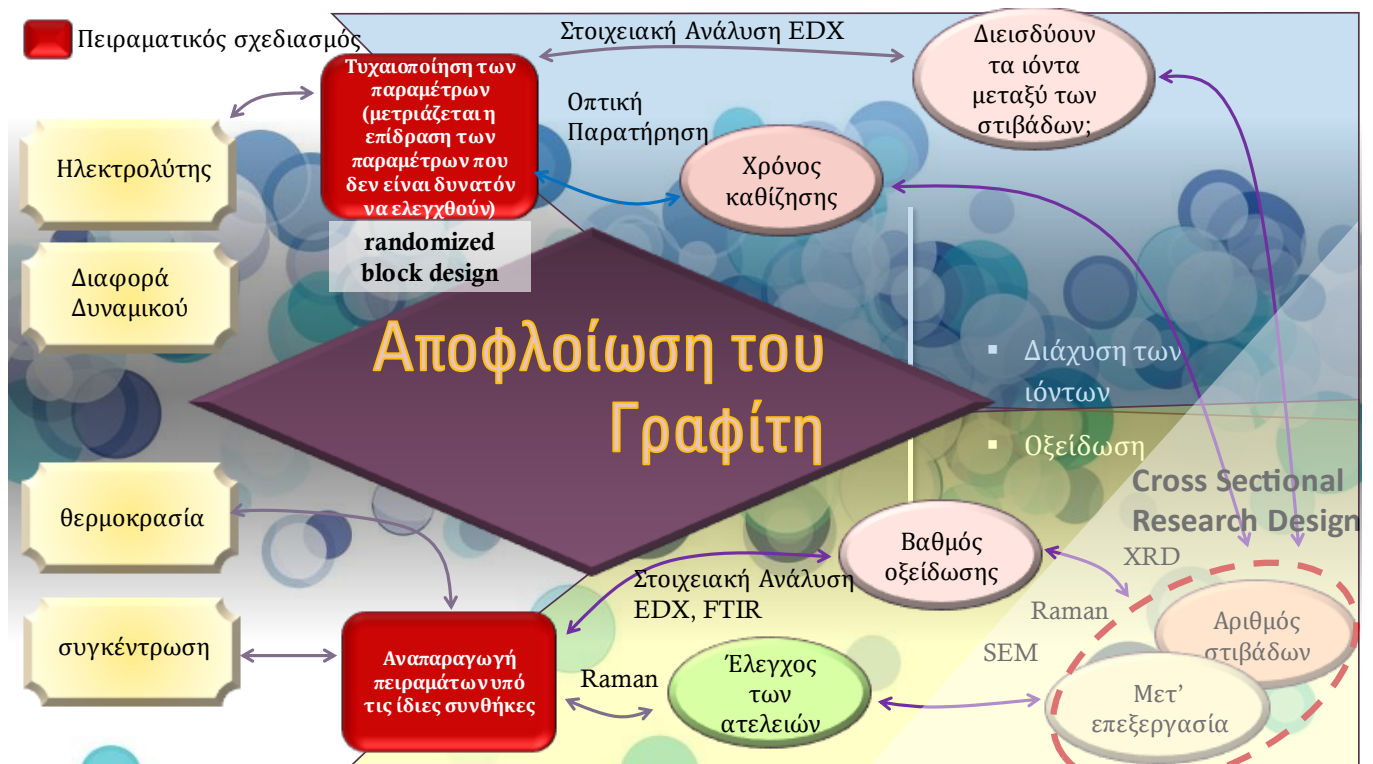
5.2 Ηλεκτροχημική σύνθεση γραφιτικών δομών

5.2.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ηλεκτροχημική σύνθεση γραφιτικών δομών υπό την εφαρμογή διαφορετικών παραμέτρων και η μελέτη της επίδρασής τους στη μορφολογία και τις ιδιότητες του υλικού. Με βάση την βιβλιογραφική μελέτη που διεξήχθη, επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι παρακάτω ηλεκτρολύτες, για τους οποίους μελετήθηκαν οι παράγοντες της συγκέντρωσης, της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού, της θερμοκρασίας και των υπερήχων για τον ηλεκτρολύτη 5:

1. Θεικό οξύ, H_2SO_4
2. Θεικό αμμώνιο, $(NH_4)_2SO_4$
3. CTAB
4. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου, $NaOH + H_2O_2$
5. Ιοντικό υγρό, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, $BmimBF_4$

5.2.2 Σχεδιασμός Πειραμάτων



Εικόνα 12: Σχεδιασμός των πειραμάτων

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων (Εικόνα 12) μπορεί να χαρακτηριστεί ως Randomized Block Design [76], καθώς δεν υπάρχει ομοιογένεια για τους διάφορους ηλεκτρολύτες. Αυτή η μέθοδος επιλέχθηκε για πολλούς λόγους. Αρχικά, για κάθε κατηγορία ηλεκτρολύτη εξετάστηκε η επίδραση δύο ή περισσότερων ανεξάρτητων μεταβλητών, στις οποίες περιλαμβάνεται η συγκέντρωση, η διαφορά δυναμικού και η θερμοκρασία, στην τελική δομή του υλικού. Έτσι, για το θεικό οξύ μελετήθηκαν 3 τιμές συγκέντρωσης, 4 διαφορές δυναμικού και 2 θερμοκρασίες (3x4x2). Οι αντίστοιχοι συνδυασμοί για τους υπόλοιπους ηλεκτρολύτες είναι (1x3x2) για το θεικό αμμώνιο, (1x5x2) για το διάλυμα καυστικού νατρίου

και υπεροξειδίου του υδρογόνου και (2x2x2) για το ιοντικό υγρό. Για το CTAB είχε σχεδιαστεί η μελέτη 4 διαφορών δυναμικού και 2 θερμοκρασιών. Λόγω του ότι δε συνέβη αποφλοιώση του γραφίτη, εκ των υστέρων προστέθηκαν 2 τιμές διαφοράς δυναμικού για καθοδική διεργασία. Για κάθε ηλεκτρολύτη επιλέχθηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί για τις παραμέτρους, οι οποίοι θεωρήθηκε ότι θα επιφέρουν πιο αξιολογικά αποτελέσματα, ώστε να μειωθεί ο χρόνος και η προσπάθεια για την επίτευξη βέλτιστων αποτελεσμάτων.

Ακόμα ένας λόγος που επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος σχεδιασμός είναι ότι πολλές παράμετροι της διεργασίας δε μπορούν να ελεγχθούν. Ένας από αυτούς είναι ο χρόνος καθίζησης, δηλαδή ο ωφέλιμος χρόνος που ρεύμα διαρρέει το ηλεκτρόδιο γραφίτη και συμβαίνει η αποφλοιώση των στρωμάτων του. Ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη και τη συγκέντρωσή του, ο χρόνος καθίζησης μεταβάλλεται, με αποτέλεσμα αυτή η παράμετρος να διαφέρει και να μην μπορεί να καθοριστεί εξ' αρχής. Άλλος ένας παράγοντας που δε γίνεται να καθοριστεί και επηρεάζει τη διεργασία είναι το pH, η τιμή του οποίου είναι διαφορετική στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια σε σχέση με τον κύριο όγκο του διαλύματος. Η εφαρμογή ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα τη συγκέντρωση περίσσειας αρνητικών ιόντων στην διεπιφάνεια της ανόδου, προκειμένου να αντισταθμιστεί το θετικό φορτίο του ηλεκτροδίου. Έτσι, τοπικά η τιμή του pH μειώνεται, λόγω αυξημένης συγκέντρωσης ιόντων. Λόγω του διαχωρισμού του φορτίου δημιουργείται μία διαφορά δυναμικού, η οποία καθορίζει την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Επομένως, η μεταβολή του pH επηρεάζει και επιμέρους παραμέτρους της διεργασίας, οι οποίες δε μπορούν να ελεγχθούν [77].

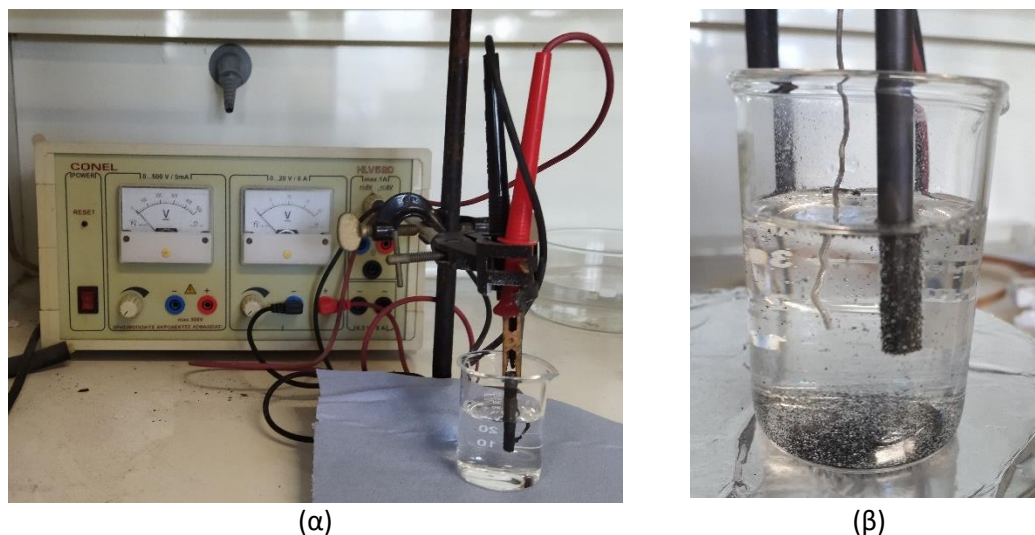
Βέβαια, επιλέχθηκαν και ορισμένες σταθερές παράμετροι, οι οποίες είναι κοινές για όλα τα πειράματα. Μία από αυτές είναι η θερμοκρασία. Για όλους τους ηλεκτρολύτες μελετήθηκαν δύο τιμές θερμοκρασίας, 25°C και 75°C. Ακόμα, σε όλες τις πειραματικές διαδικασίες εφαρμόστηκαν χαμηλές τιμές δυναμικού. Έτσι, οι τιμές 3V και 5V εφαρμόστηκαν για όλους τους ηλεκτρολύτες, ενώ στους λιγότερο οξειδωτικούς, όπως το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και το $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ εφαρμόστηκαν και 10V.

Ως προς τις τρεις επιπλέον επεξεργασίες που έγιναν, ακολουθήθηκε η τεχνική του Cross-Sectional Design [76]. Με βάση τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, επιλέχθηκαν εκείνα με τα βέλτιστα ποιοτικά χαρακτηριστικά, δηλαδή υψηλό ποσοστό οξειδωσης και μικρό αριθμό στρωμάτων, τα οποία υποβλήθηκαν σε τροποποιημένες διεργασίες, με σκοπό να εξεταστεί το κατά πόσο μπορεί να επέλθει περαιτέρω μείωση των στιβάδων του υλικού. Επιλέχθηκε αυτή η μέθοδος σχεδιασμού, καθώς πλεονεκτεί σε χρόνο και κόστος. Εφόσον ήταν διαθέσιμη μία βάση δεδομένων, δηλαδή οι χαρακτηρισμοί όλων των αρχικών πειραμάτων, επιλέχθηκαν μόνο εκείνα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για βελτιστοποίηση, αποφεύγοντας τη σπατάλη αντιδραστηρίων για την επανάληψη πειραμάτων που εξ' αρχής δεν ήταν αποτελεσματικά.

5.2.3 Πειραματική Διαδικασία

Για την ηλεκτροχημική σύνθεση χρησιμοποιήθηκε μία συμβατική διάταξη δύο ηλεκτροδίων. Ο διαχωρισμός συνέβη στη ράβδο γραφίτη, που αποτελεί το ηλεκτρόδιο ανόδου, ενώ ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε ένα σύρμα πλατίνας. Τα δύο ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν παράλληλα μεταξύ τους σε σταθερή απόσταση και εμβαπτίστηκαν σε 50ml διαλύματος ηλεκτρολύτη (Εικόνα 13). Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας, ακολούθησαν

45 min εμφάνισης σε λουτρό υπερήχων, φυγοκέντρωση και ξέπλυμα με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση από το υλικό των ιόντων του ηλεκτρολύτη που μπορεί να είχαν προσροφηθεί στο πλέγμα. Τέλος, το υλικό τοποθετήθηκε για ξήρανση στους 80°C, ώστε να μπορέσει να γίνει η παραλαβή του σε ξηρή κατάσταση. Για το ιοντικό υγρό (ηλεκτρολύτης 5), το στάδιο της εμφάνισης στους υπερήχους έγινε μόνο για το δείγμα GIL6. Παρακάτω στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν σε κάθε πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 13: (α) Πειραματική διάταξη, (β) ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Πίνακας 14: Πειραματικές συνθήκες

#	Ηλεκτρολύτης	ID	Συγκέντρωση	Δυναμικό	Θερμοκρασία
1.	H_2SO_4	G1MAHB – G1MAHU	1M	2V 45min, 3V 15min, 5V 15min	75°C
		G1MAB – G1MAU	1M	3V 1h	25°C
		G0.1MAH	0.1M	5V 1h, 5V 1h	25°C, 75°C
		GAB	Πυκνό	1.5V 1h, 3V 1h	25°C
		GAH1.5VB	Πυκνό	1.5V 1h	75°C
		GAH3VB	Πυκνό	3V 1h	75°C
		GAHB - GAHU	Πυκνό	1.5V 1h, 3V 1h	75°C
2.	$(NH_4)_2SO_4$	G0.1MBB – G0.1MBU	0.1M	3V 1h, 5V 1h, 10V 1h	25°C
		G0.1MBH	0.1M	3V 1h, 5V 1h, 10V 1h	75°C
		G0.1MBH2	0.1M	10V 1h	75°C
3.	CTAB	-	0.1M	3V, 5V, 10V, -5V, -10V	25°C
		-	0.1M	3V, 5V, 10V, -5V, -10V	75°C
		-	0.1M + H_2O_2	5V, 10V, 15V	25°C
		-	0.1M	-5V, -10V, -15V	25°C
4.	$NaOH + H_2O_2$	GD1	3M + 130mM	1V 10min, 3V 30min, 5V 30min, 10V 1h	25°C
		GD2	3M + 130mM	5V 30min, 10V 1h	25°C
		GD3	3M + 130mM + NaCl	5V 30min, 7.5V 1h	25°C
		GD4	3M + 130mM	5V 30min, 7.5V 1h	75°C

5.	5.1	BmimBF₄ (aq)	GIL1	10mL + 10mL (1:1 v/v)	5V 45min	25°C
	5.1		GIL2	10mL + 10mL (1:1 v/v)	3V 30min, 5V 40min	25°C
	5.3		GIL3	6g + 6g (1:1 w/w)	5V 45min	25°C
	5.4		GIL4	6g + 6g (1:1 w/w)	3V 30min, 5V 40min	25°C
	5.5		GIL5	6g + 6g (1:1 w/w)	3V 1h, 5V 45min	65°C
	5.6		GIL6 (χωρίς υπερήχους)	6g + 6g (1:1 w/w)	5V 20min	25°C

5.2.3.1 Πείραμα 1.1 – Θεϊκό οξύ 1M, θέρμανση στους 75°C

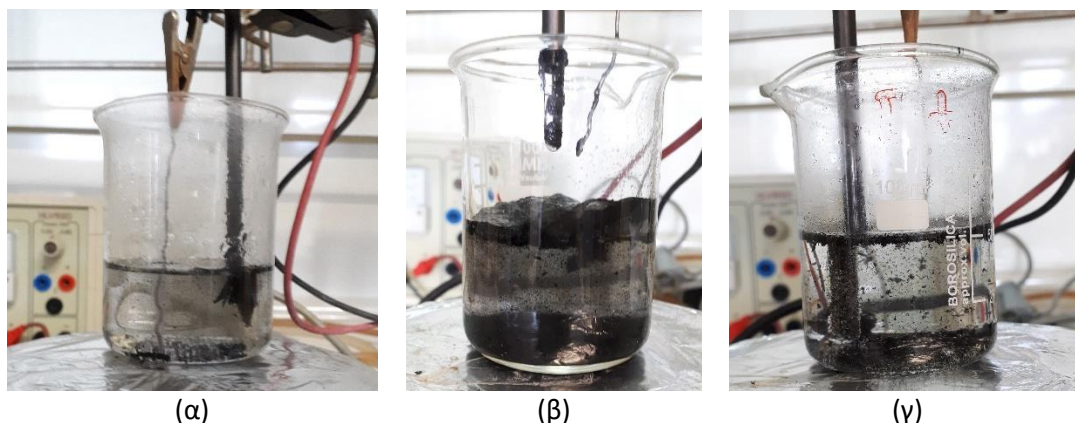
Με εφαρμογή 2V για 45min δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή, με αύξηση του δυναμικού με την εφαρμογή 3V ο διαχωρισμός άρχισε να συμβαίνει σταδιακά (Εικόνα 14α), ενώ στα 5V το φαινόμενο ήταν αρκετά έντονο και το ηλεκτρόδιο του γραφίτη αποφλοιώθηκε. Το υλικό συγκεντρώθηκε στην επιφάνεια του διαλύματος και στον πυθμένα.

5.2.3.2 Πείραμα 1.2 – Θεϊκό οξύ 1M

Παρατηρήθηκε έντονη αποφλοίωση του γραφίτη και παράχθηκε ποσότητα υλικού με ικανή απόδοση, που συγκεντρώθηκε τόσο στο πάνω όσο και στο κάτω μέρος του διαλύματος (Εικόνα 14β).

5.2.3.3 Πείραμα 1.3 – Θεϊκό οξύ 0.1M, θέρμανση στους 75°C

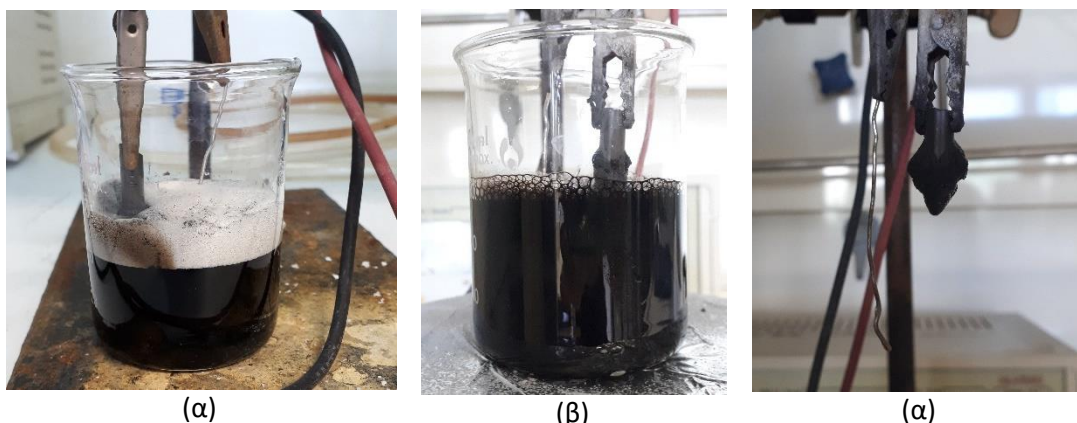
Παρόλο που συνέβη διαχωρισμός του υλικού σε δύο τμήματα, η μεγαλύτερη ποσότητα συγκεντρώθηκε στον πυθμένα του διαλύματος. Η ποσότητα που παράχθηκε με χαμηλότερη πυκνότητα στην επιφάνεια δεν ήταν σημαντική και δεν ήταν δυνατό να συλληφθεί χωριστά (Εικόνα 14γ).



Εικόνα 14: Ηλεκτροχημική διεργασία: στιγμιότυπο από (α) Πείραμα 1.1, (β) Πείραμα 1.2, (γ) Πείραμα 1.3.

5.2.3.4 Πειράματα 1.4-1.7 – Πυκνό θεϊκό οξύ

Στα πειράματα παρατηρήθηκε άμεση διόγκωση του ηλεκτροδίου του γραφίτη, ήδη από τα πρώτα λεπτά της εφαρμογής διαφοράς δυναμικού, ενώ το διάλυμα σε σύντομο χρονικό διάστημα απέκτησε μαύρη χρώση και συνοδεύτηκε με αφρισμό στην επιφάνεια (Εικόνα 15α,β). Μάλιστα, στο πείραμα 1.7 συνέβη πλήρης αποφλοίωση του ηλεκτροδίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15γ.



Εικόνα 15: Ηλεκτροχημική διεργασία: (α) στιγμιότυπο από Πείραμα 1.4, (β) στιγμιότυπο από Πείραμα 1.7, (γ) ηλεκτρόδιο γραφίτη πειράματος 1.7 μετά τη διεργασία

5.2.3.5 Πείραμα 2.1 – Θεικό αμμώνιο 0.1M

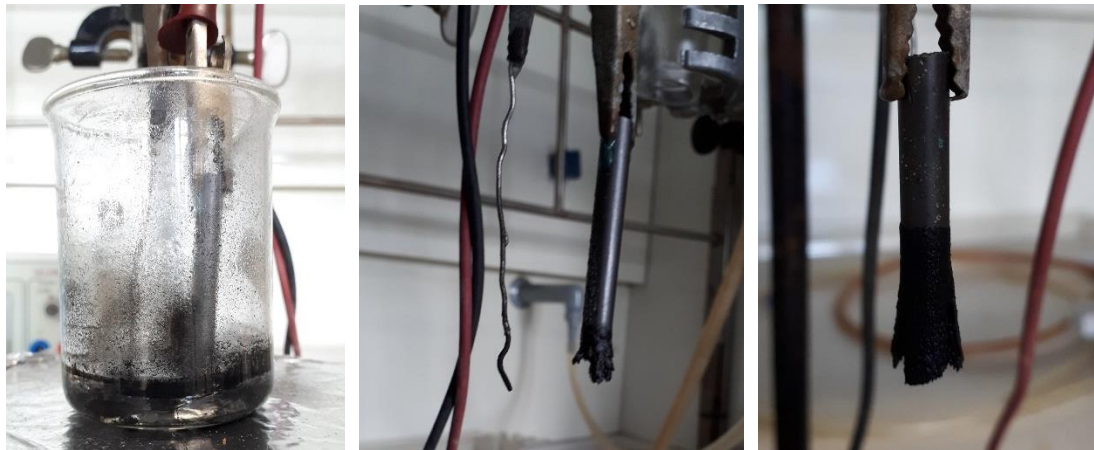
Για διαφορά δυναμικού 3V δε σημειώθηκε καμία αλλαγή, καθώς επίσης και στα 5V παράχθηκε ελάχιστη ποσότητα υλικού. Για διαφορά δυναμικού 10V η αποφλοίωση ήταν έντονη. Επίσης, το υλικό χωρίστηκε στο πάνω και στο κάτω μέρος του διαλύματος.

5.2.3.6 Πείραμα 2.2 – Θεικό αμμώνιο 0.1M, θέρμανση στους 75°C

Παρατηρήθηκαν αντίστοιχα φαινόμενα με το πείραμα 2.1 κατά την επιβολή της ίδιας διαφοράς δυναμικού, δηλαδή 3V, 5V και 10V. Ωστόσο, δεν ήταν δυνατή η συλλογή δύο διαφορετικών δειγμάτων, καθώς η μεγαλύτερη ποσότητα του ηλεκτρολύτη εξατμίστηκε λόγω της θέρμανσης στους 75°C για μεγάλο χρονικό διάστημα, συνολικά 3 ώρες (Εικόνα 16α). Ωστόσο, στο τμήμα του ηλεκτροδίου που παρέμεινε εμβαπτισμένο στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα συνέβη πλήρης αποφλοίωση (Εικόνα 16β). Γι' αυτό, έγινε επανάληψη του πειράματος, αλλά με επιβολή δυναμικού 10V (2.3), χωρίς ενδιάμεσα στάδια, ώστε να εξατμιστεί μικρότερη ποσότητα ηλεκτρολύτη και άρα να παραχθεί μεγαλύτερη ποσότητα υλικού και να μπορέσει να πραγματοποιηθεί δειγματοληψία στο υλικό του πάνω και κάτω τμήματος.

5.2.3.7 Πείραμα 2.3 – Θεικό αμμώνιο 0.1M, θέρμανση στους 75°C

Στην περίπτωση αυτή, αν και το υλικό χωρίστηκε σε δύο τμήματα, η συνολική ποσότητα που παράχθηκε ήταν σημαντικά μικρότερη από αυτή του πειράματος 2.2 και δεν παρατηρήθηκε ολική αποφλοίωση του ηλεκτροδίου (Εικόνα 16γ). Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προ-κατεργασία σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού ήταν καθοριστική για τον διαχωρισμό στα 10V. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνει το μηχανισμό του διαχωρισμού των στρωμάτων του γραφίτη με την ηλεκτροχημική μέθοδο, σύμφωνα με τον οποίο στο πρώτο στάδιο γίνεται διάχυση των ιόντων του ηλεκτρολύτη ανάμεσα στα στρώματα με εφαρμογή χαμηλού δυναμικού και στο δεύτερο στάδιο συμβαίνει η αποφλοίωση με αύξηση της τιμής του δυναμικού πάνω από το δυναμικό οξειδωσης [5, 6].



(α)

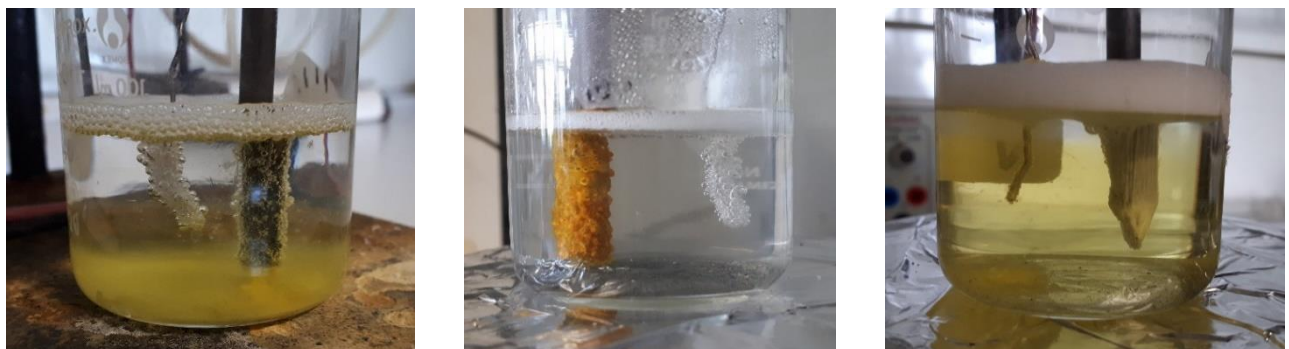
(β)

(γ)

Εικόνα 16: Ηλεκτροχημική διεργασία: (α) στιγμιότυπο από Πείραμα 2.2, (β) ηλεκτρόδιο πειράματος 2.2, (γ) ηλεκτρόδιο πειράματος 2.3

5.2.3.8 Πειράματα 3 - CTAB

Για τον ηλεκτρολύτη CTAB δεν επιτεύχθηκε διαχωρισμός των στρωμάτων του γραφίτη, ούτε με ανοδική ούτε με καθοδική μέθοδο και δεν συλλέχθηκε κανένα δείγμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 17. Σχηματίστηκε ένα διάλυμα με κολλώδη υφή σαν gel κιτρινωπού χρώματος, επομένως η διεργασία μάλλον οδήγησε στο σχηματισμό πολυμερικού φιλμ.



Εικόνα 17: Πειράματα με τον ηλεκτρολύτη CTAB

5.2.3.9 Πείραμα 4.1 – Καυστικό νάτριο 3M και υπεροξείδιο του υδρογόνου 130mM

Με την εφαρμογή 1V και 3V παρατηρήθηκε αφρισμός του διαλύματος (Εικόνα 18α). Ο διαχωρισμός των στρωμάτων ξεκίνησε στα 5V, ενώ στα 10V το διάλυμα απέκτησε μαύρη χρώση. Παρ' όλ' αυτά παράχθηκε μικρή ποσότητα υλικού.

5.2.3.10 Πείραμα 4.2 – Καυστικό νάτριο 3M και υπεροξείδιο του υδρογόνου 130mM

Όπως και στο πείραμα 4.3, η ποσότητα που παράχθηκε ήταν μικρή και συγκεντρώθηκε σε δύο σημεία κάτω από τα δύο ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 18β.

5.2.3.11 Πείραμα 4.3 – Καυστικό νάτριο 3M, υπεροξείδιο του υδρογόνου 130mM και χλωριούχο νάτριο ως πρόσθετο

Στο διάλυμα παρατηρήθηκε έντονος αφρισμός με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού 5V, αλλά δε συνέβη αποφλοίωση του ηλεκτροδίου. Με αύξηση του δυναμικού στα 7.5V, ο αφρισμός διατηρήθηκε και ο ηλεκτρολύτης απέκτησε μαύρο χρώμα (Εικόνα 18γ). Για περαιτέρω αύξηση της τιμής του δυναμικού στα 10V συνέβη βραχυκύκλωμα, πιθανόν λόγω του πολύ έντονου αφρισμού, που είχε ως αποτέλεσμα να καλυφθούν ολόκληρα τα ηλεκτρόδια.

5.2.3.12 Πείραμα 4.4 – Καυστικό νάτριο 3M και υπεροξείδιο του υδρογόνου 130mM, θέρμανση στους 75°C

Ο ηλεκτρολύτης απέκτησε μαύρη χρώση ήδη από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, ενώ στα 10V και πάλι συνέβη βραχυκύκλωμα.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 18: Ηλεκτροχημική διεργασία: στιγμιότυπο από (α) Πείραμα 4.1, (β) Πείραμα 4.2, (γ) Πείραμα 4.3

5.2.3.13 Πείραμα 5.1 – Υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού 1:1 v/v

Ο διαχωρισμός των στρωμάτων του γραφίτικού ηλεκτροδίου ήταν έντονος ήδη από τα πρώτα 10min της αντίδρασης (Εικόνα 19α), ενώ μετά από 45min είχε αποφλοιωθεί όλο το τμήμα του ηλεκτροδίου που ήταν εμβαπτισμένο στο διάλυμα.

5.2.3.14 Πείραμα 5.2 – Υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού 1:1 v/v

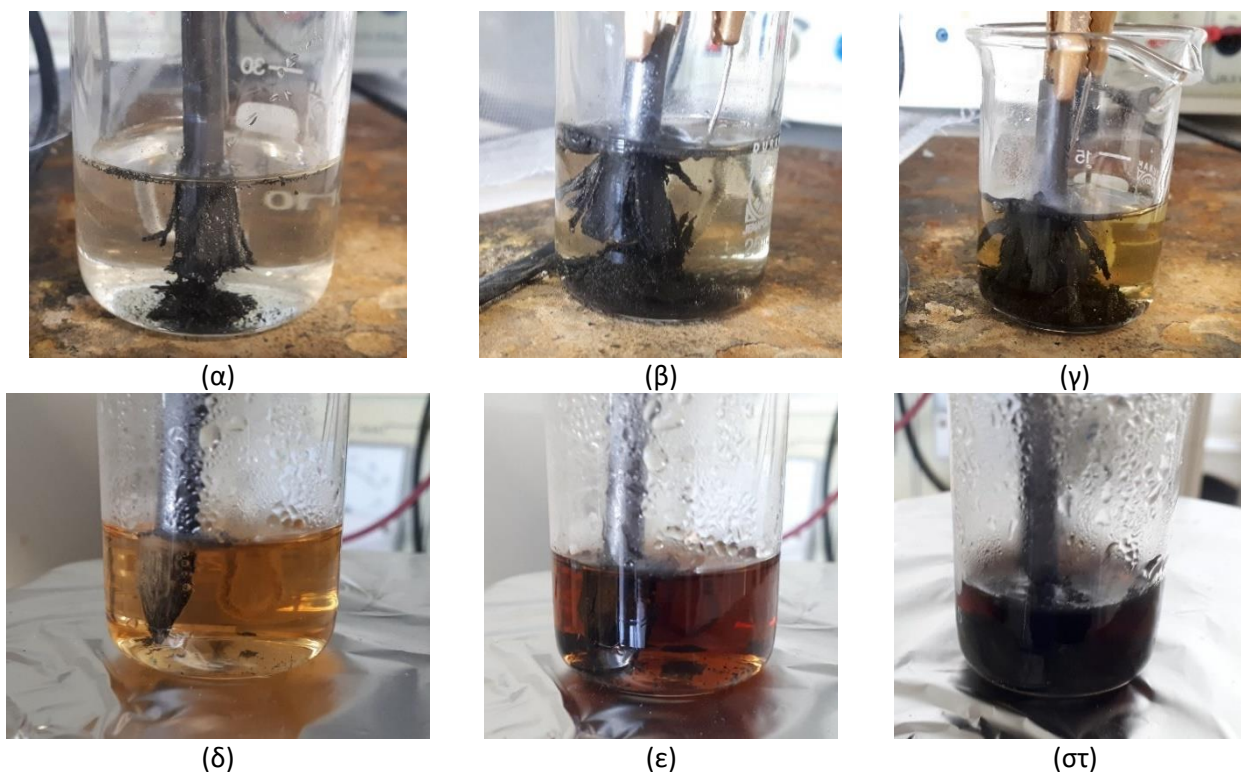
Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού 3V δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στο διάλυμα. Αυξάνοντας την τιμή του στα 5V, η αποφλοίωση συνέβη με πιο αργό ρυθμό συγκριτικά με το προηγούμενο πείραμα 5.1 (Εικόνα 19β). Κάτι τέτοιο ίσως να οφείλεται στην αποδόμηση του ιοντικού υγρού στο νερό. Ωστόσο, στο τέλος της διεργασίας είχε αποφλοιωθεί όλη η ποσότητα του γραφίτη που ήταν εμβαπτισμένος στον ηλεκτρολύτη.

5.2.3.15 Πειράματα 5.3, 5.4, 5.6 – Υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού 1:1 w/w

Στα πειράματα αυτά παρατηρήθηκαν παρόμοια φαινόμενα με εκείνα των 5.1 και 5.2, αντίστοιχα. Έτσι, στο 5.3 ο διαχωρισμός των στρωμάτων του γραφίτη ήταν έντονος από την αρχή, ενώ μετά από 45min είχε αποφλοιωθεί όλο το ηλεκτρόδιο του γραφίτη. Για το 5.4, αρχικά δεν παρατηρήθηκε κανένα φαινόμενο για διαφορά δυναμικού 3V, ενώ στα 5V η αποφλοίωση συνέβη με πιο αργό ρυθμό. Και στις δύο περιπτώσεις ο ηλεκτρολύτης απέκτησε ένα κίτρινο χρώμα (Εικόνα 19γ), το οποίο σταδιακά έγινε πιο σκούρο με την πάροδο του χρόνου.

5.2.3.16 Πείραμα 5.5 – Υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού 1:1 w/w

Για διαφορά δυναμικού 3V δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή. Με αύξηση του δυναμικού στα 5V ο ηλεκτρολύτης αποκτά ένα πορτοκαλοκίτρινο χρώμα, το οποίο σταδιακά μετατρέπεται σε κόκκινο και τελικά σε μαύρο, όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 19δ-στ. Στο τέλος της διεργασίας είχε αποφλοιωθεί όλο το τμήμα του ηλεκτροδίου του γραφίτη που ήταν εμβαπτισμένο στο διάλυμα.



Εικόνα 19: Στιγμιότυπα διάταξης πειράματος (α) 5.1 στα πρώτα 10min, (β) 5.2 μετά από 20min, (γ) 5.3, (δ) 5.5 μετά από 10min, (ε) 5.5 μετά από 20 min και (στ) 5.5 μετά από 30min

Μετά την ολοκλήρωση της πρώτης σειράς πειραμάτων, με κριτήριο τα αποτελέσματα της μορφολογίας των υλικών από την ηλεκτρονική μικροσκοπία, του λόγου άνθρακα προς οξυγόνο από την στοιχειακή ανάλυση και του λόγου I_D/I_G από τη φασματοσκοπία Raman σε σχέση με την κρυσταλλική δομή και τον υβριδισμό, επιλέχθηκαν συγκεκριμένα πειράματα προς βελτιστοποίηση. Αυτά περιλαμβάνουν τις ηλεκτροχημικές διεργασίες που οδήγησαν σε μεγαλύτερη οξείδωση των δομών, διατηρώντας τον sp^2 υβριδισμό, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνεται από τη μικροσκοπία και οπτικά η αποτελεσματικότητα της διεργασίας που προηγήθηκε. Επιλέχθηκαν οι διεργασίες αυτές, καθώς, δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε η διεργασία της ανοδικής οξείδωσης, η αυξημένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο ήταν αναμενόμενο και επιθυμητό αποτέλεσμα, το οποίο μάλιστα επιβεβαιώνει την αποτελεσματική παρεμβολή των ιόντων ανάμεσα στα γραφίτικά στρώματα του ηλεκτροδίου. Πραγματοποιήθηκαν μικρές τροποποιήσεις ή προστέθηκαν επιπλέον βήματα στη συνολική διαδικασία, προκειμένου να εξεταστεί αν αυτά θα οδηγήσουν σε βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων.

5.2.3.17 Κατεργασία 1 – Μεταφορά της μεθόδου Hummers στην ηλεκτροχημική διεργασία

Αυτή η κατεργασία εφαρμόστηκε για τα πειράματα 1.1 και 1.3 και χρησιμοποιήθηκε μία μέθοδος όπου περιλήφθησαν πειραματικά στάδια της μεθόδου Hummers. Αρχικά, έγινε παραγωγή του υλικού από την αρχή σε ακριβώς ίδιες συνθήκες με τα παραπάνω πειράματα. Αφού το διάλυμα επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν σε αυτό 0.1g και 0.01g, αντίστοιχα, υπερμαγγανικού καλίου KMnO_4 και ακολούθησε ανάδευση για 1h. Έγινε φυγοκέντρηση για απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια προστέθηκαν 40mL διαλύματος στο υλικό, το οποίο αποτελείται από 5% H_2SO_4 και 2.5mL H_2O_2 . Σε αυτό το στάδιο παρατηρήθηκε απότομη διόγκωση. Ακολούθησε εμβάπτιση σε λουτρό υπερήχων για 45min, φυγοκέντρηση και ξήρανση. Τα δείγματα που προέκυψαν είναι τα E1A1M και E1A0.1M με βάση τα πειράματα 1.1 και 1.3.

5.2.3.18 Κατεργασία 2 – Διασπορά σε διμεθυλοφορμαμίδιο για μείωση του αριθμού των στιβάδων

Στην περίπτωση αυτή δεν έγινε παραγωγή του υλικού από την αρχή, αλλά προστέθηκε ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας στο τέλος της διαδικασίας. Με τα υλικά που προέκυψαν από τα πειράματα 2.2 και 5.3, σχηματίστηκε διασπορά σε DMF πυκνότητας 1mg/mL. Ακολούθησε εμβάπτιση σε λουτρό υπερήχων για 5min, φυγοκέντρηση και ξήρανση. Τα δείγματα που προέκυψαν είναι τα E2B και E2IL, αντίστοιχα.

5.2.3.19 Κατεργασία 3 – Εξουδετέρωση

Κατά την κατεργασία 3 έγινε σύνθεση του υλικού του πειράματος 1.2 από την αρχή, με προσθήκη ορισμένων επιπλέον σταδίων. Μετά την ηλεκτροχημική σύνθεση έγινε απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη με φυγοκέντρηση. Στο υλικό προστέθηκε σταδιακά και υπό ανάδευση διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου NaHCO_3 1M, οπότε παρατηρήθηκε απότομη διόγκωση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 20. Στη συνέχεια έγινε φυγοκέντρηση και ξήρανση. Προέκυψε το δείγμα E3AB.



Εικόνα 20: Διόγκωση του διαλύματος στην κατεργασία 3

6 Αποτελέσματα-Σχολιασμός

Στον Πίνακα 26 παρουσιάζονται οι τιμές των λόγων C/O , I_D/I_G και I_{2D}/I_G των δειγμάτων, με βάση τους οποίους έγινε η πρώτη αξιολόγηση των υλικών που παράχθηκαν, σε συνδυασμό και με τις εικόνες SEM.

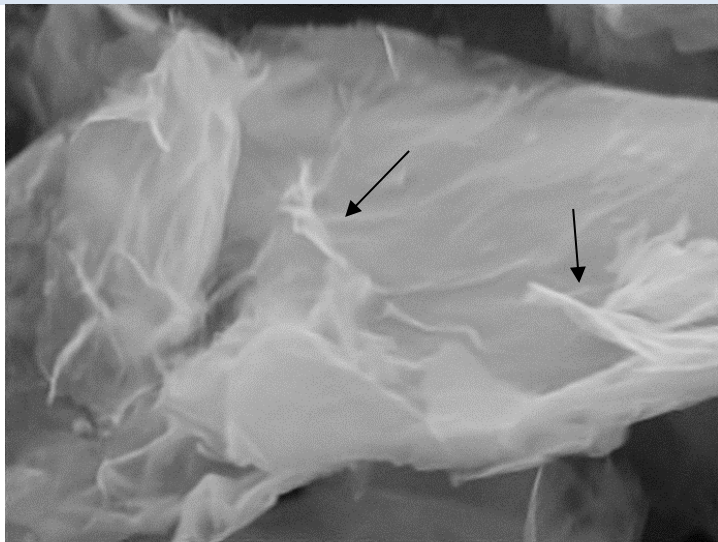
6.1 SEM – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η μορφολογία των γραφιτικών υλικών μελετήθηκε με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Συγκρίνοντας τις εικόνες των δειγμάτων με εκείνες που λήφθηκαν για τον γραφίτη, μπορεί να διατυπωθεί το συμπέρασμα ότι ο γραφίτης χαρακτηρίζεται από μία πιο ομοιόμορφη δομή και αποτελείται από μεγάλα τμήματα με λεία επιφάνεια. Τα δείγματα, από την άλλη, λόγω της κατεργασίας που έχουν υποστεί, παρουσιάζουν μία ακανόνιστη μορφολογία με περισσότερες ατέλειες και αυξημένη τραχύτητα. Παρακάτω παρουσιάζονται επιλεγμένα δείγματα με χαρακτηριστικές εικόνες μικροσκοπίας. Για κάθε δείγμα έγινε επιλογή δύο εικόνων SEM από διαφορετικά σημεία, σε μεγεθύνσεις 10k και 5k, καθώς και η εικόνα της περιοχής που εξετάστηκε ως προς την στοιχειακή ανάλυση, μαζί με το αντίστοιχο φάσμα EDX.

Πίνακας 15: SEM δείγματος G1MAHB

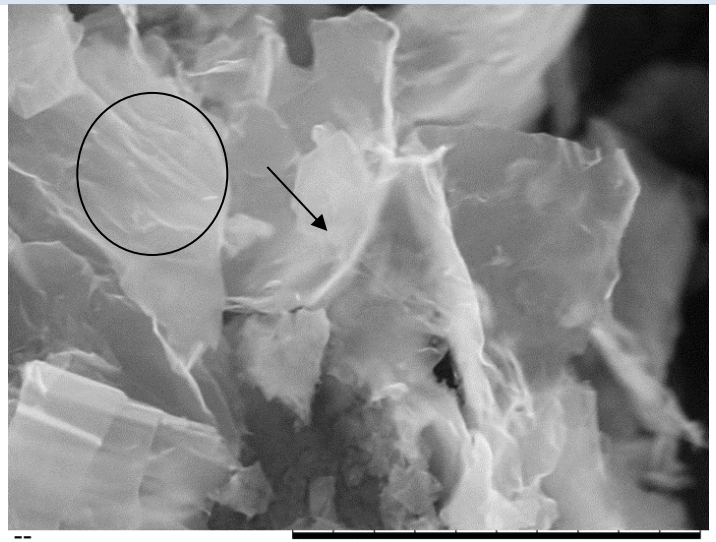
Δείγμα G1MAHB (1M H₂SO₄, θέρμανση στους 75°C)

Εικόνα SEM 1



Test8235 2020/07/15 NMUD7.6 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

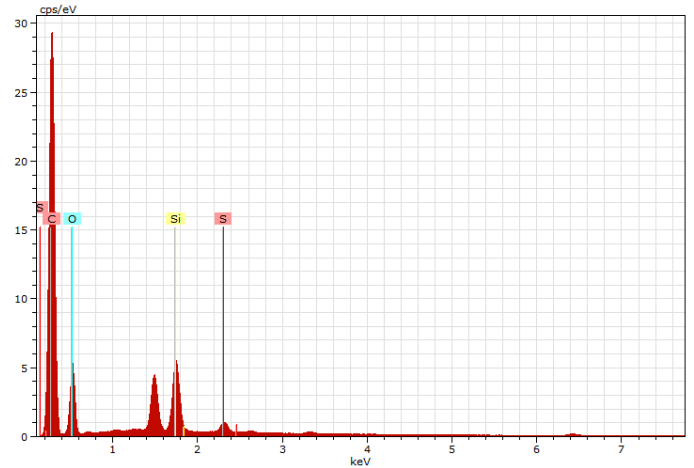
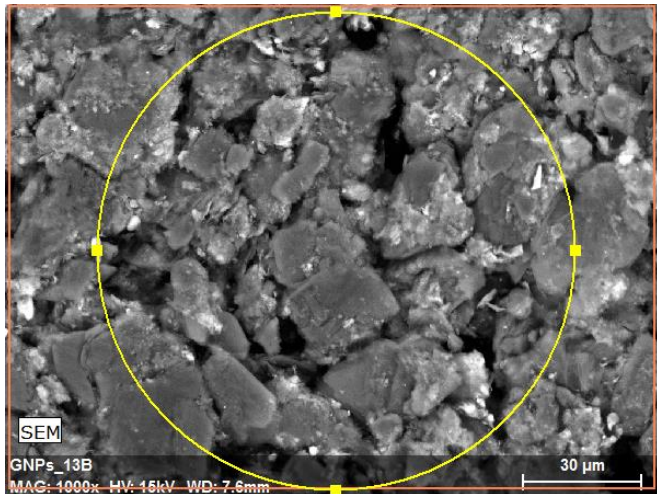
Εικόνα SEM 2



Test8240 2020/07/15 NMUD7.6 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX

Φάσμα EDX



C/O

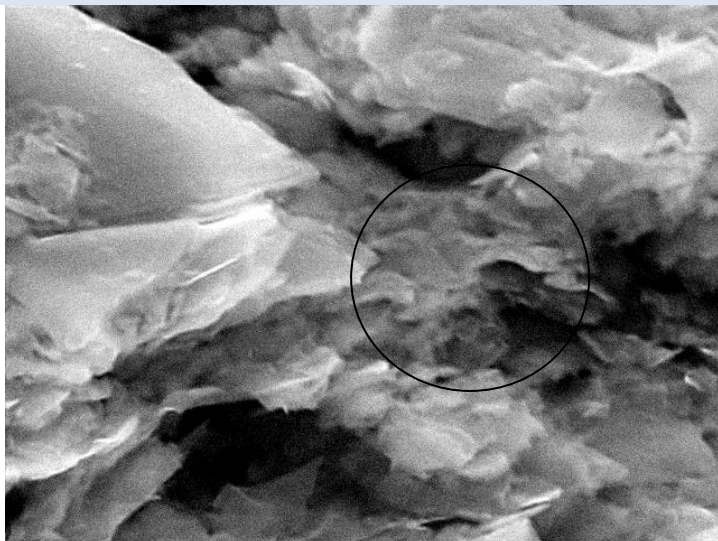
2.7

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες (Πίνακας 15), το υλικό που παράχθηκε έχει δομή νιφάδων (flakes), οι οποίες έχουν συσσωματωθεί μεταξύ τους και η μορφολογία τους είναι curved και wrinkled [19]. Η μορφολογία αυτή οφείλεται σε ατέλειες, όπως όρια κόκκων ή dislocations. Οι δομές γραφενίου έχουν την τάση να διατηρούνται σε θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας. Γι' αυτό, οι λειτουργικές ομάδες του οξυγόνου συγκεντρώνονται στα όρια των φύλλων, συμβάλλοντας στην αποφυγή της επανασύνδεσης των στρωμάτων του γραφιτικού υλικού και του χαρίζουν την παραπάνω μορφολογία [66]. Με βάση την ανάλυση EDX, αποδεικνύεται ότι η οξείδωση του γραφίτη ήταν αποτελεσματική, καθώς σε αυτή την περίπτωση ο λόγος C/O ισούται με 2.7, έναντι 17.4 που αντιστοιχεί στη σύσταση του ηλεκτροδίου του γραφίτη.

Πίνακας 16: SEM δείγματος GAHU

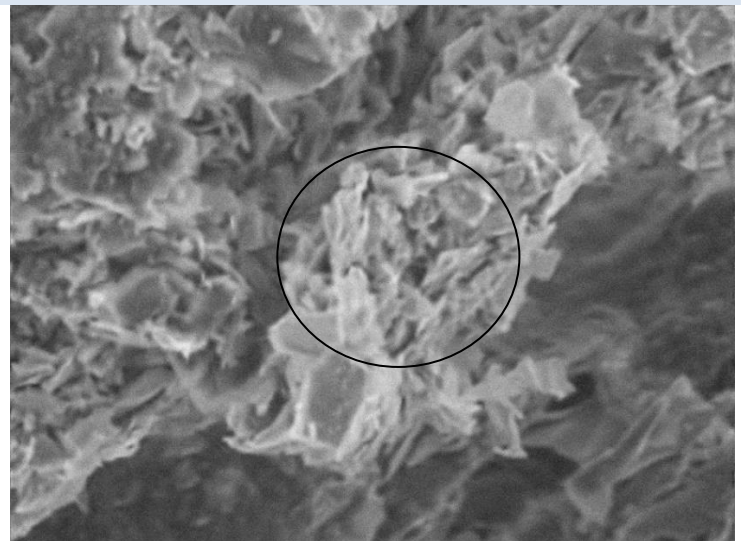
Δείγμα GAHU (πυκνό H₂SO₄, θέρμανση στου 75°C)

Εικόνα SEM 1



Test9662 2020/10/12 NMUD8.1 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

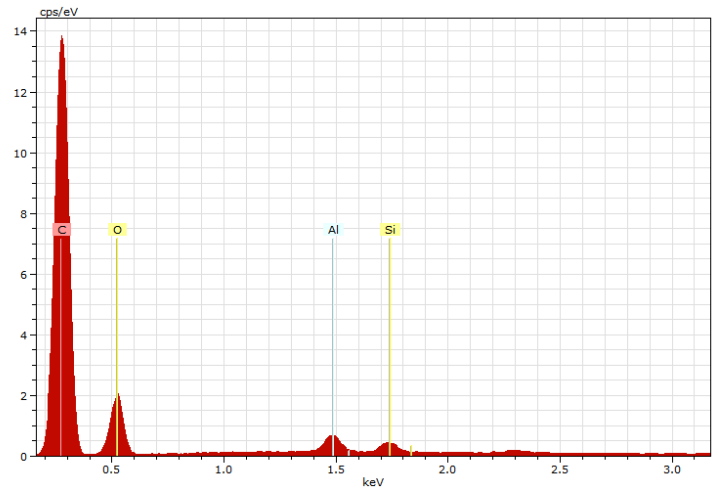
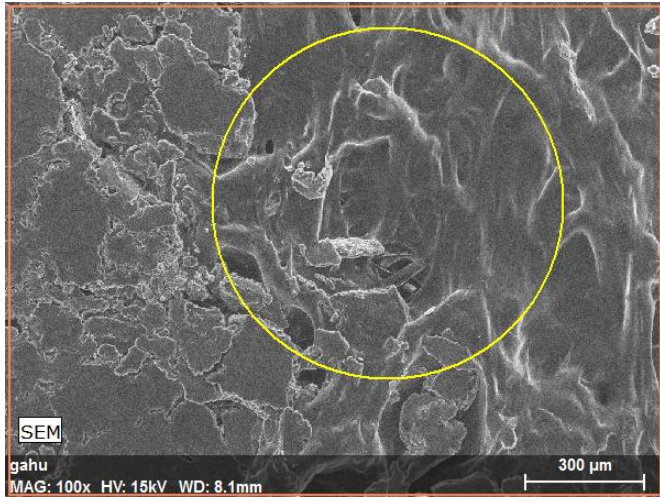
Εικόνα SEM 2



Test9658 2020/10/12 h MUD8.1 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX

Φάσμα EDX



C/O

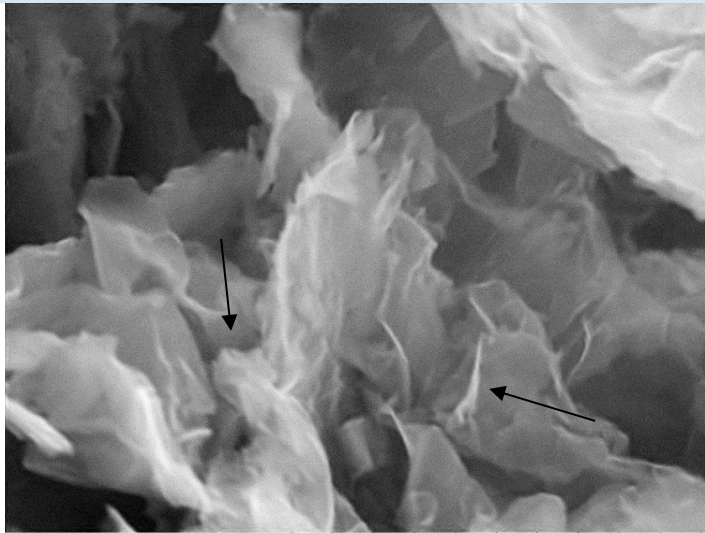
2.9

Σε αυτή την περίπτωση, η μορφολογία είναι wrinkled και crumbled (Πίνακας 16). Το δείγμα αποτελείται από τυχαία συσσωματωμένα φύλλα που σχηματίζουν μία δομή με πολλές ατέλειες [29]. Η μορφολογία αυτή οφείλεται στη συγκέντρωση λειτουργικών ομάδων του ηλεκτρολύτη που είναι συνδεδεμένες με άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό στις άκρες των γραφιτικών φύλλων [19]. Το υλικό παρουσιάζει δομή με εκτεταμένη διάδοση ατελειών, σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα. Κάτι τέτοιο μπορεί να αποδοθεί στη χρήση πυκνού θεικού οξέος ως ηλεκτρολύτη, σε σχέση με τη συγκέντρωση 1M που χρησιμοποιήθηκε προηγουμένως, κάτι που προκάλεσε έντονη οξείδωση, καθώς και στην εφαρμογή θέρμανσης για ενίσχυση της ενσωμάτωσης των ιόντων στο πλέγμα.

Πίνακας 17: SEM δείγματος G0.1MBU

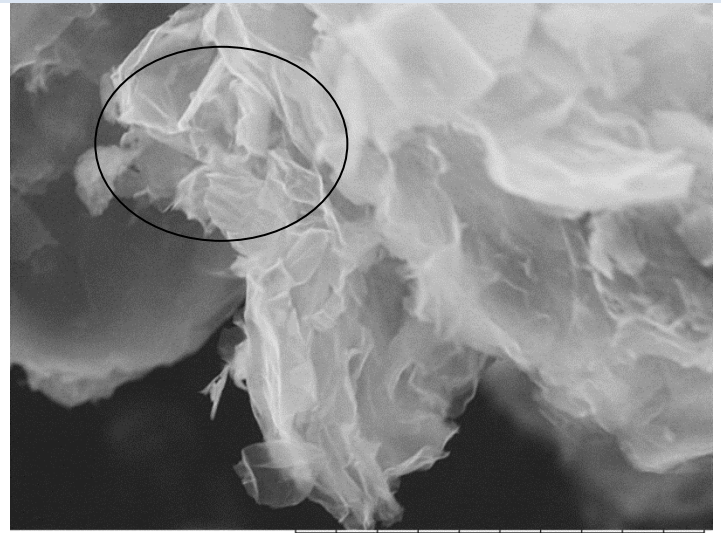
Δείγμα G0.1MBU

Εικόνα SEM 1



Test8123 2020/07/14 NMUD7.6 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

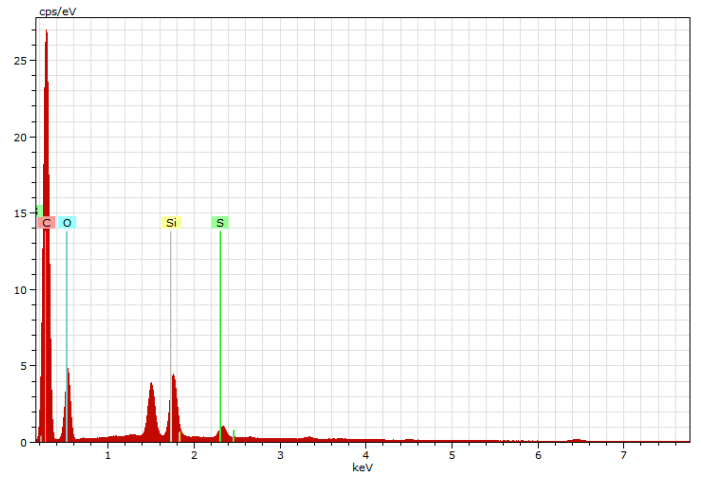
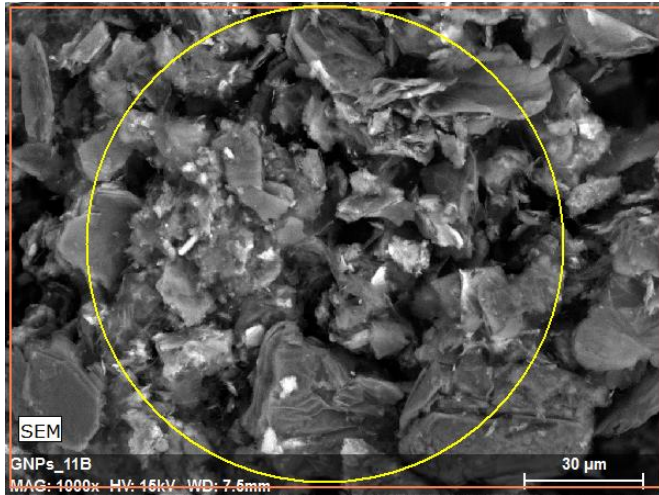
Εικόνα SEM 2



Test8128 2020/07/14 NMUD7.6 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX

Φάσμα EDX



C/O

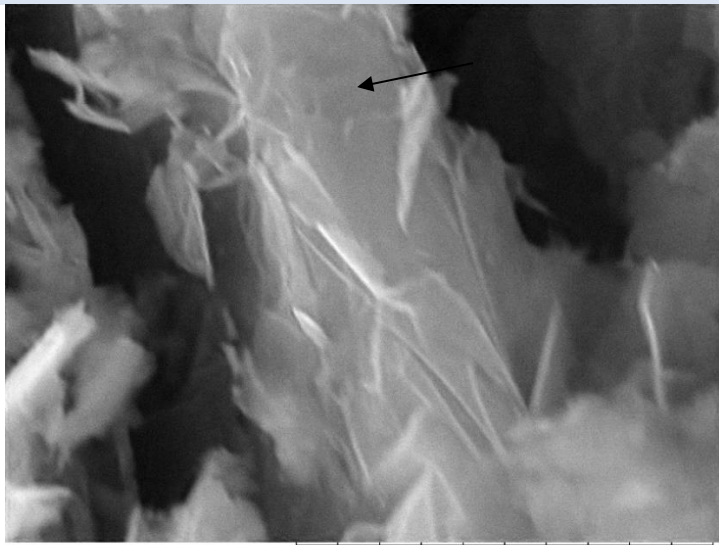
2.8

Το δείγμα χαρακτηρίζεται από wrinkled και folded μικροδομή (Πίνακας 17) [31, 78]. Φαίνεται να αποτελείται από συσσωματώματα ομαδοποιημένων φύλλων με σχετική διαφάνεια, το οποίο υποδηλώνει ότι τα γραφίτικά στρώματα που ενώθηκαν μεταξύ τους παρουσιάζουν επίπεδη επιφάνεια [19].

Πίνακας 18: SEM δείγματος GIL3

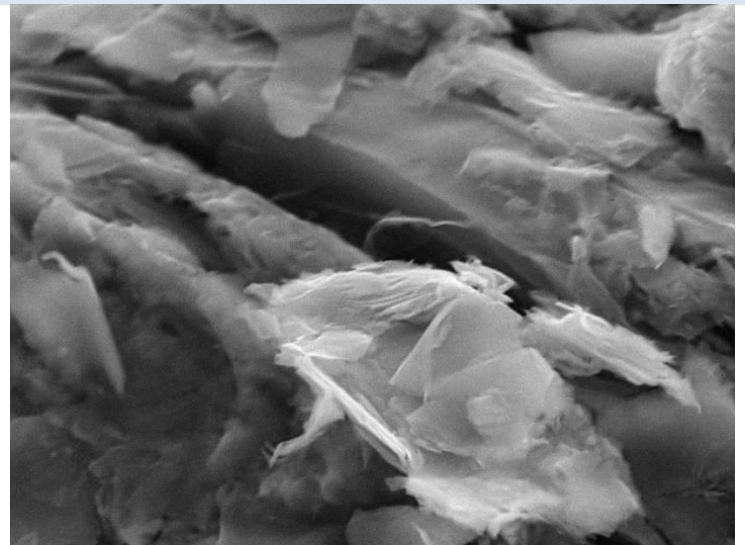
Δείγμα GIL3 (ιοντικό υγρό)

Εικόνα SEM 1



Test9603
Hitachi TM3030Plus

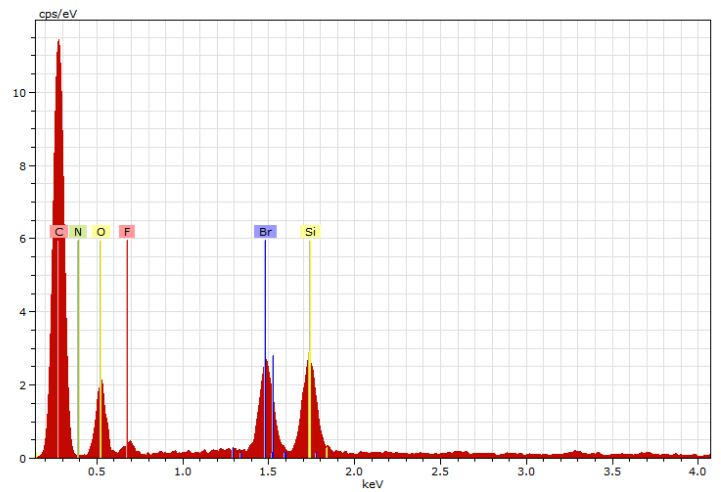
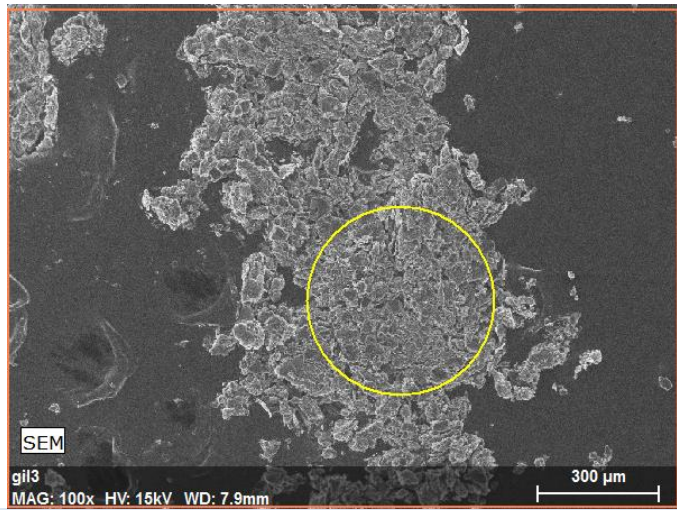
Εικόνα SEM 2



Test9608
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX

Φάσμα EDX



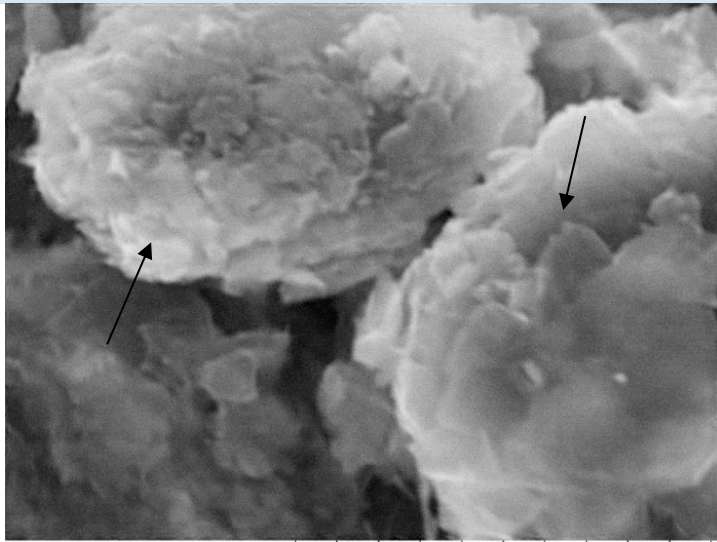
C/O

3.7

Πίνακας 19: SEM δείγματος GIL6

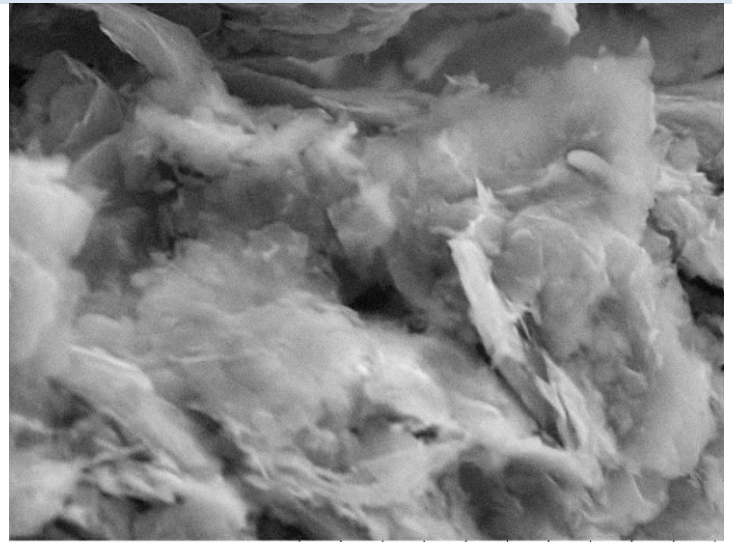
Δείγμα GIL6 (ιοντικό υγρό, sonication)

Εικόνα SEM 1



Test9634 2020/10/09 NMUD8.0 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

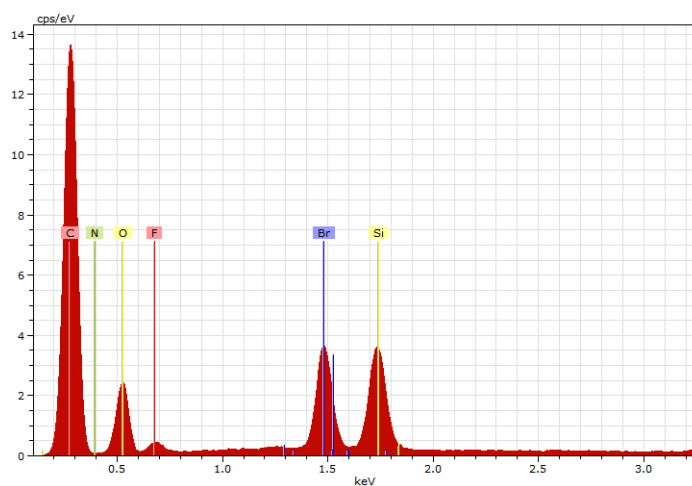
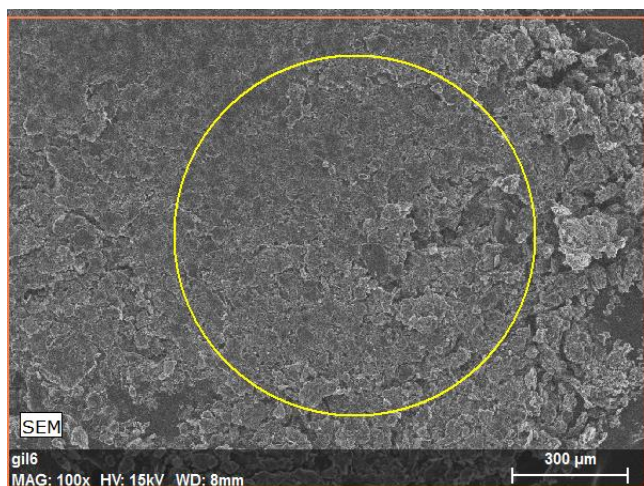
Εικόνα SEM 2



Test9630 2020/10/09 NMUD7.9 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX

Φάσμα EDX



C/O

3.8

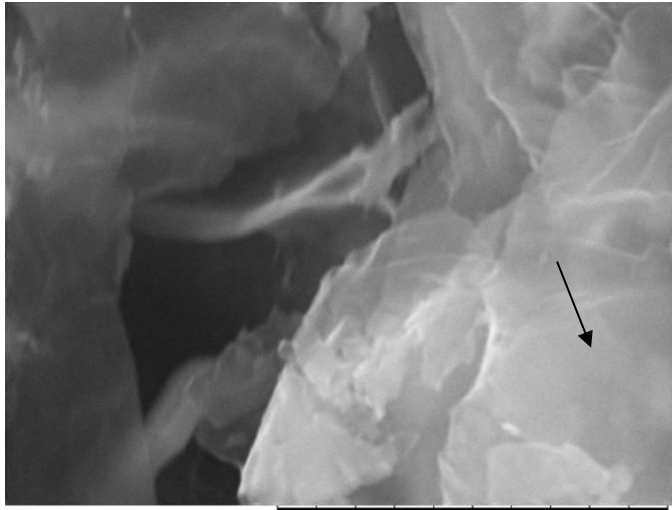
Τα δείγματα GIL3 και GIL6 έχουν παραχθεί κάτω από ίδιες συνθήκες, με τη διαφορά ότι στο δεύτερο έγινε sonication πριν την παραλαβή με φυγοκέντρηση. Η δομή τους εμφανίζεται τελείως διαφορετική (Πίνακας 18, Πίνακας 19). Με βάση τις παραπάνω εικόνες SEM, το δείγμα GIL3 αποτελείται από μεγάλα φύλλα γραφιτικού υλικού με σχετικά λεία επιφάνεια, τα οποία έχουν συσσωματωθεί μεταξύ τους. Αντίθετα, το GIL6 φαίνεται να αποτελείται από μικρότερα συσσωματώματα με δομή crumbled και wrinkled [67]. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της σπηλαιώσης [19]. Κατά την επεξεργασία με τους υπερήχους παράγονται μικροφουσαλίδες που συγκρούονται με τα στρώματα του υλικού και προκαλούν την περαιτέρω διάσπασή τους και τη δημιουργία νέων ατελειών. Επίσης, στο δείγμα GIL6 παρατηρείται αυξημένο πάχος στις άκρες των συσσωματωμάτων, παρά στη μέση, το οποίο οφείλεται στη συγκέντρωση οξυγονούχων ομάδων [38]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα EDX, ο βαθμός οξείδωσης των δύο υλικών είναι παρόμοιος. Η παρουσία του βρωμίου Br⁻ οφείλεται στην προσκόλληση ομάδων του ηλεκτρολύτη στο γραφιτικό πλέγμα.

Πίνακας 20: SEM δείγματος E1A1M

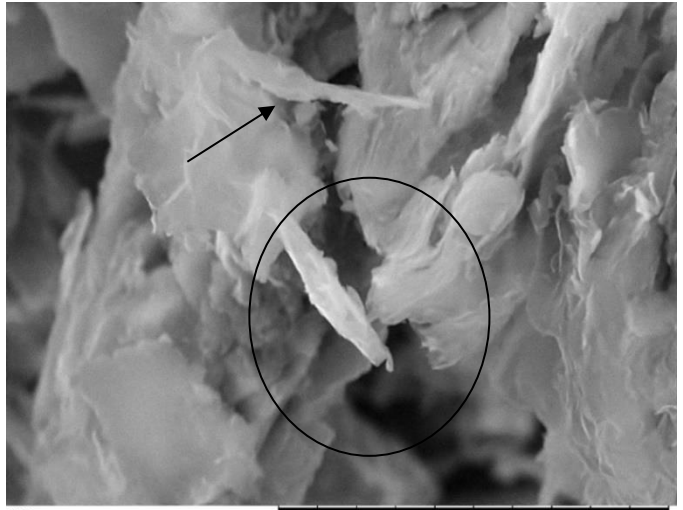
Δείγμα E1A1M

Εικόνα SEM 1

Εικόνα SEM 2



Test9238
2020/11/05 NMUD7.8 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus



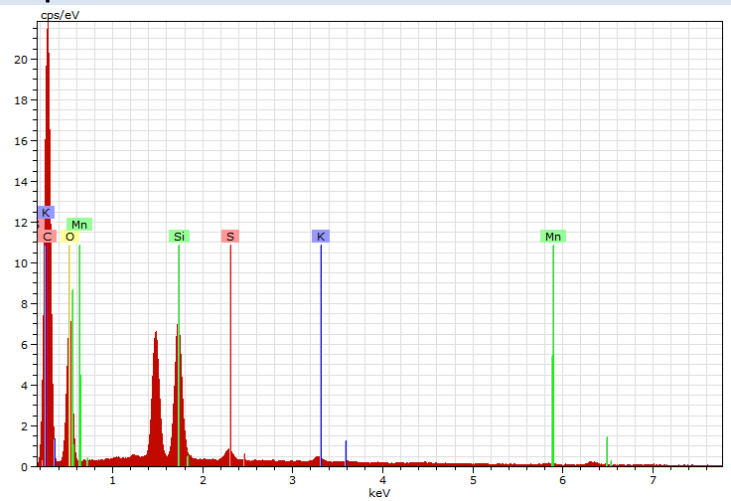
Test9243
2020/11/05 NMUD7.7 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

Φάσμα EDX



1.7

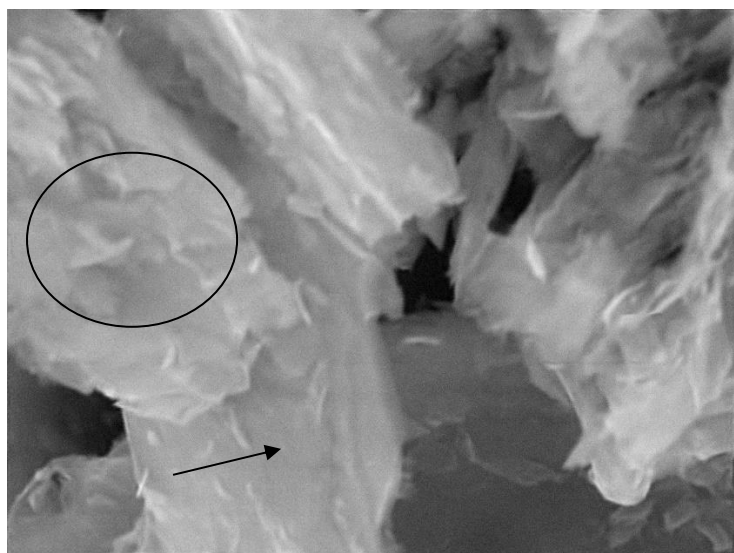
Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες (Πίνακας 20), η μορφολογία του δείγματος δε διαφέρει πολύ από εκείνη του G1MAHB. Αποτελείται από μεγάλο μέγεθος φύλλα σχετικά λείας επιφάνειας και curved νιφάδες [19]. Σε αυτή την περίπτωση, ο λόγος C/O είναι πολύ χαμηλότερος συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, καθώς χρησιμοποιήθηκαν πιο έντονα οξειδωτικά μέσα.

Πίνακας 21: SEM δείγματος E2I1

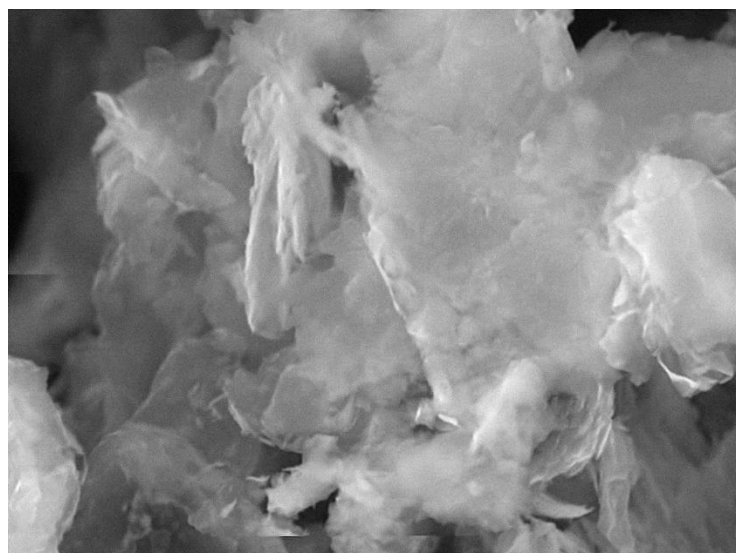
Δείγμα E2I1

Εικόνα SEM 1

Εικόνα SEM 2

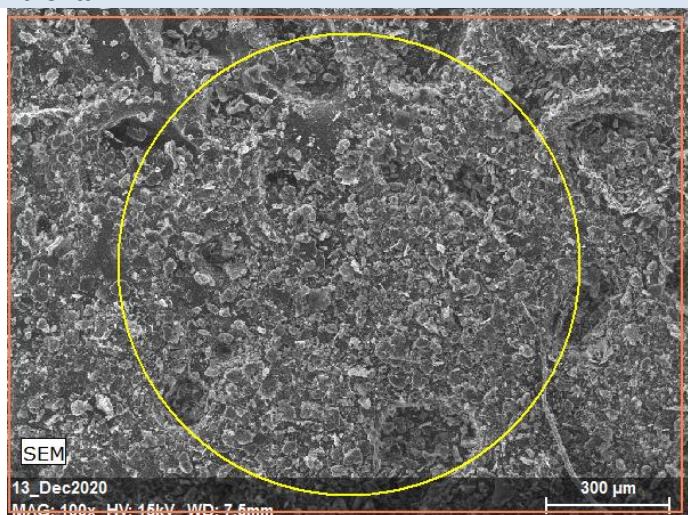


Test9225 2020/11/05 NMUD7.7 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus



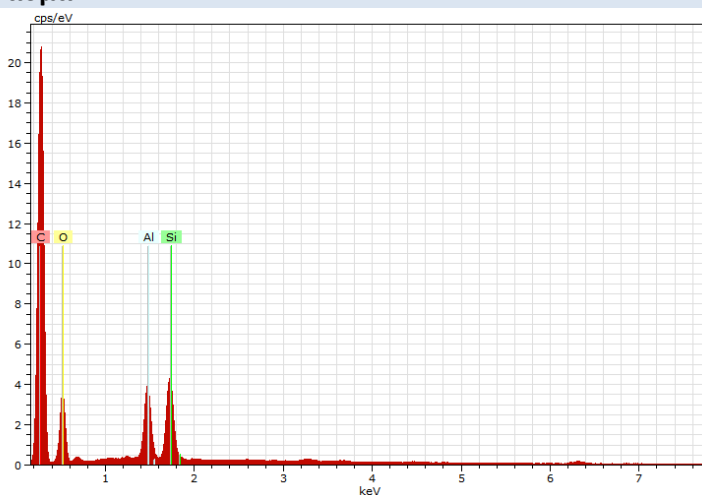
Test9222 2020/11/05 NMUD7.7 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

Φάσμα EDX



2.9

Συγκρίνοντας τη μορφολογία του δείγματος E21L (Πίνακας 21) με αυτή του GIL3, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η διασπορά σε DMF και η τοποθέτηση στο λουτρό υπερήχων είχαν ως συνέπεια το δείγμα να χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ομοιομορφία. Και σε αυτή την περίπτωση αποτελείται από συσσωματώματα με λεία επιφάνεια, αλλά με μικρότερες διακυμάνσεις στο μέγεθος των φύλλων. Ακόμα, ο λόγος C/O μειώθηκε, καθώς και οι επιφανειακές ατέλειες (wrinkles), που σημαίνει ότι το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων στο δείγμα αυξήθηκε [67, 74].

6.2 Φασματοσκοπία Raman

Από τα διαγράμματα Raman θα εξεταστούν αρκετοί παράγοντες για την αξιολόγηση της ποιότητας των δειγμάτων που παράχθηκαν. Εκτός από τους λόγους I_D/I_G και I_{2D}/I_G , θα γίνει σύγκριση των εμβαδών, της θέσης και του πλάτους των κορυφών D και G. Σύμφωνα με

τη βιβλιογραφία, ο λόγος I_D/I_G σχετίζεται με τις δομικές ατέλειες και υποδεικνύει την ποιότητα του υλικού, με υψηλή τιμή του λόγου να αντιστοιχεί σε μικρού μεγέθους κρυστάλλους ή ατέλειες. Ο λόγος I_{2D}/I_G σχετίζεται με το πλήθος και το πάχος των στρωμάτων. Όσο μειώνονται τα στρώματα του υλικού η τιμή του λόγου αυξάνεται. Το εμβαδόν των κορυφών σχετίζεται με τη διάδοση των ατελειών. Πιο πλατιές κορυφές σημαίνει εκτενέστερη διάδοση ατελειών [25-27]. Η θέση των κορυφών συνδέεται με τον αριθμό των στρωμάτων του υλικού [74].

Με βάση τους λόγους I_D/I_G του Πίνακα 26, παρατηρείται ότι οι τιμές όλων, με εξαίρεση το δείγμα G1MAHU, είναι μικρότερες από 1. Αυτό σημαίνει ότι τα υλικά χαρακτηρίζονται από περιορισμένη διάδοση ατελειών και υψηλή κρυσταλλικότητα [27, 66]. Ως προς τους λόγους I_{2D}/I_G , και σε αυτή την περίπτωση η τιμή για όλα τα δείγματα είναι μικρότερη από 1, επομένως τα υλικά αποτελούνται από μικρό αριθμό στρωμάτων. Συγκεκριμένα, με βάση τις τιμές του Πίνακα 26, προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα δείγματα αποτελούνται από λιγότερα από 10 στρώματα [19, 27]. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα που παράχθηκαν με τον ηλεκτρολύτη NaOH + H₂O₂ και το GAH1.5VB, των οποίων οι τιμές και για τους δύο λόγους είναι πολύ χαμηλές. Άρα, σε αυτές τις περιπτώσεις δεν επιτεύχθηκε αποτελεσματική αποφλοιώση των στρωμάτων και το υλικό μετά την κατεργασία μάλλον εξακολουθεί να είναι γραφίτης [20]. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται και από τη σύγκριση των εμβαδών των κορυφών D και G, καθώς για τα συγκεκριμένα δείγματα οι τιμές τους είναι σημαντικά χαμηλότερες (μία τάξη μεγέθους) σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Η θέση των κορυφών G και 2D μπορεί να θεωρηθεί ως άλλη μία ένδειξη για το πλήθος των στρωμάτων του υλικού. Μετακίνηση της κορυφής G σε μεγαλύτερες τιμές συχνοτήτων υποδηλώνει μικρό αριθμό στρωμάτων και χημική τροποποίηση (functionalization) [49], ενώ μετακίνηση της κορυφής 2D σε χαμηλότερες τιμές συχνοτήτων υποδεικνύει μικρό αριθμό στρωμάτων [74]. Έτσι, συνδυάζοντας την τιμή του λόγου I_{2D}/I_G και τη συχνότητα εμφάνισης της κορυφής 2D, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 22, μπορεί να διατυπωθεί ότι τα δείγματα G0.1MBH, E1A1M, E1A0.1M, E2B και E3AB πιθανόν να αποτελούνται από συσσωματώματα με λιγότερα από 5 στρώματα [28, 79].

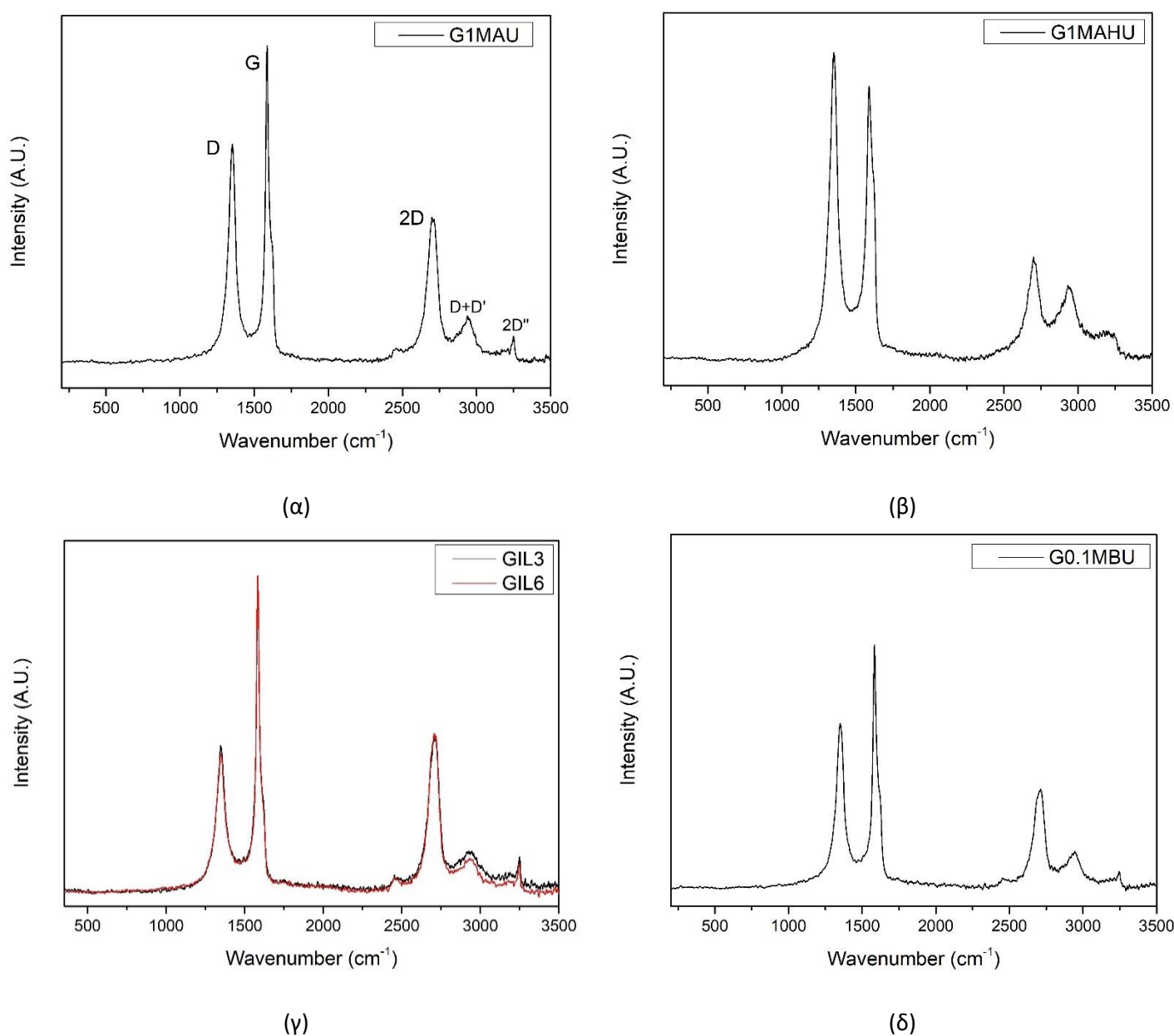
Πίνακας 22: Θέση των κορυφών D, G και 2D των δειγμάτων

ID	D κορυφή (1350 cm ⁻¹)	G κορυφή (1580cm ⁻¹)	2D κορυφή (2700cm ⁻¹)
G1MAHU	1349.65	1593.59	2699.11
G1MAU	1350.35	1588.28	2703.76
G0.1MAH	1350.90	1587.49	2704.06
GAH1.5VB	1351.39	1583.38	2709.35
G0.1MBH	1351.29	1587.65	2689.68
G0.1MBU	1350.28	1586.59	2702.49
GD1	1350.85	1581.36	2709.84
GD2	1352.90	1584.05	2692.76
GD3	1350.18	1581.24	2709.21
GD4	1351.81	1581.52	2709.55
GIL3	1348.67	1584.30	2704.36
GIL6	1347.67	1584.06	2703.65
E1A1M	1347.05	1591.34	2694.78
E1A0.1M	1345.63	1589.57	2696.73

E2B	1349.07	1591.23	2696.55
E2IL	1346.97	1580.45	2703.92
E3AB	1348.28	1581.60	2693.01

Ως προς τη θέρμανση, δεν προκύπτει κάποιο συμπέρασμα για το αν ενισχύει την αποτελεσματική αποφλοιώση, καθώς για ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και δυναμικό, δεν παρατηρείται ομοιόμορφη μεταβολή στις τιμές των λόγων. Ακόμα, η χρήση υπερήχων δεν προκάλεσε καμία αλλαγή ως προς τον αριθμό των στρωμάτων ή τη διάδοση των ατελειών, καθώς για τα δείγματα GIL3 και GIL6 όλες οι αντίστοιχες τιμές είναι παρόμοιες.

Παρακάτω στην Εικόνα 21 παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά διαγράμματα Raman των δειγμάτων.



Εικόνα 21: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) G1MAU, (β) G1MAHU, (γ) GIL3 και GIL6, (δ) G0.1MBU

Σχετικά με την επιπλέον κατεργασία των δειγμάτων, για την πρώτη περίπτωση δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στους λόγους I_D/I_G και I_{2D}/I_G . Αντίθετα, η επιφάνεια των κορυφών ήταν αρκετά μεγαλύτερη για το δείγμα που επεξεργάστηκε με κάποια από τα στάδια της μεθόδου Hummers, άρα η διάδοση των ατελειών ήταν εκτενέστερη. Για την κατεργασία 2 δε μπορεί να διατυπωθεί κάποιο συμπέρασμα σχετικά με το αν συνέβαλλε σε επιπλέον διαχωρισμό των στρωμάτων. Συγκεκριμένα, για το δείγμα G0.1MBH παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών των λόγων I_D/I_G και I_{2D}/I_G , καθώς και των εμβαδών των κορυφών D και G, το οποίο υποδηλώνει ότι ο διαχωρισμός ήταν πιο αποτελεσματικός. Αντίθετα, για το GIL3 παρατηρήθηκε μείωση των τιμών, άρα η κατεργασία δε συνέβαλλε στη βελτιστοποίηση του υλικού. Ως προς την κατεργασία 3, συγκρίνοντας τις τιμές των δύο δειγμάτων, προκύπτει ότι τα δύο δείγματα χαρακτηρίζονται από παρόμοιο αριθμό στρωμάτων, όμως στο E3AB η διάδοση των ατελειών είναι εκτενέστερη.

Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και κατά τη σύγκριση του πλάτους των κορυφών των δειγμάτων, οι τιμές των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 23. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι τα δείγματα στα οποία ο διαχωρισμός των στρωμάτων δε συνέβη αποτελεσματικά (GD1, GD2, GD3, GD4, GAH1.5VB) παρουσιάζουν το μικρότερο πλάτος στις κορυφές τους. Ακόμα, μπορεί να διατυπωθεί ένα επιπλέον συμπέρασμα σχετικά με την επιβολή θέρμανσης κατά την ηλεκτροχημική σύνθεση. Στα αντίστοιχα δείγματα (G1MAHU και G1MAU, G0.1MBH και G0.1MBU) συγκρίνοντας τα πλάτη των κορυφών, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της επιβολής θέρμανσης η διάδοση των ατελειών ήταν εκτενέστερη. Επομένως, η θέρμανση ενισχύει τη διάχυση των ιόντων του ηλεκτρολύτη στα γραφιτικά στρώματα.

Πίνακας 23: Πλάτος κορυφών D, G και 2D των δειγμάτων

ID	D κορυφή (1350 cm^{-1})	G κορυφή (1580 cm^{-1})	2D κορυφή (2700 cm^{-1})
G1MAHU	70.4	60.7	159.6
G1MAU	60.0	36.6	76.9
G0.1MAH	69.9	43.8	86.0
GAH1.5VB	49.5	18.5	72.5
G0.1MBH	108.6	85.7	184.8
G0.1MBU	67.1	41.6	84.9
GD1	78.2	16.9	71.9
GD2	108.2	31.9	96.3
GD3	49.2	19.1	71.6
GD4	43.8	16.7	72.9
GIL3	74.8	33.2	77.9
GIL6	81.0	30.9	74.9
E1A1M	103.1	67.9	135.6
E1A0.1M	102.3	71.7	139.5
E2B	89.8	68.3	120.7
E2IL	58.1	24.7	76.2
E3AB	62.6	51.9	84.1

6.3 XRD – Περίθλαση Ακτινών Χ

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών που παράχθηκαν έγινε μέσω των διαγραμμάτων XRD. Στα περισσότερα διαγράμματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές

κορυφές στις 26°, 42° και 54°, οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα (002), (101) και (004) του γραφιτικού πλέγματος [19, 37]. Βέβαια, η κορυφή στις 26° παρουσιάζει αρκετά μειωμένη ένταση, σε σχέση με εκείνη του γραφίτη, γεγονός που αποδεικνύει την αποτελεσματική αποφλοίωση των στρωμάτων. Επίσης, εντοπίζεται η κορυφή στις 23°, η οποία αποδίδεται στα ήπια οξειδωμένα στρώματα γραφενίου. Στις 11°, κορυφή που αντιστοιχεί στα στρώματα GO, δεν εμφανίζεται διακριτή κορυφή, αλλά παρατηρείται μία ανοδική πορεία του γραφήματος γύρω από την τιμή αυτή. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένα δείγματα, κυρίως αυτά που παράχθηκαν με τον ηλεκτρολύτη NaOH + H₂O₂, η ένταση της κορυφής στις 26° παραμένει πολύ υψηλή, με αποτέλεσμα να μην είναι διακριτές άλλες κορυφές στο διάγραμμα. Σε αυτή την περίπτωση ο διαχωρισμός των στρωμάτων δεν ήταν επιτυχημένος. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο με βάση την ανάλυση Raman που προηγήθηκε.

Με την παρουσίαση όλων των δειγμάτων σε κοινό διάγραμμα (Εικόνα 22β) επιβεβαιώνεται και πάλι ότι ο διαχωρισμός δεν ήταν αποτελεσματικός για τα δείγματα του ηλεκτρολύτη NaOH + H₂O₂ (GD1 και GD4) και για το GAH1.5VB, καθώς η ένταση των κορυφών είναι σημαντικά υψηλότερη απ' ό,τι στα υπόλοιπα δείγματα. Για τους άλλους ηλεκτρολύτες φαίνεται πως παράχθηκαν υλικά με παρόμοιο αριθμό στιβάδων, καθώς οι διαφορές στις εντάσεις είναι ελάχιστες για να διατυπωθεί με βεβαιότητα κάποιο συμπέρασμα σχετικά με την επίτευξη μικρότερου αριθμού στρωμάτων. Όμως, με την παρουσίασή τους σε ξεχωριστό διάγραμμα προκύπτει ότι τα δείγματα G1MAU και G0.1MBU αποτελούνται από περισσότερες στιβάδες σε σχέση με τα G0.1MAH, G0.1MBH και GIL3. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα G1MAU και G0.1MAH μειώνεται η ένταση της κορυφής καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Συγκρίνοντας τα G0.1MBU και G0.1MBH, η ένταση της κορυφής είναι χαμηλότερη με χρήση θέρμανσης, διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους ίδιες. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να διατυπωθεί το συμπέρασμα ότι για ηλεκτρολύτη οξύ, ο μικρότερος αριθμός στρωμάτων ευνοείται από το συνδυασμό χαμηλής συγκέντρωσης (0.1M) και θέρμανσης κατά τη διεργασία.

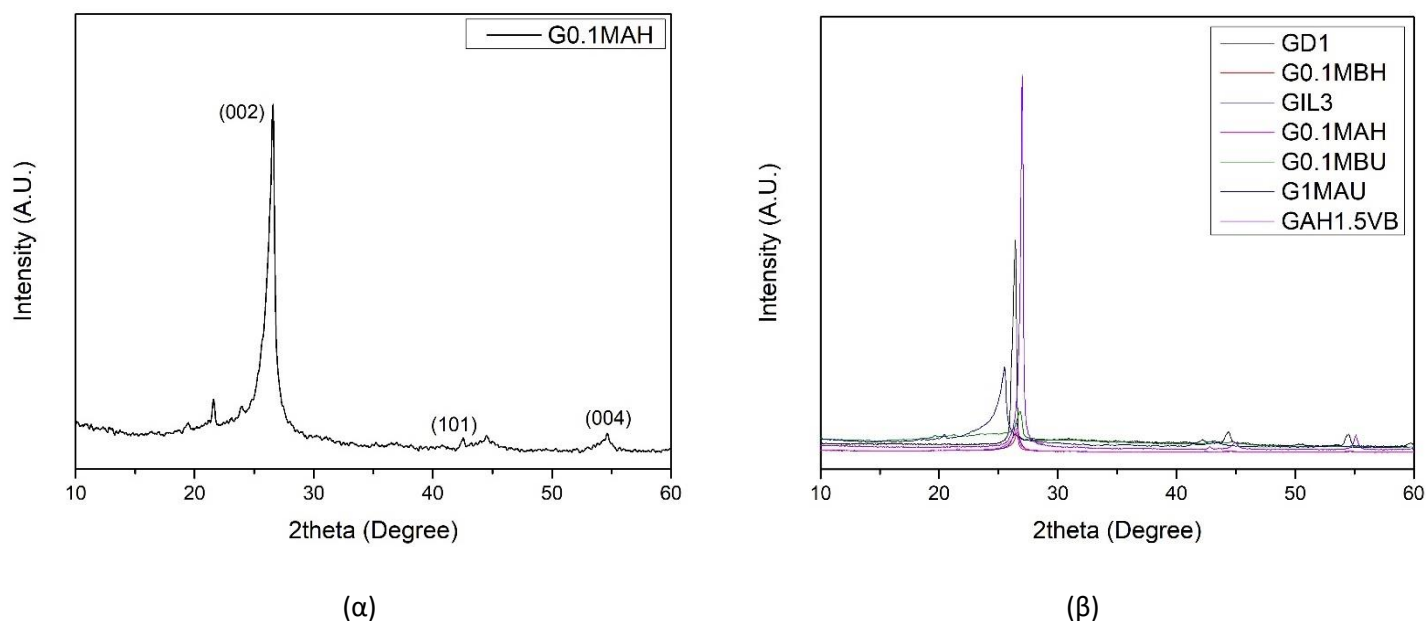
Όλα τα συμπεράσματα που έχουν διατυπωθεί παραπάνω, επιβεβαιώνονται και με βάση τον Πίνακα 24, στον οποίο παρουσιάζεται το εμβαδό της κορυφής στις 26° για τα δείγματα. Όσο μικρότερο είναι το εμβαδό της κορυφής, τόσο πιο αποτελεσματική ήταν η διεργασία της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης. Έτσι, παρατηρείται ότι τα δείγματα GD1, GD4, GAH1.5VB, καθώς και G1MAU παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές. Επομένως, σε αυτά ο διαχωρισμός των στρωμάτων δεν συνέβη σε ικανοποιητικό βαθμό. Ωστόσο, για το δείγμα G0.1MBU, με βάση τις τιμές του πίνακα φαίνεται ότι παρουσιάζει μία από τις χαμηλότερες τιμές εμβαδού και άρα προκύπτει το αντίθετο συμπέρασμα σε σχέση με παραπάνω, ότι δηλαδή η αποφλοίωση ήταν αποτελεσματική. Η διαφορά στα συμπεράσματα μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι στο διάγραμμα η γραμμή βάσης του G0.1MBU βρίσκεται αρκετά πιο ψηλά από εκείνες των υπόλοιπων δειγμάτων.

Πίνακας 24: Εμβαδό κορυφής 26°

ID	Εμβαδό κορυφής στις 26°
G1MAU	58.7
G0.1MAH	11.9
GAH1.5VB	87.5
G0.1MBH	8.4

G0.1MBU	10.8
GD1	52.7
GD4	61.8
GIL3	13.6

Παρακάτω στην Εικόνα 22 παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά διαγράμματα XRD των δειγμάτων.



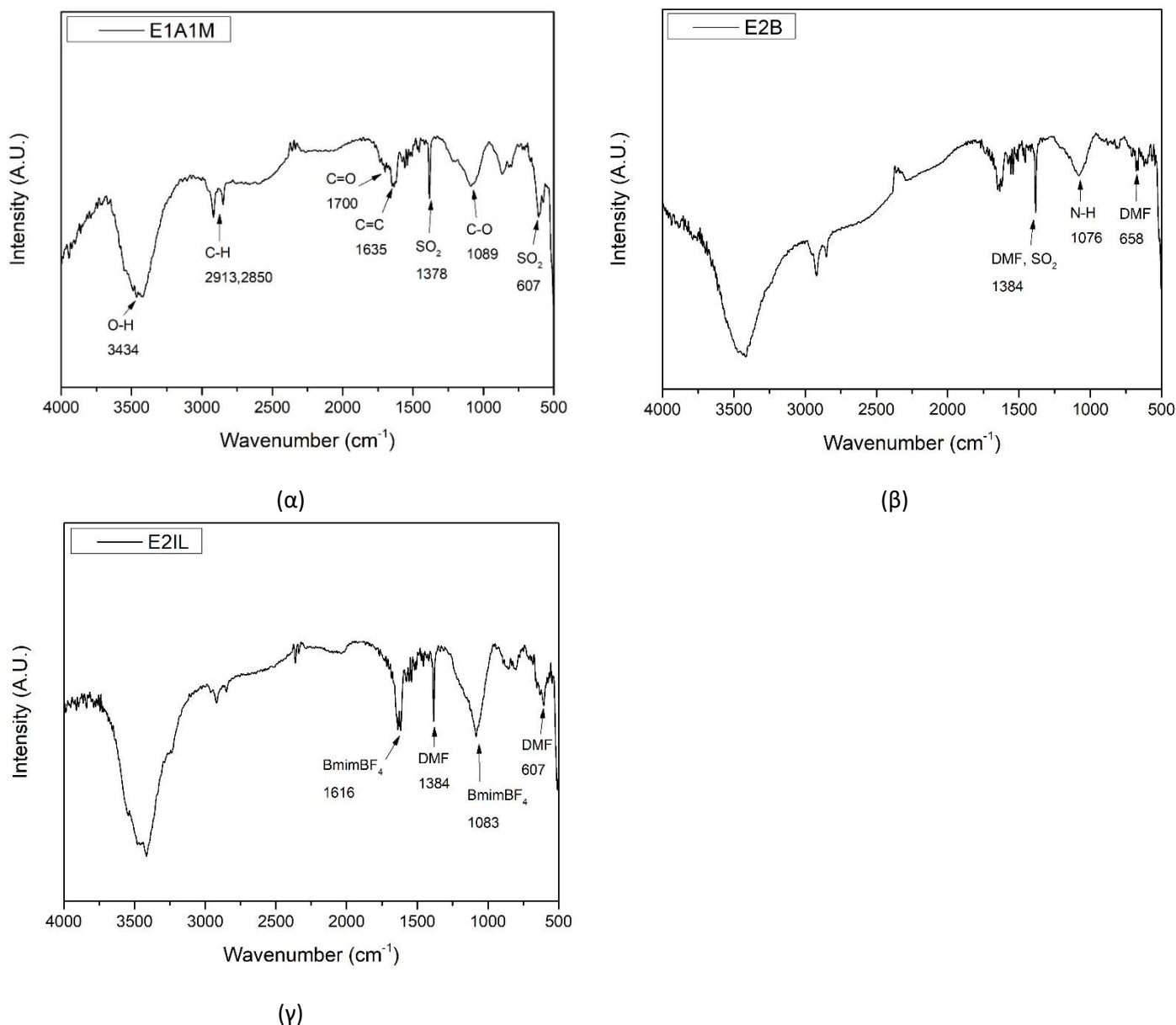
Εικόνα 22: Διάγραμμα XRD (α) δείγματος G0.1MAH, (β) όλων των δειγμάτων

6.4 FT-IR – Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Η μελέτη της χημικής δομής, των λειτουργικών ομάδων και των δεσμών που υπάρχουν στα υλικά που παράχθηκαν έγινε με χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, οπότε και επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη δεσμών μεταξύ άνθρακα-οξυγόνου, υδροξυλομάδων, καθώς επίσης και ομάδων του ηλεκτρολύτη. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR για τα δείγματα E1A1M, E2B και E2IL. Για όλα τα δείγματα έχει γίνει baseline correction για την απομάκρυνση του θορύβου που σχετίζεται με την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, ώστε να είναι διακριτές οι κορυφές που οφείλονται στους υπόλοιπους δεσμούς.

Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες κορυφές λόγω της ύπαρξης κοινών χαρακτηριστικών ομάδων, οι οποίες εμφανίζονται στους ακόλουθους κυματάριθμους: 3434cm^{-1} για τις υδροξυλομάδες O-H, 2913cm^{-1} και 2850cm^{-1} για τις μεθυλομάδες και μεθυλενομάδες C-H, 1700cm^{-1} για τις καρβονυλομάδες C=O, 1635cm^{-1} για τους διπλούς δεσμούς C=C και 1089cm^{-1} για τους δεσμούς C-O. Το κάθε δείγμα παρουσιάζει επιπλέον κορυφές, ανάλογα με την διαδικασία παραγωγής και κατεργασίας του. Έτσι, το φάσμα FTIR για το E1A1M (Εικόνα 23α) παρουσιάζει δύο επιπλέον κορυφές στους κυματάριθμους 1378cm^{-1} και 607cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στα ιόντα SO_2 του ηλεκτρολύτη H_2SO_4 . Στο φάσμα της Εικόνα 23β παρουσιάζεται μία επιπλέον κορυφή στην τιμή των 1076cm^{-1} , λόγω των

δεσμών N-H, η οποία προκύπτει λόγω της χρήσης του ηλεκτρολύτη $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ κατά την ηλεκτροχημική σύνθεση του δείγματος, καθώς και μία κορυφή στην τιμή των 659cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στην παρουσία DMF, που χρησιμοποιήθηκε κατά την περαιτέρω κατεργασία του δείγματος. Επίσης, η κορυφή που εμφανίζεται στους 1384cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία τόσο του DMF όσο και χαρακτηριστικών ομάδων του ηλεκτρολύτη. Στο φάσμα του δείγματος E2IL (Εικόνα 23γ) παρουσιάζονται οι ίδιες κορυφές με το E2B για το DMF, καθώς και δύο επιπλέον κορυφές στους κυματάριθμους 1616cm^{-1} και 1083cm^{-1} , που αποδίδονται στον ηλεκτρολύτη BmimBF_4 που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροχημική σύνθεση [19, 24, 31, 32, 80].



Εικόνα 23: Φάσμα FT-IR δείγματος (α) E1A1M, (β) E2B, (γ) E2IL

6.5 Γενική συζήτηση των αποτελεσμάτων

Με βάση την πειραματική διαδικασία και τη μελέτη της βιβλιογραφίας, για τους εξεταζόμενους ηλεκτρολύτες φαίνεται να ακολουθούνται οι μηχανισμοί που προτείνονται

παρακάτω. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα βήματα που παρουσιάζονται δε συμβαίνουν απαραίτητα με τη σειρά, αλλά ουσιαστικά πρόκειται για μία αλληλεπίδραση μεταξύ των αντιδράσεων [64].

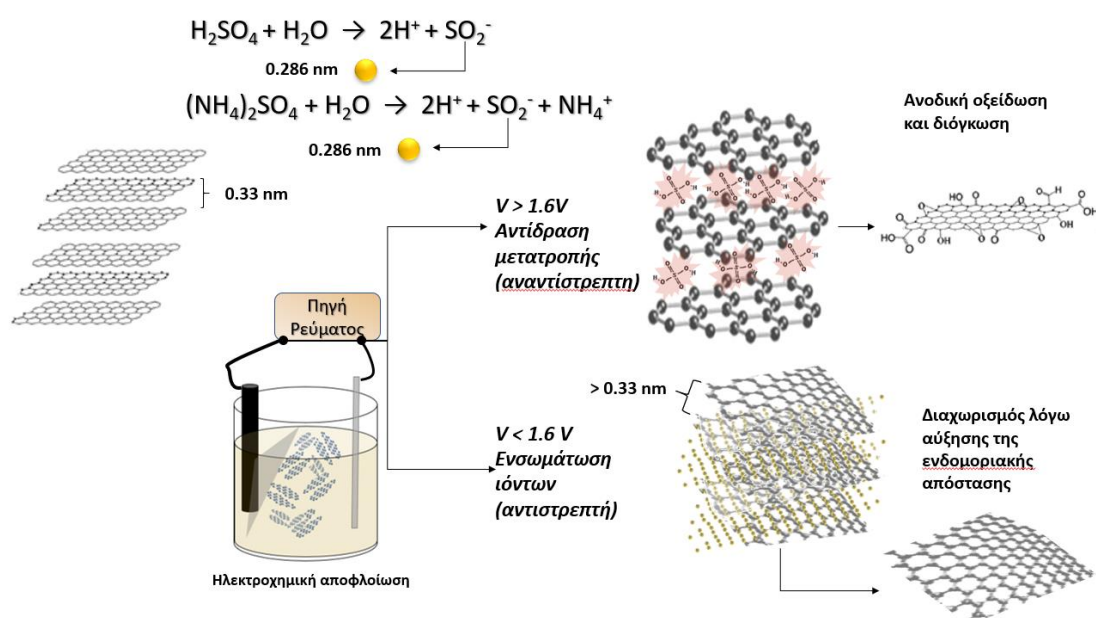
- $\text{H}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Για τους ηλεκτρολύτες που αποτελούνται από ιόντα θείου ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης συνοψίζεται ως εξής (Εικόνα 24) [47]:

(α) Η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού προκαλεί την ηλεκτρόλυση του νερού και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου

(β) Τα ιόντα οξυγόνου προκαλούν οξείδωση του γραφίτη και απομακρύνουν τα γραφιτικά στρώματα.

(γ) Τα ιόντα θείου ενσωματώνονται στο ηλεκτρόδιο και προκαλούν την αποφλοίωση του γραφίτη.

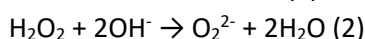


Εικόνα 24: Μηχανισμός αποφλοίωσης με ιόντα SO_4^{2-}

- $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

Σε αυτή την περίπτωση η αποφλοίωση του γραφίτη συμβαίνει σε 4 στάδια (Εικόνα 25) [54]:

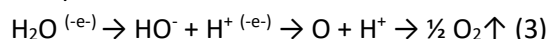
(α) Τα ιόντα OH^- του υδατικού διαλύματος NaOH αντιδρούν με το H_2O_2 προς σχηματισμό πυρηνόφιλων O_2^{2-} .

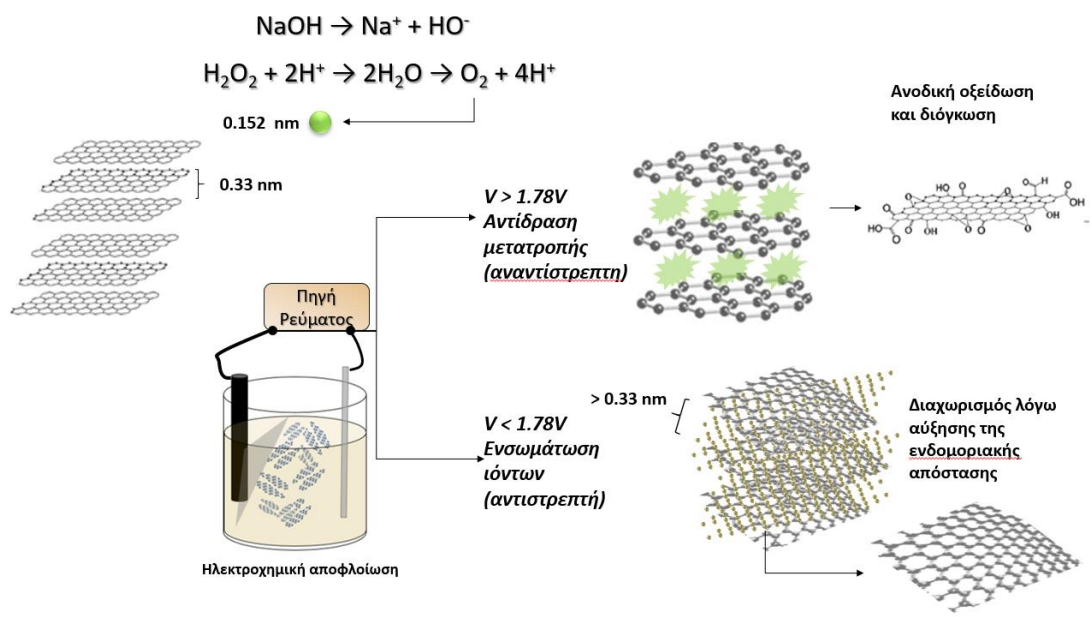


(β) Τα ιόντα O_2^{2-} ενσωματώνονται ανάμεσα στα γραφιτικά στρώματα.

(γ) Η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού ενισχύει την ενσωμάτωση των ιόντων.

(δ) Ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) και οξυγόνου ($\cdot\text{O}$) σχηματίζονται από την ανοδική οξείδωση του νερού, οι οποίες προκαλούν οξείδωση του ηλεκτροδίου και διευκολύνουν την ενσωμάτωση των ιόντων του ηλεκτρολύτη.



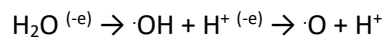


Εικόνα 25: Μηχανισμός αποφλοίωσης του ηλεκτρολύτη $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

- BmimBF_4

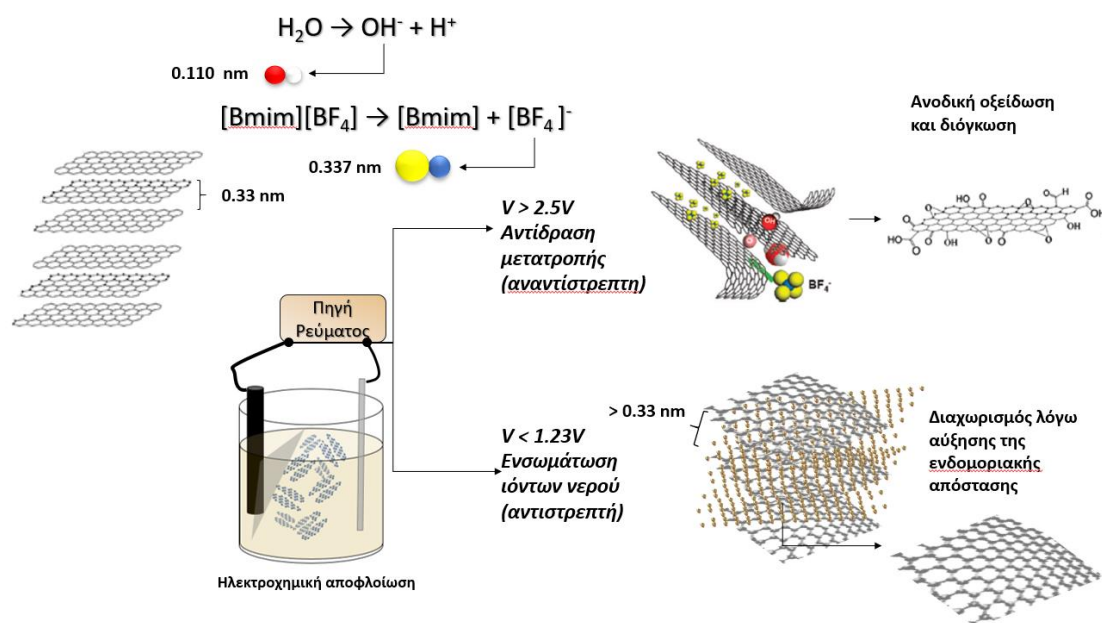
Η αποφλοίωση του γραφίτη με χρήση του ιοντικού υγρού BmimBF_4 ως ηλεκτρολύτη μπορεί να εξηγηθεί ως εξής (Εικόνα 26) [63-65]:

(α) Η ηλεκτρόλυση του νερού έχει ως συνέπεια την παραγωγή ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου.



(β) Οι ρίζες του οξυγόνου προκαλούν οξείδωση του γραφίτη και σχηματισμό ατελειών, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των γραφιτικών στρωμάτων.

(γ) Τα ιόντα $[\text{BF}_4]^-$ ενσωματώνονται στην άνοδο και προκαλούν την αποφλοίωση του γραφίτη.



Εικόνα 26: Μηχανισμός αποφλοίωσης με χρήση του ιοντικού υγρού $BmimBF_4$

Πίνακας 25: Μέθοδοι αναγωγής του GO [14]

Μέθοδος αναγωγής του GO	Διεργασία αναγωγής	Λόγος C/O	Ηλεκτρικές ιδιότητες	
			Κινητικότητα ηλεκτρονίων ($cm^2/V \cdot s$)	Αγωγιμότητα (S/m)
Χημική	Υδραζίνη	10.3	-	2420
	Φαινυλδραζίνη	9.5	-	4700
	NH_3-BH_3	9.8	-	20300
	55% οξύ HI	12.0	-	29800
	HI-AcOH	11.5	-	30400
	Αιθυλενοδιαμίνη	7.8	-	220
	Na- NH_3	16.6	123 (οπή*)	
	Al/HCl	21.1	-	12530
	HI+τριφθοροοξικό οξύ	10.5	250 (οπή) 200 (e^-)	
	Zn/HCl	33.5	-	$1.5 \cdot 10^4$
Θερμική	700°C, H_2 , 3min	28.6	-	$8.1 \cdot 10^3$
	1000°C, H_2 , 1h	-	5.4 (οπή) 1.1 (e^-)	$7.6 \cdot 10^4$
	1000°C, C_2H_2 , 30min	50.2	-	$1.43 \cdot 10^5$
Plasma-assisted (Υποβοηθούμενη με πλάσμα)	CH_4 plasma, 700°C, 20s	9.2	-	$3.45 \cdot 10^4$
	Ar/ H_2 plasma, 150°C, 30min	6.9	-	
Φωτοκαταλυτική	Πολυοξομεταλλικό σύμπλεγμα ($H_3PW_{12}O_{40}$)	-	0.03 (οπή) 0.01 (e^-)	120
	DMF+0.6M H_2SO_4 , 1h	8.4	-	1223
Υδροθερμική	$H_2O:NMP(1:1)$, 200°C, 24h	5.2	-	374

*Ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας και μία οπή της ζώνης σθένους αποτελούν ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων.

Πίνακας 26: Λόγοι C/O, I_D/I_G και I_{2D}/I_G των δειγμάτων

#	Ηλεκτρολύτης	ID	C/O	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
1.	H_2SO_4	G1MAHB	2.7		
		G1MAHU	2	1.15	0.36
		G1MAB	2.5		
		G1MAU	3	0.74	0.47
		G0.1MAH	3.2	0.72	0.46
		GAB	3		
		GAH1.5VB	3.97	0.11	0.52
		GAH3VB	2.97		
		GAHB	4.4		
		GAHU	2.9		
2.	$(NH_4)_2SO_4$	G0.1MBB	2.4		
		G0.1MBU	2.8	0.73	0.45
		G0.1MBH	2.6	0.97	0.22
		G0.1MBH2	2.2		
3.	CTAB	-	-	-	-
4.	NaOH + H_2O_2	GD1	6.8	0.11	0.41
		GD2	4.9	0.36	0.27
		GD3	4.1	0.25	0.42
		GD4	5.9	0.12	0.43
5.	BmimBF ₄ (aq)	GIL1	3.8		
		GIL2	3.6		
		GIL3	3.7	0.48	0.54
		GIL4	3.7		
		GIL5	4.5		
		GIL6*	3.8	0.44	0.55
6.	Κατεργασία 1	E1A1M	1.7	0.91	0.33
		E1A0.1M	1.9	0.86	0.34
7.	Κατεργασία 2	E2B	2.9	1.06	0.32
		E2IL	2.9	0.28	0.48
8.	Κατεργασία 3	E3AB	2.6	0.94	0.46

Σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές τιμές για τον λόγο C/O και τις ηλεκτρικές ιδιότητες που δίνονται στον Πίνακα 25, παρατηρείται ότι υψηλές τιμές του λόγου συνδέονται με υψηλή αγωγιμότητα. Συγκρίνοντας τις τιμές του λόγου C/O με τις αντίστοιχες των δειγμάτων του Πίνακα 26 με τα πειραματικά αποτελέσματα, προκύπτει ότι βρίσκονται πιο κοντά σε αυτούς που επιτεύχθηκαν με υδροθερμική αναγωγή και συγκεκριμένα στην τιμή 5.2 που συνδέεται με 374 S/m για την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παρατηρείται ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει πολύ χαμηλή τιμή, ενώ με μείωση του βαθμού οξειδωσης αυτή μπορεί να αυξηθεί κατά μία ή ακόμα και δύο τάξεις μεγέθους, όπως συμβαίνει σε ορισμένες περιπτώσεις της χημικής αναγωγής. Επομένως, θα μπορούσε να γίνει μελλοντική έρευνα με έμφαση στην επίτευξη υψηλών λόγων C/O μέσω αναγωγής, για τη βελτιστοποίηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα για τα οποία επιτεύχθηκαν οι υψηλότερες τιμές λόγου C/O παράχθηκαν με τον ηλεκτρολύτη NaOH + H_2O_2 . Αυτά τα

δείγματα δεν είναι πιθανό να εμφανίζουν βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα, καθώς με βάση τις αναλύσεις βρέθηκε ότι η αποφλοίωση δε συνέβη στον επιθυμητό βαθμό. Αντίθετα, το δείγμα GO.1MAH, λόγω της χαμηλής κορυφής στις 26° στο XRD και των λόγων που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία RAMAN επιβεβαιώθηκε ότι πρόκειται για υλικό τύπου γραφενίου και άρα, σύμφωνα με τον Πίνακα 25 της ανασκόπησης της βιβλιογραφίας, είναι κατάλληλο για βελτιστοποίηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων μέσω της αναγωγής του υλικού και του περιορισμού των ατελειών πλέγματος.

Στον παρακάτω Πίνακα 27 παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτών που εξετάστηκαν. Παρατηρώντας τον πίνακα προκύπτει ότι το θειικό οξύ παρουσίασε την καλύτερη παραγωγικότητα, ωστόσο μειονεκτεί ως προς την υψηλή τοξικότητά του, κυρίως σε μεγάλες συγκεντρώσεις, που συνδέεται με το υψηλό σημείο ζέσεως του διαλύτη, που κάνει δυσμενή τη διαδικασία ανακύκλωσής του. Αντίθετα, το θειικό αμμώνιο, το οποίο αποτελεί μία επιλογή πιο φιλική προς το περιβάλλον, φάνηκε να μην οδηγεί σε τόσο υψηλή απόδοση/παραγωγικότητα. Το διάλυμα NaOH + H₂O₂ είναι μία πιο οικολογική επιλογή από το θειικό οξύ, αλλά οδήγησε σε μέτρια αποφλοίωση και παραγωγικότητα, που σημαίνει ότι πρέπει να εξεταστούν επιπλέον παράμετροι προκειμένου να προταθεί ως αποτελεσματικός ηλεκτρολύτης. Είναι πιθανό, βέβαια, οι συνθήκες βελτιστοποίησης για αυτόν τον ηλεκτρολύτη να μην είναι τελικά φιλικές προς το περιβάλλον, δεδομένου και του μεγάλου χρόνου διεργασίας. Επομένως, ενδέχεται οι ενεργειακές απαιτήσεις να είναι αυξημένες ή να υπάρχει ανάγκη για υψηλότερες συγκεντρώσεις. Το ιοντικό υγρό, από την άλλη, πλεονεκτεί ως προς τον «πράσινο» χαρακτήρα του και την ποιότητα του παραγόμενου υλικού, αλλά παρουσιάζει πολύ υψηλό κόστος.

Πίνακας 27: Χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων ηλεκτρολυτών

Κρίσιμες παράμετροι πειράματος	Είδος ηλεκτρολύτη							Πλεονεκτεί
	Θειικό οξύ (π)	Θειικό οξύ 1 M	Θειικό οξύ 0.1 M	Θειικό αμμώνιο	Τασιενεργά	NaOH + H ₂ O ₂	Ιοντικά υγρά	Μειονεκτεί ελαφρώς
								Μειονεκτεί μετρίως
								Μειονεκτεί ιδιαίτερα
Μέγεθος ιόντων								
Συγκέντρωση – τοξικότητα ηλεκτρολύτη								
pH								
Δυναμικό οξειδωσης								
Θερμοκρασία								
κόστος								
παραγωγικότητα								

7 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε συστηματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων της ηλεκτροχημικής σύνθεσης στην ποιότητα των παραγόμενων γραφενικών υλικών και στην απόδοση της όλης διεργασίας. Με εξαίρεση τον ηλεκτρολύτη CTAB, με τον οποίο δεν επιτεύχθηκε αποφλοίωση του γραφίτη, τα υπόλοιπα πειράματα ήταν επιτυχή και συνέβη αποτελεσματική οξείδωση. Με βάση την ανάλυση που ακολούθησε, παρατηρήθηκε ότι για τον ηλεκτρολύτη H_2SO_4 , η αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης έχουν μεγαλύτερη επίδραση στη δομή του τελικού υλικού, με την αύξηση της θερμοκρασίας να είναι πιο καθοριστική για τη διάδοση ατελειών, σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης. Για τον ηλεκτρολύτη $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$, η αύξηση του δυναμικού οδήγησε σε ελαφρώς πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό, χωρίς ωστόσο τα αποτελέσματα να είναι αξιοσημείωτα. Για το ιοντικό υγρό, βρέθηκε ότι η επεξεργασία με υπερήχους δεν προκάλεσε μείωση των οξυγονούχων ομάδων, αλλά συνέβαλε στη μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων του υλικού. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας προκαλούν επιπλέον μεταβολές στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, οι οποίες δε μπορούν να ελεγχθούν, όπως το pH ή η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Έτσι, τελικά δε μπορεί να διατυπωθεί με απόλυτη βεβαιότητα ποιος είναι ο πιο καθοριστικός παράγοντας.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων συνοψίζονται παρακάτω:

- Υψηλότερη απόδοση εμφανίζει ο ηλεκτρολύτης H_2SO_4 και ακολουθεί το BmimBF_4 , το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και τέλος το διάλυμα $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$, με πολύ χαμηλή απόδοση.
- Σύμφωνα με τις εικόνες SEM, φαίνεται ότι παράχθηκαν φύλλα, συσσωματώματα και νιφάδες γραφενικού υλικού με ατέλειες και μεγάλη τραχύτητα.
- Υψηλότερο ποσοστό οξείδωσης επιτεύχθηκε για τους ηλεκτρολύτες H_2SO_4 και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, καθώς τα ιόντα θείου διεισδύουν πολύ εύκολα ανάμεσα στα γραφενικά στρώματα, λόγω του μεγέθους τους.
- Η ανάλυση Raman φανέρωσε ότι η πλειοψηφία των δειγμάτων χαρακτηρίζεται από υψηλή κρυσταλλικότητα και περιορισμένη διάδοση ατελειών, λόγω των χαμηλών τιμών του λόγου $I_D/I_G (<1)$.
- Όσο πιο όξινος ήταν ο ηλεκτρολύτης, τόσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση των ατελειών στο πλέγμα, σύμφωνα με τις τιμές του λόγου I_D/I_G .
- Για τον ηλεκτρολύτη $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες τιμές C/O και I_{2D}/I_G , καθώς και μεγάλη ένταση στην κορυφή στις 26° στο XRD, επομένως η αποφλοίωση δεν ήταν αποτελεσματική.
- Η πλειοψηφία των δειγμάτων αποτελείται από υλικό με 10 στιβάδες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ενώ όσα προέκυψαν από τις τροποποιημένες διεργασίες πιθανόν να αποτελούνται από φύλλα με λιγότερα από 5 στρώματα.
- Η μορφή των ακτινοδιαγραμμάτων XRD υποδηλώνει ότι τα υλικά που παράχθηκαν είναι Graphene Oxide Nanoplatelets, λόγω της μειωμένης έντασης στις 26° και της

απουσίας κορυφών στις 11° και 23° που οφείλονται στα επίπεδα του GO, καθώς και του αυξημένου ποσοστού οξυγόνου (>15%), όπως φαίνεται στην ανάλυση EDX [81].

- Ο συνδυασμός συγκέντρωσης 0.1M θεικού οξέος και θέρμανσης στους 75°C οδήγησε στην παραγωγή φύλλων υλικού με τον μικρότερο αριθμό στρωμάτων.
- Η επιβολή θέρμανσης ευνοεί την αποφλοιώση και συμβάλει στην επίτευξη μικρότερου αριθμού στρωμάτων, με βάση την ανάλυση XRD.

Ως μελλοντική πρόταση προτείνεται αρχικά η συστηματική μελέτη των δειγμάτων με επιπλέον τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως είναι το XPS και το TEM, προκειμένου να κατανοηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια το είδος των υλικών που έχουν παραχθεί. Ακόμα, θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της επίδρασης διαφόρων προσθέτων στην ποιότητα των υλικών και στην απόδοση. Συγκεκριμένα, για τον ηλεκτρολύτη H₂SO₄ μπορεί να μελετηθεί πιο διεξοδικά η προσθήκη NaCl και ασκορβικού οξέος. Με τον συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη παράχθηκε υλικό με τον μικρότερο αριθμό στιβάδων, αλλά πολύ υψηλό βαθμό οξειδωσης. Με την αύξηση του pH με κάποιο πρόσθετο, ίσως επιτευχθεί ο περιορισμός της οξειδωσης και η σύνθεση υλικού με καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες. Για το BmimBF₄ προτείνεται η προσθήκη αλάτων λιθίου, όπως το LiClO₄. Έχει παρατηρηθεί ότι αυτά τα άλατα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση της αγωγιμότητας του ιοντικού υγρού και σε αποτελεσματικότερη αποφλοιώση. Επιπλέον, θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί η ηλεκτροχημική σύνθεση με χρήση σκόνης ή νιφάδων γραφίτη ως ηλεκτρόδιο, προκειμένου να επιτευχθούν υψηλότεροι λόγοι C/O, που σχετίζονται με καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες.

Προτείνονται και κάποιες τροποποιήσεις της υπάρχουσας διεργασίας. Μία σημαντική παράμετρος που δεν εξετάστηκε είναι η προ-κατεργασία των ηλεκτροδίων. Θα μπορούσε στο μέλλον να προστεθεί ένα επιπλέον βήμα επεξεργασίας του γραφιτικού ηλεκτροδίου με κάποιο οξύ πριν την έναρξη της ηλεκτροχημικής διεργασίας. Αυτό προτείνεται κυρίως για πιο οικολογικούς ηλεκτρολύτες που δεν οδήγησαν σε αποτελεσματική αποφλοιώση. Ακόμα, θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση θερμικού σοκ στην ποιότητα του υλικού. Μετά την ηλεκτροχημική σύνθεση, το υλικό μπορεί να υποστεί απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε υψηλές τιμές, ώστε να εξατμιστούν τα ιόντα ηλεκτρολύτη που παραμένουν προσροφημένα στο πλέγμα του και να εξεταστεί αν αυτή η κατεργασία συμβάλλει στην επιπλέον μείωση του αριθμού των στιβάδων, καθώς και στην παραγωγή γραφιτικού υλικού υψηλότερης καθαρότητας. Επιπλέον, προτείνεται η χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας έναντι των υπερήχων ή πριν την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού ως προ-κατεργασία, προκειμένου να διαπιστωθεί αν κάτι τέτοιο μπορεί να οδηγήσει στην αποτελεσματικότερη αποφλοιώση και στη μείωση του ποσοστού των οξυγονούχων ομάδων. Με τη χρήση μικροκυμάτων προκαλείται τοπική αύξηση της θερμοκρασίας (>80°C), λόγω της ακτινοβολίας η οποία ενισχύει τη δόνηση των μορίων [6]. Έτσι, θα μπορούσε να εξεταστεί κατά πόσο μία τέτοια επεξεργασία είναι ανάλογη της θερμικής αναγωγής, εξασφαλίζοντας παράλληλα συνθήκες πιο φιλικές προς το περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

1. Fuente, J.d.I. *Understanding Graphene*. [cited 2020 15/03]; Available from: <https://www.graphenea.com/pages/graphene#.XuTZ5EUzblU>.
2. Fuente, J.d.I. *Graphene - What Is It?* [cited 2020 17/03]; Available from: <https://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.XuTXZEUzblV>.
3. Berger, M. *Graphene Description*. [cited 2020 10/03]; Available from: https://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php.
4. Nicol, W. *What is graphene?* [cited 2020 18/03]; Available from: <https://www.digitaltrends.com/cool-tech/what-is-graphene/>.
5. Yu, P., et al., *Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015. **20**(5-6): p. 329-338.
6. Backes, C., et al., *Production and processing of graphene and related materials*. *2D Materials*, 2020. **7**(2): p. 022001.
7. Pei, S. and H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*. *Carbon*, 2012. **50**(9): p. 3210-3228.
8. Antonatos, N., H. Ghodrati, and Z. Sofer, *Elements beyond graphene: Current state and perspectives of elemental monolayer deposition by bottom-up approach*. *Applied Materials Today*, 2020. **18**: p. 100502.
9. Kalita, G. and M. Tanemura, *Fundamentals of Chemical Vapor Deposited Graphene and Emerging Applications*. 2017.
10. Poniatowska, A., M. Trzaskowski, and T. Ciach, *Production and properties of top-down and bottom-up graphene oxide*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019. **561**: p. 315-324.
11. Fuente, J.d.I. *The CVD Process*. [cited 2020 12/03]; Available from: <https://www.graphenea.com/pages/cvd-graphene#.XuTcy0UzblV>.
12. Bhuyan, M.S.A., et al., *Synthesis of graphene*. *International Nano Letters*, 2016. **6**(2): p. 65-83.
13. Chen, J., et al., *An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide*. *Carbon*, 2013. **64**: p. 225-229.
14. Parvez, K., et al., *Exfoliation of graphene via wet chemical routes*. *Synthetic Metals*, 2015. **210**: p. 123-132.
15. Amiri, A., et al., *A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges*. *FlatChem*, 2018. **8**: p. 40-71.
16. Hou, Y., et al., *High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size*. *Ceramics International*, 2020. **46**(2): p. 2392-2402.
17. Achee, T.C., et al., *High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation*. *Sci Rep*, 2018. **8**(1): p. 14525.
18. Liu, F., et al., *Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential*. *Carbon Energy*, 2019. **1**(2): p. 173-199.
19. Htwe, Y.Z.N., et al., *Effect of electrolytes and sonication times on the formation of graphene using an electrochemical exfoliation process*. *Applied Surface Science*, 2019. **469**: p. 951-961.
20. Najafabadi, A.T. and E. Gyenge, *High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)-acetonitrile electrolyte with low IL content*. *Carbon*, 2014. **71**: p. 58-69.
21. Parvez, K., *Chemical exfoliation of graphene and its application in organic electronics and energy storage devices*. 2014, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

22. Toh, S.Y., et al., *Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation*. Chemical Engineering Journal, 2014. **251**: p. 422-434.
23. Tong, H., et al., *Electrochemical reduction of graphene oxide and its electrochemical capacitive performance*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. **17**(11): p. 2857-2863.
24. Ambrosi, A. and M. Pumera, *Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications*. Chemistry, 2016. **22**(1): p. 153-9.
25. Isaac Childres, L.A.J., Wonjun Parkb, Helin Cao and Yong P. Chena, *Raman Spectroscopy of graphene and related materials*.
26. Mark Wall, P.D., Thermo Fisher Scientific, *The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness*.
27. Ghanbari, H., M.A. Shafikhani, and M. Daryalaal, *Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects evaluation*. Ceramics International, 2019. **45**(16): p. 20051-20057.
28. Shi, P.C., et al., *Large-scale production of high-quality graphene sheets by a non-electrified electrochemical exfoliation method*. Carbon, 2018. **126**: p. 507-513.
29. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
30. Godoy, A.P., et al., *Ultrasound exfoliation of graphite in biphasic liquid systems containing ionic liquids: A study on the conditions for obtaining large few-layers graphene*. Ultrason Sonochem, 2019. **55**: p. 279-288.
31. Zhang, Z., H.C. Schniepp, and D.H. Adamson, *Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches*. Carbon, 2019. **154**: p. 510-521.
32. Sharma, N., et al., *Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes*. Applied Surface Science, 2020. **513**: p. 145396.
33. Zhao, M., X. Ma, and H. Xiao, *Regulation of the degree of hydrogenation and electrochemical properties of graphene generated by electrochemical cathodic exfoliation by using different solvents*. Electrochemistry Communications, 2019. **103**: p. 77-82.
34. Acik, M., et al., *The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(40): p. 19761-19781.
35. Guo, Y., et al., *One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation*. Carbon, 2012. **50**(7): p. 2513-2523.
36. Connolly, J.R., *Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods*. 2012.
37. Lowe, S.E., et al., *The role of electrolyte acid concentration in the electrochemical exfoliation of graphite: Mechanism and synthesis of electrochemical graphene oxide*. Nano Materials Science, 2019. **1**(3): p. 215-223.
38. Handayani, M., et al., *Synthesis of graphene oxide from used electrode graphite with controlled oxidation process*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. **541**: p. 012032.
39. Vashista, M. and S. Paul, *Correlation between full width at half maximum (FWHM) of XRD peak with residual stress on ground surfaces*. Philosophical Magazine, 2012. **92**(33): p. 4194-4204.
40. Ali, M.E.A., *Preparation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of a graphite-nanoclay composite electrode: Application for the adsorption of organic dyes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019. **570**: p. 107-116.

41. Kusrini, E., et al., *Synthesis, characterization, and performance of graphene oxide and phosphorylated graphene oxide as additive in water-based drilling fluids*. Applied Surface Science, 2020. **506**: p. 145005.
42. Kakaei, K. and K. Hasanpour, *Synthesis of graphene oxide nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite in cetyltrimethylammonium bromide and its application for oxygen reduction*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(37): p. 15428.
43. Lavin-Lopez, M.P., et al., *Role of inert gas in the Cvd-graphene synthesis over polycrystalline nickel foils*. Materials Chemistry and Physics, 2019. **222**: p. 173-180.
44. Paredes, J.I. and J.M. Munuera, *Recent advances and energy-related applications of high quality/chemically doped graphenes obtained by electrochemical exfoliation methods*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(16): p. 7228-7242.
45. Yang, S., et al., *New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications*. Adv Mater, 2016. **28**(29): p. 6213-21.
46. Su, C.Y., et al., *High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation*. ACS Nano, 2011. **5**(3): p. 2332-9.
47. Parvez, K., et al., *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts*. J Am Chem Soc, 2014. **136**(16): p. 6083-91.
48. Parvez, K., et al., *Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics*. ACS Nano, 2013. **7**(4): p. 3598-606.
49. Sahoo, S.K. and A. Mallik, *Synthesis and characterization of conductive few layered graphene nanosheets using an anionic electrochemical intercalation and exfoliation technique*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(41): p. 10870-10878.
50. Zhang, G., et al., *Insights into electrochemical behavior and anodic oxidation processing of graphite matrix in aqueous solutions of sodium nitrate*. Journal of Applied Electrochemistry, 2016. **46**(12): p. 1163-1176.
51. Sahoo, S.K., et al., *Physicochemical properties and supercapacitor behavior of electrochemically synthesized few layered graphene nanosheets*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016. **20**(12): p. 3415-3428.
52. Coroş, M., et al., *Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods*. RSC Advances, 2016. **6**(4): p. 2651-2661.
53. Hossain, S.T. and R. Wang, *Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition*. Electrochimica Acta, 2016. **216**: p. 253-260.
54. Rao, K.S., et al., *Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite*. Sci Rep, 2014. **4**: p. 4237.
55. Alanyalıoğlu, M., et al., *The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes*. Carbon, 2012. **50**(1): p. 142-152.
56. Handy, S.T., *Ionic Liquids – Classes and Properties*. 2011, Croatia: InTech.
57. A. I. Μαρούλης, K.X., Τσιτσιριδάκη Αγγελική *ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ, ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ*.
58. *Introduction to Ionic Liquids*. 4/10/2020]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids0.html>.
59. Verma, S. *What are the types of ionic liquids?* 2019 5/10/2020]; Available from: <https://www.quora.com/What-are-the-types-of-ionic-liquids>.
60. Α. Δέτση, Γ.Π., *Διαφάνειες "Πράσινη Χημεία και Μηχανική" - Ιοντικά Υγρά*. Μάιος 2020: ΕΜΠ.
61. Johnson, K.E., *What's an Ionic Liquid?* The Electrochemical Society Interface, 2007.

62. Quang Duc Truong, I.H., *Graphene - Electrochemical exfoliation and applications*. 2016: Taylor & Francis Group, LLC.
63. Lu, J., et al., *One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids*. ACS Nano, 2009. **3**(8): p. 2367-75.
64. Wei, D., et al., *Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices*. Chem Commun (Camb), 2012. **48**(9): p. 1239-41.
65. Xu, J., et al., *Mechanism of graphene formation by graphite electro-exfoliation in ionic liquids-water mixtures*. Materials Research Express, 2014. **1**(4): p. 045606.
66. Chuang, C.-H., et al., *A green, simple and cost-effective approach to synthesize high quality graphene by electrochemical exfoliation via process optimization*. RSC Advances, 2015. **5**(67): p. 54762-54768.
67. Nurhafizah, M.D., et al., *Effect of voltage applied for graphene oxide/latex nanocomposites produced via electrochemical exfoliation and its application as conductive electrodes*. Diamond and Related Materials, 2020. **101**: p. 107624.
68. Tripathi, P., et al., *High yield synthesis of electrolyte heating assisted electrochemically exfoliated graphene for electromagnetic interference shielding applications*. RSC Advances, 2015. **5**(25): p. 19074-19081.
69. Hsieh, C.-T. and J.-H. Hsueh, *Electrochemical exfoliation of graphene sheets from a natural graphite flask in the presence of sulfate ions at different temperatures*. RSC Advances, 2016. **6**(69): p. 64826-64831.
70. Marković, Z.M., et al., *Semi-transparent, conductive thin films of electrochemical exfoliated graphene*. RSC Advances, 2016. **6**(45): p. 39275-39283.
71. Munuera, J.M., et al., *High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types*. Carbon, 2015. **94**: p. 729-739.
72. Chen, K., D. Xue, and S. Komarneni, *Nanoclay assisted electrochemical exfoliation of pencil core to high conductive graphene thin-film electrode*. J Colloid Interface Sci, 2017. **487**: p. 156-161.
73. Eredia, M., et al., *Morphology and Electronic Properties of Electrochemically Exfoliated Graphene*. J Phys Chem Lett, 2017. **8**(14): p. 3347-3355.
74. Bakhshandeh, R. and A. Shafiekhani, *Ultrasonic waves and temperature effects on graphene structure fabricated by electrochemical exfoliation method*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **212**: p. 95-102.
75. Mir, A. and A. Shukla, *Bilayer-rich graphene suspension from electrochemical exfoliation of graphite*. Materials & Design, 2018. **156**: p. 62-70.
76. *Experimental Design - Statistics How to*. [cited 2021 20/01].
77. Καραντώνης, Α., *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας - Ιοντικά Διαλύματα και Ηλεκτροχημική Κινητική*. www.kallipos.gr.
78. Han, Y., et al., *Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(12): p. 4214-4222.
79. Amin Taheri Najafabadi, E.G., *Synergistic production of graphene microsheets by simultaneous anodic and cathodic electro-exfoliation of graphitic electrodes in aprotic ionic liquids*. Elsevier, 2014(Carbon 84): p. 449-459.
80. *NIST Chemistry WebBook*. [cited 2020 28/12/2020]; Available from: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
81. Guerra, V., et al., *Characterisation of graphite nanoplatelets (GNP) prepared at scale by high-pressure homogenisation*. Journal of Materials Chemistry C, 2019. **7**(21): p. 6383-6390.

82. Zhou, M., et al., *Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode*. Chemical Physics Letters, 2013. **572**: p. 61-65.
83. Bari, R., et al., *Direct exfoliation of graphene in ionic liquids with aromatic groups*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **463**: p. 63-69.
84. Munuera, J.M., et al., *High quality, low-oxidized graphene via anodic exfoliation with table salt as an efficient oxidation-preventing co-electrolyte for water/oil remediation and capacitive energy storage applications*. Applied Materials Today, 2018. **11**: p. 246-254.
85. Yang, S., et al., *Organic Radical-Assisted Electrochemical Exfoliation for the Scalable Production of High-Quality Graphene*. J Am Chem Soc, 2015. **137**(43): p. 13927-32.
86. Munuera, J.M., et al., *A simple strategy to improve the yield of graphene nanosheets in the anodic exfoliation of graphite foil*. Carbon, 2017. **115**: p. 625-628.
87. Cao, J., et al., *Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide*. J Am Chem Soc, 2017. **139**(48): p. 17446-17456.
88. Abdelkader, A.M., et al., *How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite*. Nanoscale, 2015. **7**(16): p. 6944-56.
89. Narayan, P.S., et al., *Eco-friendly reduced graphene oxide for the determination of mycophenolate mofetil in pharmaceutical formulations*. J Pharm Anal, 2018. **8**(2): p. 131-137.
90. Huang, H., et al., *Highly efficient electrolytic exfoliation of graphite into graphene sheets based on Li ions intercalation–expansion–microexplosion mechanism*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(21): p. 10452.

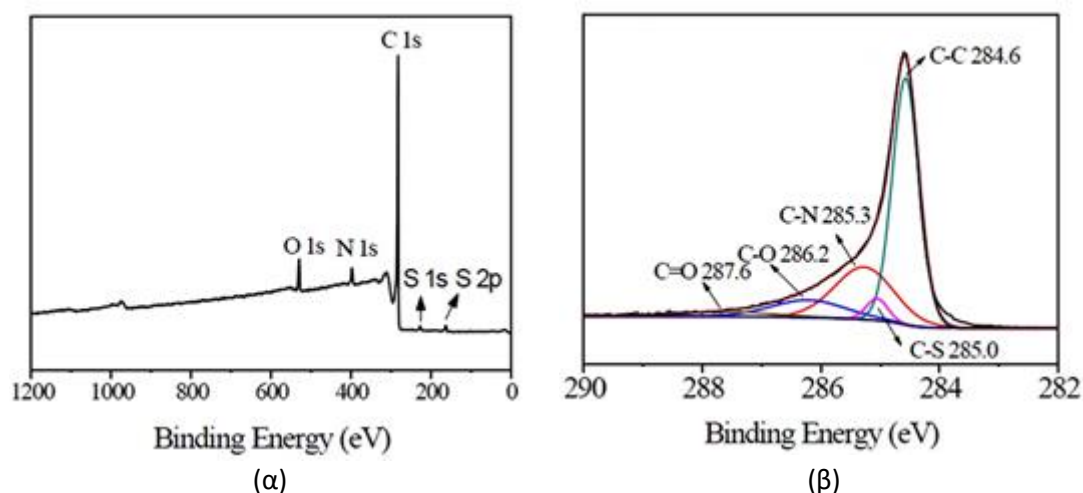
8 Παράρτημα

8.1 XPS – Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτινών Χ

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών Χ, XPS, αποτελεί άλλη μία τεχνική για την ανάλυση της επιφάνειας των υλικών. Συνήθως, για το GO και το rGO η κορυφή C1s αναλύεται σε 5 επιμέρους κορυφές, οι οποίες προέρχονται από τα άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό (284.6eV), τους δεσμούς C-OH (285.7eV), C-O-C (286.7eV), C=O (288.0eV) και O-C=O (289.1eV) [17]. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα αναλύσεων XPS, καθώς και οι αντίστοιχες εικόνες SEM των υλικών.

8.1.1 Σύνθεση GO με καθοδική ηλεκτροχημική μέθοδο

Στη συγκεκριμένη μελέτη ο ηλεκτρολύτης αποτελούνταν από χλωριούχο νάτριο NaCl, διμέθυλο σουλφοξείδιο DMSO και άλας θειονίνης ως σταθεροποιητικό παράγοντα. Η παρουσία των κορυφών N1s, S1s και S2p στο διάγραμμα XPS επιβεβαιώνει την απορρόφηση των κατιόντων θειονίνης στην επιφάνεια του GO (Εικόνα 27). Με βάση τη σύσταση του υλικού υπολογίστηκε ο λόγος C/O ίσος με 1:12.5, ο οποίος είναι σημαντικά χαμηλότερος από τον μέσο λόγο C/O που συνήθως επιτυγχάνεται για το rGO, αποδεικνύοντας την χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο [82].



Εικόνα 27: (α) Φάσμα XPS του GO και (β) Φάσμα XPS της κορυφής C1s

8.1.2 Διαχωρισμός γραφίτη με χρήση ιοντικών υγρών

Στη συγκεκριμένη βιβλιογραφική μελέτη, διογκωμένος γραφίτης (expanded graphite) διασπάρθηκε σε διάλυμα ιοντικών υγρών και στη συνέχεια έγινε χρήση υπερήχων [83]. Μελετήθηκαν 4 διαφορετικά ιοντικά υγρά:

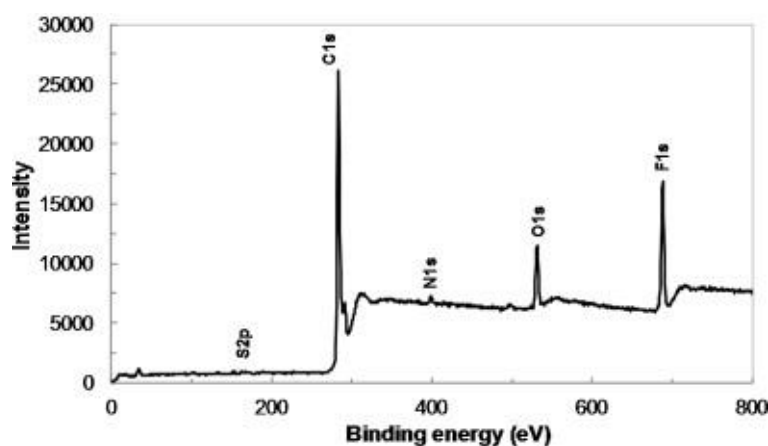
IL-1, 1-benzyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([BnzC₁im][NTf₂])

IL-2, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([bmim][NTf₂])

IL-3, 1-benzyl-3-methylimidazolium bromide ([BnzC₁im][Br])

IL-4, 1,3-bis(phenylmethyl)imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([([Bnz]₂im][NTf₂])

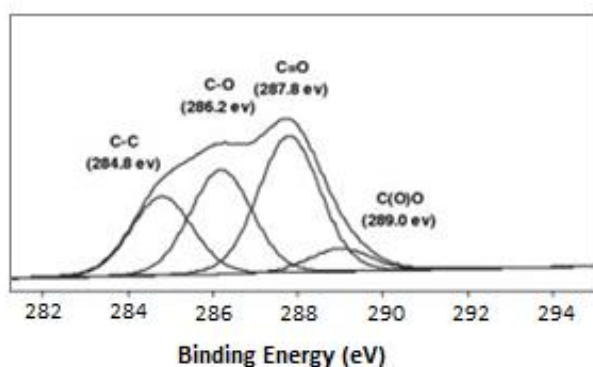
Έγινε ανάλυση XPS (Εικόνα 28) για τον έλεγχο της παρουσίας ιόντων στην επιφάνεια του γραφενίου, λόγω της κατεργασίας. Η παρουσία θείου, φθορίου και αζώτου υποδηλώνει την ύπαρξη κατιόντων στο προϊόν, που οφείλεται στους ισχυρούς μη ομοιοπολικούς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ του γραφενίου και των ιοντικών υγρών.



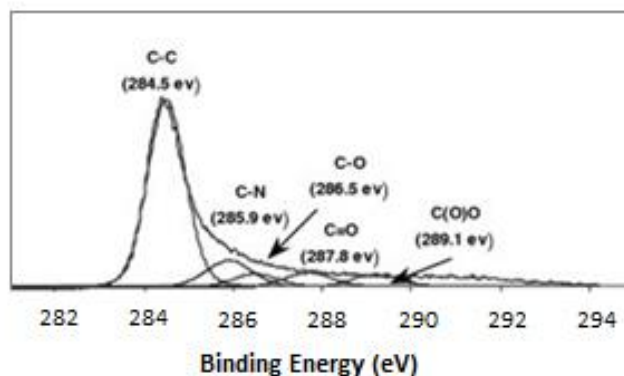
Εικόνα 28: Διάγραμμα XRD φιλμ γραφενίου που προέκυψε με χρήση του IL-4

8.1.3 Σύνθεση rGO με χημική αναγωγή

Αρχικά παράχθηκε GO με τη μέθοδο Hummers και ακολούθησε αναγωγή με χρήση ένυδρης υδραζίνης. Με βάση την ανάλυση XPS για το GO (Εικόνα 29), φαίνεται ότι τα στρώματα γραφίτη έχουν οξειδωθεί σε σημαντικό βαθμό και παρουσιάζονται τέσσερις κορυφές που αντιστοιχούν σε άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με οξυγόνο για διαφορετικές λειτουργικές ομάδες (C-C, C-O, O-C=O, C=O). Η ανάλυση για το rGO έδωσε τις ίδιες κορυφές, εξαιτίας της παρουσίας των οξυγονούχων ομάδων, όμως με μικρότερη ένταση, που αποδεικνύει την αποτελεσματική αναγωγή. Επίσης, στο φάσμα XPS του rGO εμφανίζεται μία επιπλέον κορυφή, η οποία οφείλεται στο δεσμό του άνθρακα με το άζωτο, λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων υδραζίνης [29].



(α)



(β)

Εικόνα 29: Φάσμα XPS (α) GO και (β) rGO

8.2 Πρόσθετα

Η έντονη οξειδωση των παραγόμενων φύλλων GO αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα της ανοδικής ηλεκτροχημικής σύνθεσης GO. Αυτή μπορεί να περιοριστεί με τη χρήση αλάτων ως ηλεκτρολύτη αντί για το αντίστοιχο οξύ. Ωστόσο, οι ρίζες οξυγόνου ($\cdot O$), που προκύπτουν κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, ευθύνονται επίσης σε μεγάλο βαθμό για την οξειδωση του προϊόντος. Γι' αυτό, είναι σημαντική η προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη, το οποίο θα δεσμεύσει αυτές τις ρίζες. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αναγωγικά μέσα δεν αυξάνουν την αποδοτικότητα της διεργασίας, επιδρούν μόνο στην ποιότητα του προϊόντος. Μερικά αναγωγικά μέσα που έχουν μελετηθεί είναι το ασκορβικό οξύ, το (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl TEMPO, το βοροϋβρίδιο του νατρίου $NaBH_4$, το χλωριούχο νάτριο $NaCl$, καθώς και διάφορες βάσεις [6, 66, 84, 85].

Οι Yang S. et al. [85] μελέτησαν τη δράση των πρόσθετων TEMPO, ασκορβικό οξύ και $NaBH_4$ σε διάλυμα ηλεκτρολύτη $(NH_4)_2SO_4$. Με βάση τις τιμές του λόγου I_D/I_G , επιβεβαιώθηκε η πολύ χαμηλή πυκνότητα ατελειών στο πλέγμα. Ο λόγος C/O που επιτεύχθηκε σε όλες τις περιπτώσεις είναι υψηλότερος από αυτόν άλλων υγρών χημικών μεθόδων. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και με τη χρήση των ηλεκτρολυτών K_2SO_4 και Na_2SO_4 . Τα πρόσθετα που μελετήθηκαν είναι ευρέως διαθέσιμα και δε δημιουργούν παραπροϊόντα. Ωστόσο, το $NaBH_4$ υδρολύεται στο νερό, με αποτέλεσμα να απαιτείται συνεχής προσθήκη επιπλέον ποσότητας, ενώ το TEMPO, αν και είναι το πιο αποτελεσματικό, πρόκειται για μία πολύπλοκη και ακριβή ουσία.

Επειδή το TEMPO έχει υψηλό κόστος και έχει βρεθεί ότι προσροφάται στο πλέγμα των παραγόμενων φύλλων GO, προκύπτει η ανάγκη για εύρεση κάποιου άλλου αναγωγικού μέσου εξίσου αποτελεσματικού. Εξετάστηκε η επίδραση του $NaCl$ στο βαθμό οξειδωσης των στρωμάτων γραφενίου με χρήση υδατικού διαλύματος 0.1M Na_2SO_4 ως ηλεκτρολύτη. Βρέθηκε ότι η προσθήκη $NaCl$ σε ηλεκτρολύτη με ιόντα θείου μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή GO με λόγο C/O στο εύρος 33-50, που είναι η υψηλότερη τιμή που έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα. Για σύγκριση των αποτελεσμάτων μελετήθηκε η διεργασία στις ίδιες συνθήκες, αλλά με χρήση άλλων πρόσθετων, όπως $NaBH_4$ και ασκορβικού οξέως. Για το $NaCl$ υπολογίστηκε ο χαμηλότερος λόγος I_D/I_G . Παράχθηκαν φύλλα GO ενός έως πέντε στρωμάτων, επιβεβαιώνοντας ότι τα πρόσθετα δεν επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Το $NaCl$ αποτελεί κατάλληλο πρόσθετο για χρήση και σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς είναι αποτελεσματικό, φτηνό και ευρέως διαθέσιμο [84].

Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι η συγκέντρωση των πρόσθετων αποτελεί επίσης καθοριστική παράμετρο για τη διεργασία (

Πίνακας 28). Βρέθηκε ότι για 0.1M ασκορβικού οξέως και $NaBH_4$ και για 1M $NaCl$ ο διαχωρισμός δεν επιτεύχθηκε, υποδηλώνοντας ότι τα πρόσθετα εμπόδισαν την ενσωμάτωση των ιόντων θείου στο πλέγμα [84].

Πίνακας 28: Λόγοι C/O για ηλεκτρολύτη 0.1M Na_2SO_4 και για χρήση πρόσθετων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις [84]

Πρόσθετο	Συγκέντρωση πρόσθετου (M)	Λόγος C/O
Κανένα	0.00	11.11

NaCl	0.01	4.17
	0.05	20.00
	0.10	33.33
	0.20	33.33
	0.50	33.33
KCl	0.01	7.69
	0.05	50.00
	0.10	25.00
	0.25	50.00
NaBr	0.01	5.26
	0.10	9.09
NaI	0.01	6.25
	0.10	7.69
Na₂SO₃	0.01	5.26
	0.10	8.33
Κιτρικό νάτριο	0.01	7.14
	0.10	20.00
Ασκορβικό οξύ	0.01	8.33
NaBH₄	0.01	6.25
Αιθανόλη	0.02	5.00
	0.04	4.76
	0.20	4.17
	0.30	4.35
	0.40	4.17
	0.50	11.11
	0.70	16.67

Σε εργασία των Chuang C.-H. et al. [66] μελετήθηκε η σύνθεση GO με χρήση μίγματος 30% w/w KOH/ 13.5% w/w H₂SO₄ ως ηλεκτρολύτη. Από τον χαρακτηρισμό του GO βρέθηκε ότι παράχθηκαν φύλλα περίπου 6 στρωμάτων με ομοιόμορφο πάχος, λεία επιφάνεια και λόγο I_D/I_G 11 φορές χαμηλότερο από αυτόν που παρατηρείται συνήθως για το rGO, αποδεικνύοντας ότι το παραγόμενο προϊόν έχει ελάχιστες ατέλειες και οξυγονούχες ομάδες στο πλέγμα του.

8.3 Προ-κατεργασία ηλεκτροδίων – Pre-treatment

Ο διαχωρισμός μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικός εάν έχει προηγηθεί κατεργασία του ηλεκτροδίου γραφίτη πριν ξεκινήσει η διεργασία, καθώς αυτή μπορεί να προκαλέσει αύξηση της απόδοσης της διεργασίας και χαμηλότερο λόγο C/O. Μπορεί να συμβεί με διάφορους τρόπους και να περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα στάδια. Η προ-κατεργασία του ηλεκτροδίου μπορεί να είναι και καθοδική, παρόλο που η διεργασία που θα ακολουθήσει είναι ανοδική [51]. Συνήθως γίνεται με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου σε κάποιο πυκνό οξύ για μεγάλο χρονικό διάστημα ή εφαρμογή μικρής διαφοράς δυναμικού, θετικής ή αρνητικής, για μερικά λεπτά. Έτσι, τα ιόντα του οξέος σταδιακά ενσωματώνονται στα κενά του πλέγματος, μετατρέποντας το υλικό σε υγροσκοπικό. Όταν το ηλεκτρόδιο υπόκειται σε ηλεκτροχημική επεξεργασία, η υψηλή συγκέντρωση των ιόντων στο πλέγμα συμβάλλει στον εκτεταμένο αρχικό διαχωρισμό των στρωμάτων, που διευκολύνει την επιπλέον ενσωμάτωση ιόντων. Η

προ-κατεργασία δεν είναι το ίδιο αποτελεσματική για όλους τους τύπους ηλεκτροδίων, καθώς εξαρτάται από το ποσοστό των ατελειών που αυτά διαθέτουν. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο φύλλο γραφίτη, η κατεργασία είναι αρκετά αποτελεσματική, ενώ για ηλεκτρόδιο HOPG, εξαιτίας της υψηλής πυκνότητάς του, αυτή δεν οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης [8, 17, 18, 86].

Εξετάστηκε η επίδραση της προ-κατεργασίας ενός ηλεκτροδίου φύλλου γραφίτη με πυκνό διάλυμα H_2SO_4 στην απόδοση της διεργασίας. Στη συνέχεια ακολούθησε ηλεκτροχημική επεξεργασία στις ίδιες συνθήκες για το κατεργασμένο και μη κατεργασμένο ηλεκτρόδιο. Αρχικά παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα του διαχωρισμένου προϊόντος που παράχθηκε ήταν μεγαλύτερη για το κατεργασμένο ηλεκτρόδιο. Επίσης, η απόδοση της διεργασίας αυξήθηκε σημαντικά. Η επεξεργασία του ηλεκτροδίου είχε ως συνέπεια το τελικό προϊόν να εμφανίσει αυξημένο λόγο C/O, χωρίς όμως αντίστοιχη αύξηση των δομικών ατελειών. Επομένως, η απόδοση της διεργασίας μπορεί να αυξηθεί σημαντικά απλά εμβαπτίζοντας το ηλεκτρόδιο σε διάλυμα πυκνού οξέος [86].

Οι Cao J. et al. [87] μελέτησαν τη σύνθεση ηλεκτροχημικού GO σε δύο στάδια, για αύξηση της απόδοσης της διεργασίας. Στο πρώτο στάδιο σχηματίστηκαν GICs (graphite intercalated compounds) με χρήση πυκνού διαλύματος H_2SO_4 ως ηλεκτρολύτη. Στο δεύτερο στάδιο έγινε ηλεκτροχημική σύνθεση GO με χρήση του GIC ως άνοδο και ηλεκτρολύτη 0.1M $(NH_4)_2SO_4$. Με τη μέθοδο αυτή παράχθηκαν γρήγορα ηλεκτροχημικά φύλλα GO κυρίως μονοστρωματικά, με χαμηλό βαθμό οξειδωσης και λίγες ατέλειες σε σχέση με το χημικά παραγμένο GO.

8.4 pH

Το pH του διαλύματος των ηλεκτρολυτών επηρεάζει σημαντικά την κινητική της διεργασίας και άρα την ενσωμάτωση των ιόντων στο πλέγμα του γραφίτη και το είδος του γραφιτικού προϊόντος που παράγεται. Σε όξινο pH (2.5-3) η ενσωμάτωση των ιόντων στο πλέγμα συμβαίνει πολύ εύκολα, με αποτέλεσμα τμήματα του διογκωμένου γραφίτη να αποκόπτονται από το ηλεκτρόδιο, χωρίς να έχει συμβεί αποτελεσματικός διαχωρισμός των στρωμάτων. Αυτό έχει ως συνέπεια η απόδοση της διεργασίας να είναι χαμηλή και να συντίθενται υλικά πολλών στρωμάτων με υψηλό ποσοστό οξυγονούχων ομάδων. Έτσι, συνήθως το pH ρυθμίζεται, με χρήση πρόσθετων, κοντά στο 7 όταν οι ηλεκτρολύτες περιλαμβάνουν άλατα του θείου, ενώ για άλλα ιόντα, που η απόδοσή τους είναι μικρότερη, διατηρείται σε όξινες τιμές [47, 50, 88].

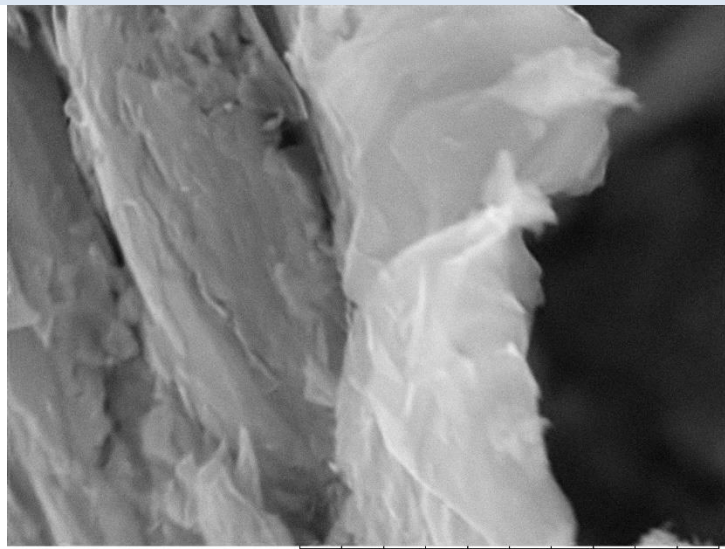
8.5 SEM

Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες SEM για τα υπόλοιπα δείγματα.

Πίνακας 29: SEM δείγματος ηλεκτροδίου γραφίτη

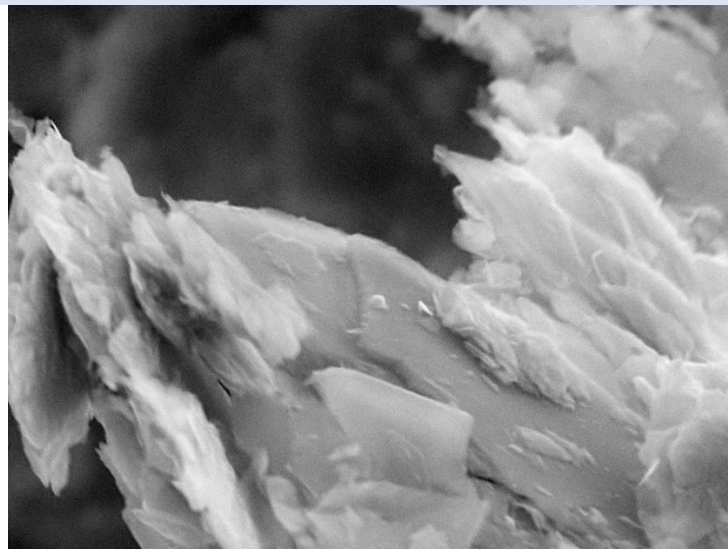
Δείγμα γραφίτη

Εικόνα SEM 1



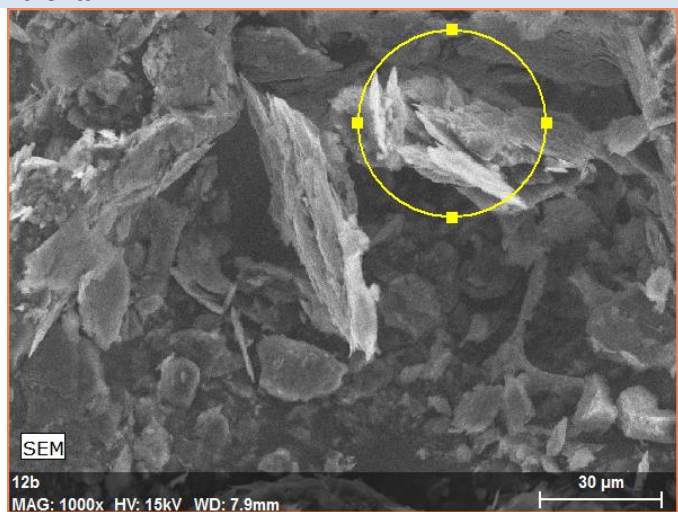
Test9208 2020/11/05 NMUD7.9 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



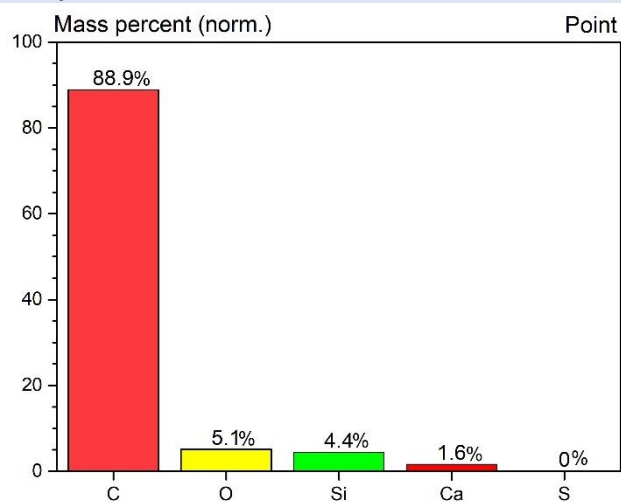
Test9205 2020/11/05 NMUD7.8 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

Φάσμα EDX



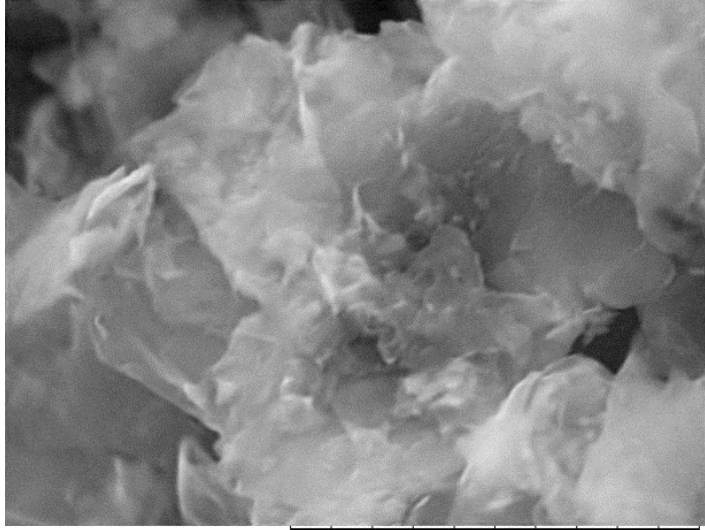
17.4

○ H₂SO₄

Πίνακας 30: SEM δείγματος G1MAHU

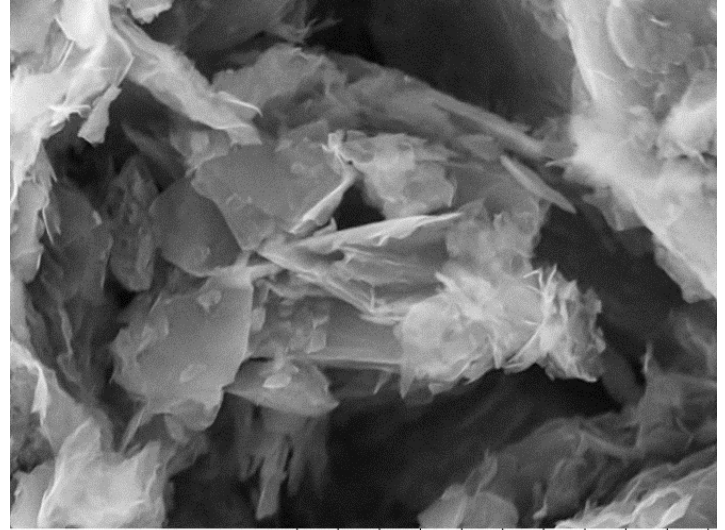
G1MAHU

Εικόνα SEM 1



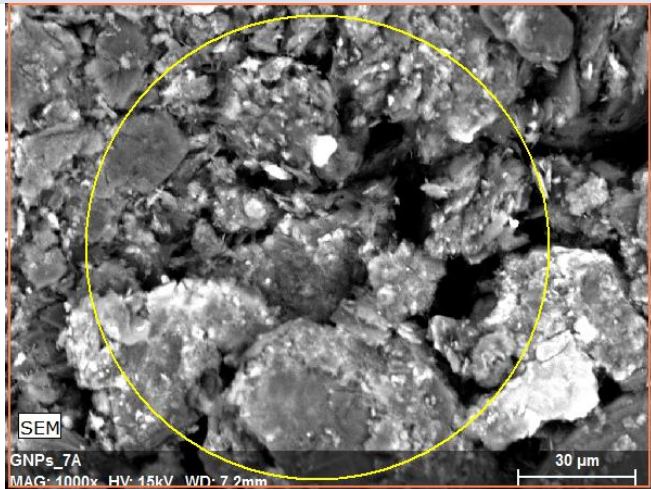
Test8000 2020/07/13 NMUD7.0 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



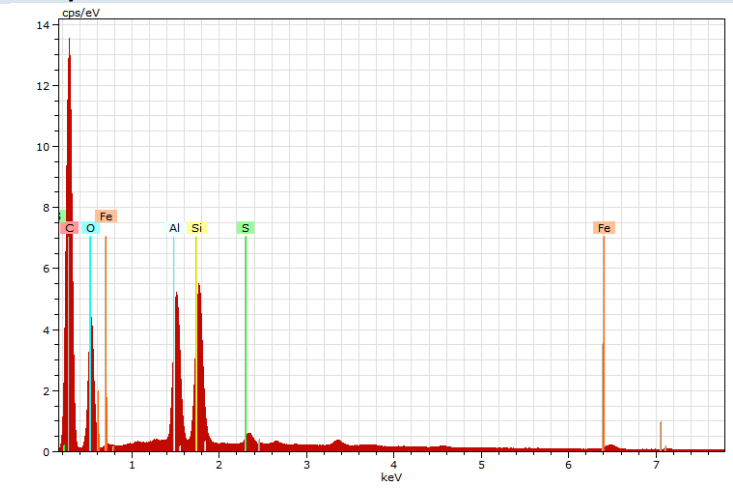
Test7997 2020/07/13 NMUD6.9 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



SEM
GNPs_7A
MAG: 1000x HV: 15kV WD: 7.2mm
C/O

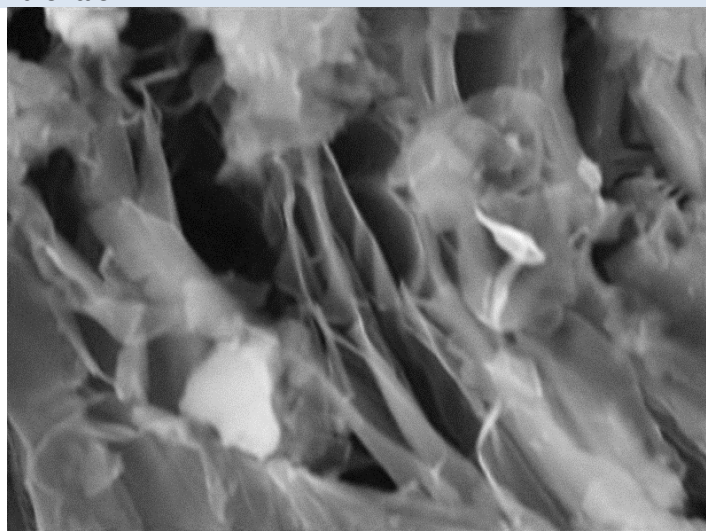
Φάσμα EDX



2

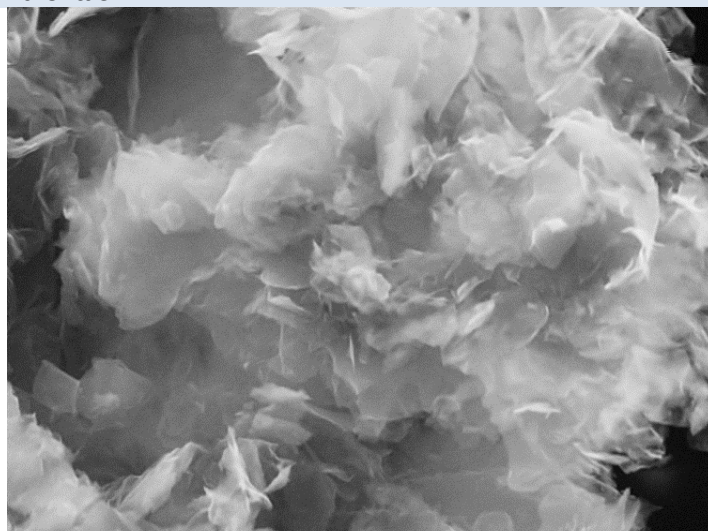
Δείγμα G0.1MAH

Εικόνα SEM 1



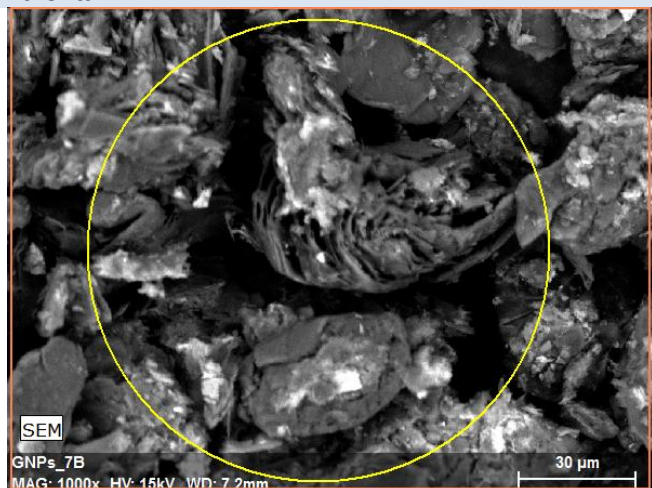
Test7990 2020/07/13 NMUD7.2 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



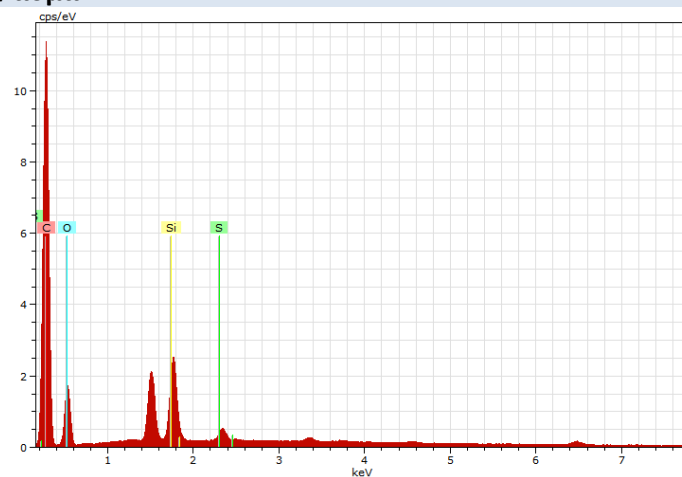
Test7982 2020/07/13 NMUD7.2 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

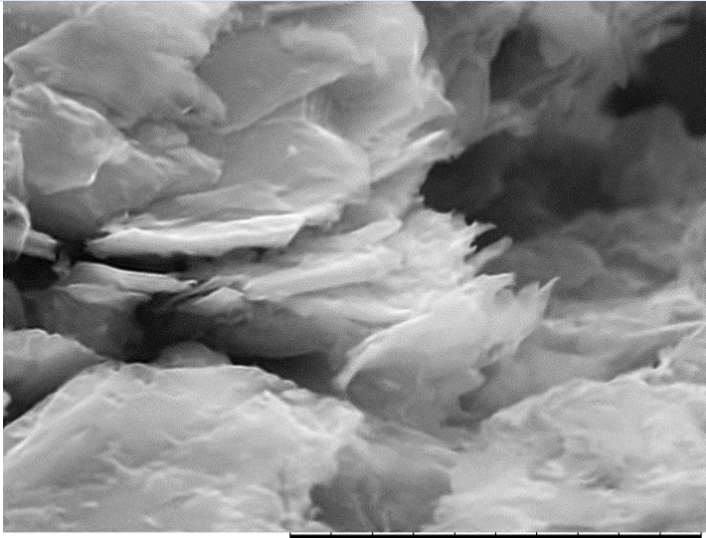
Φάσμα EDX



3.2

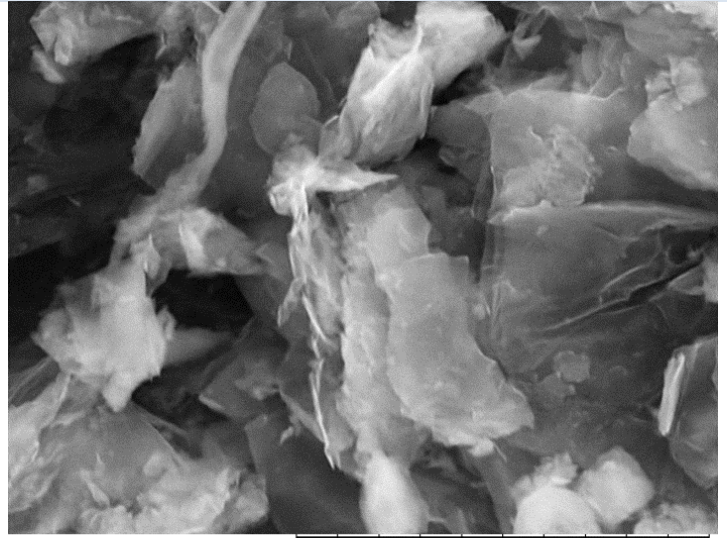
Δείγμα G1MAB

Εικόνα SEM 1



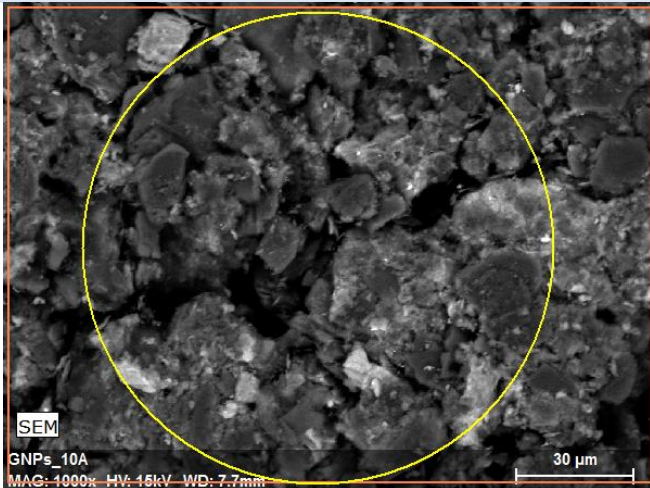
Test8113 2020/07/14 NMUD7.6 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



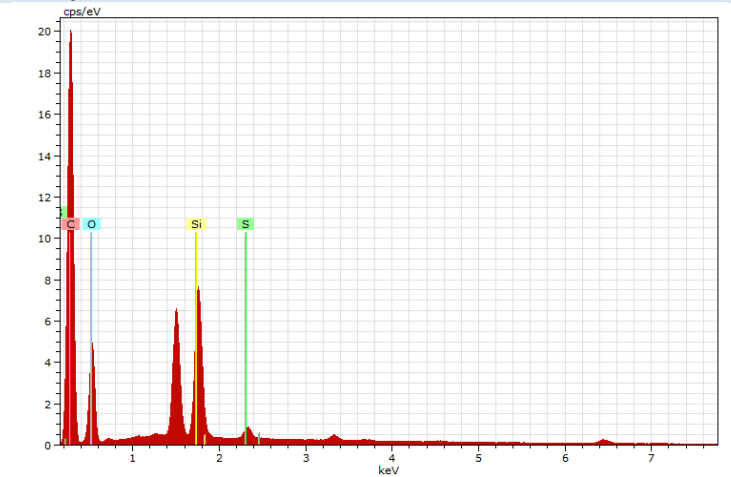
Test8121 2020/07/14 NMUD7.7 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

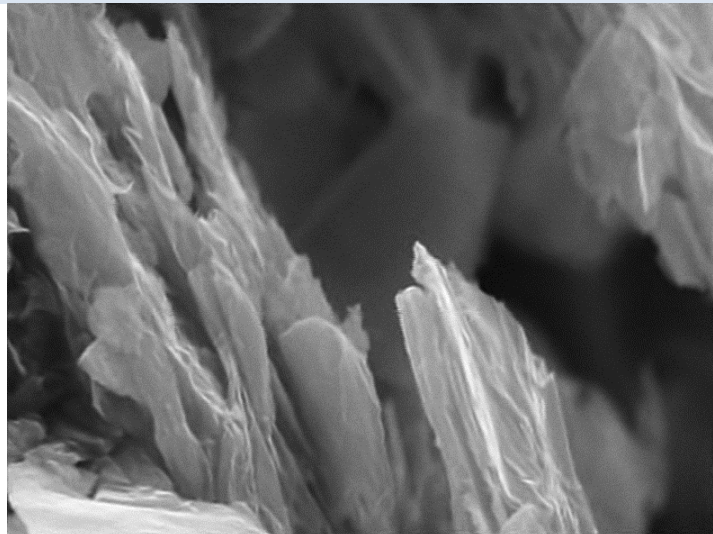
Φάσμα EDX



2.5

Δείγμα G1MAU

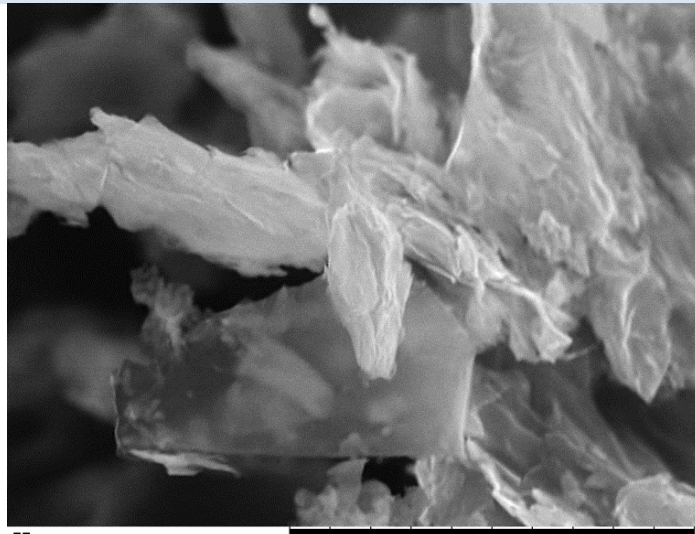
Εικόνα SEM 1



Test8106 2020/07/14 NMUD7.7 x10k 10 μm

Hitachi TM3030Plus

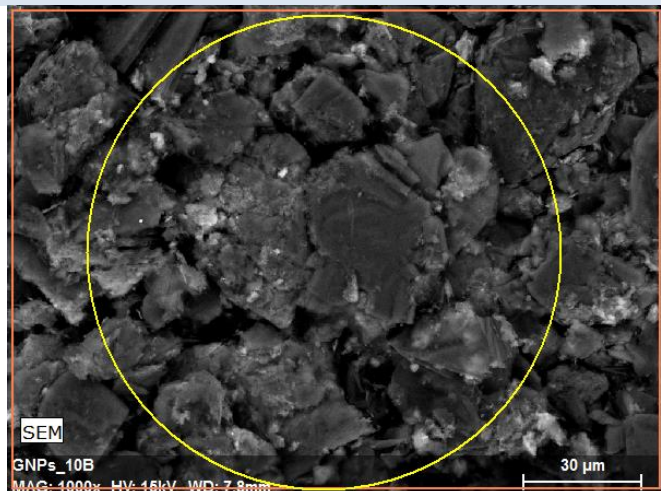
Εικόνα SEM 2



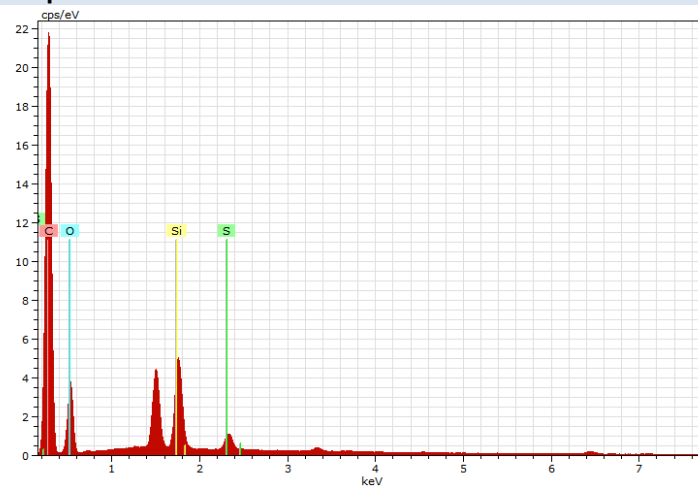
Test8101 2020/07/14 NMUD7.7 x5.0k 20 μm

Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



Φάσμα EDX

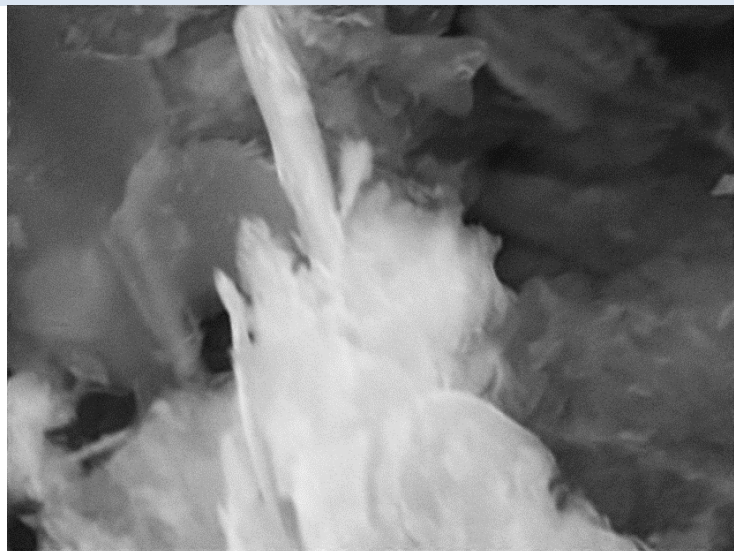


C/O

3

Δείγμα GAB

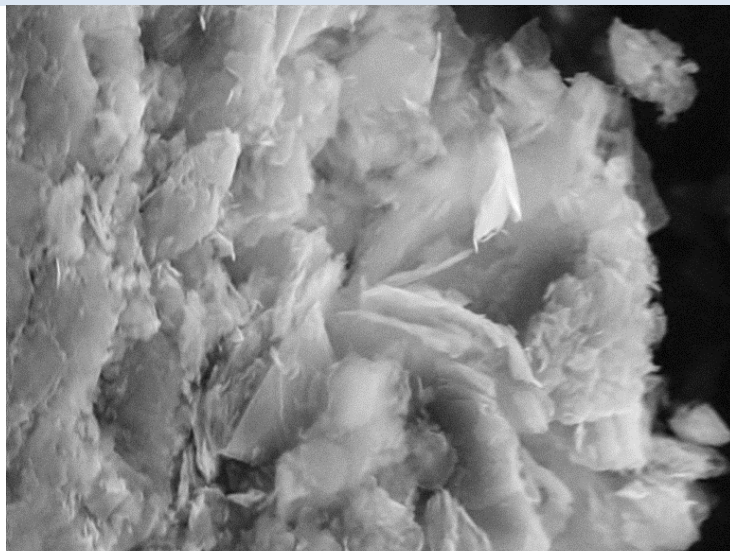
Εικόνα SEM 1



Test8168 2020/07/14 NMUD7.6 x10k 10 μm

Hitachi TM3030Plus

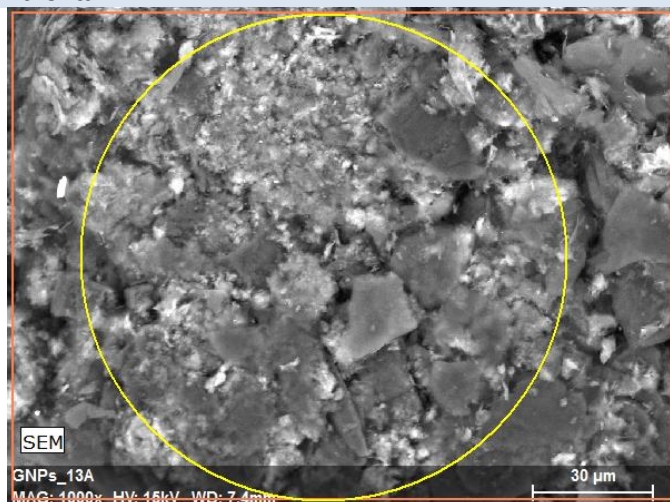
Εικόνα SEM 2



Test8177 2020/07/14 NMUD7.5 x5.0k 20 μm

Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX

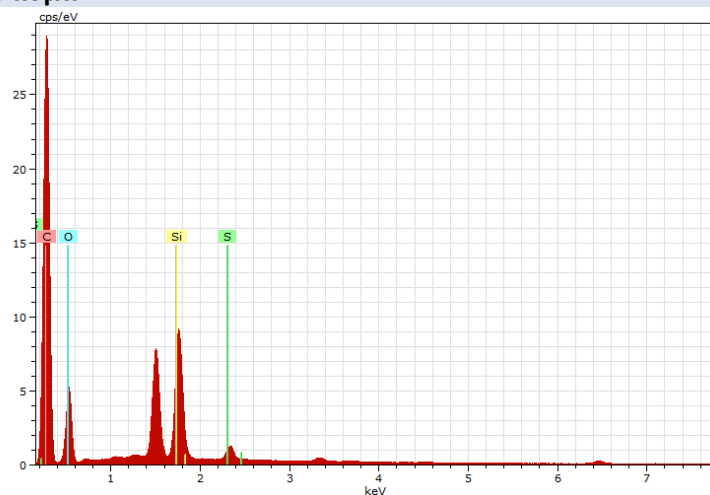


SEM

GNPs_13A
MAG: 4000x HV: 15kV WD: 7.4mm

C/O

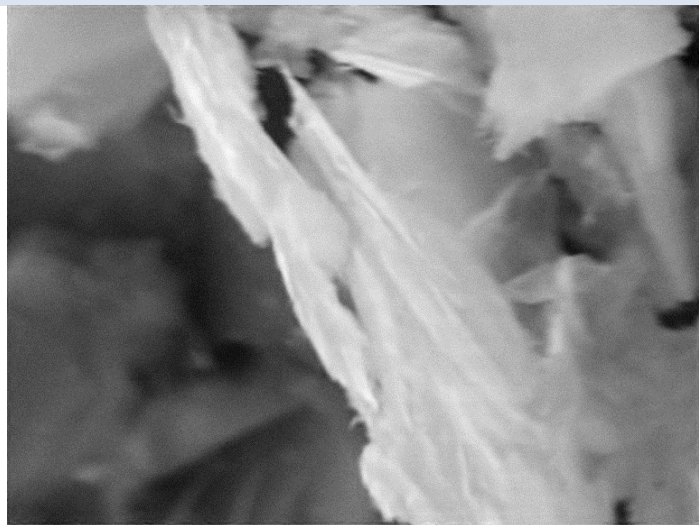
Φάσμα EDX



3

Δείγμα GAH1.5VB

Εικόνα SEM 1



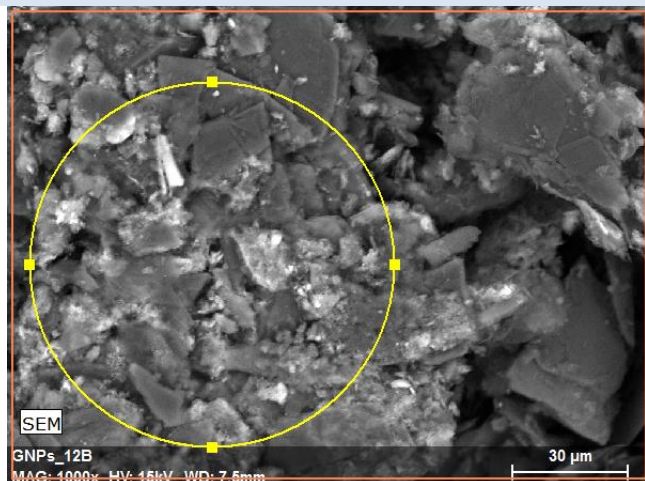
Test8154 2020/07/14 NMUD7.3 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



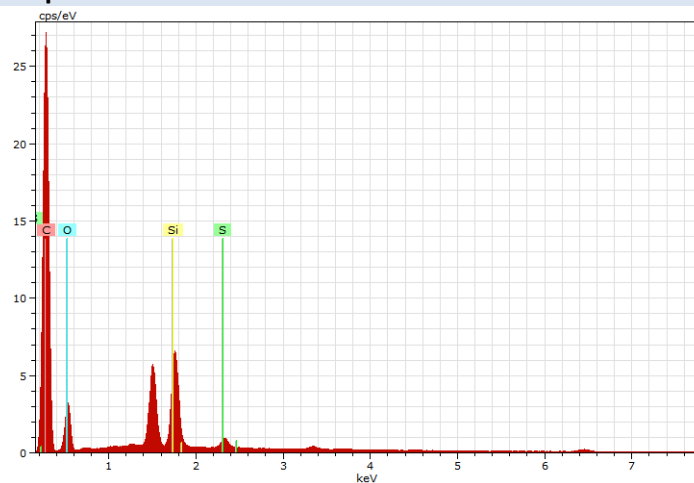
Test8150 2020/07/14 NMUD7.5 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



SEM
GNP_s_12B
MAG: 1000x HV: 15kV WD: 7.5mm 30 μm

Φάσμα EDX

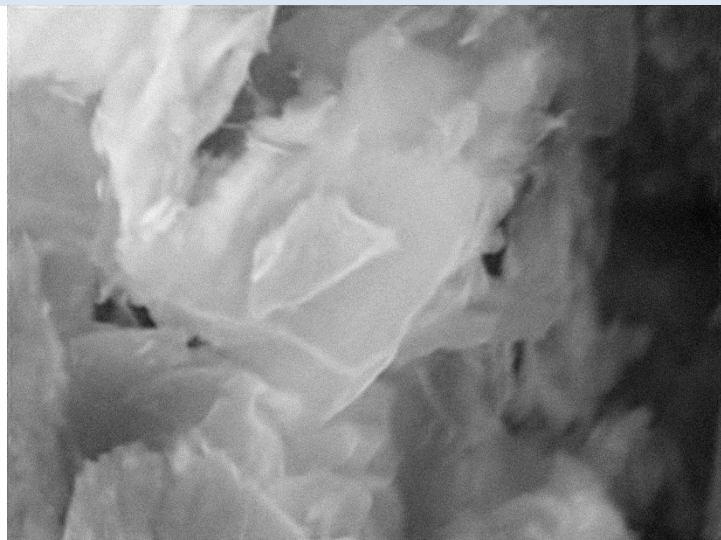


3.97

C/O

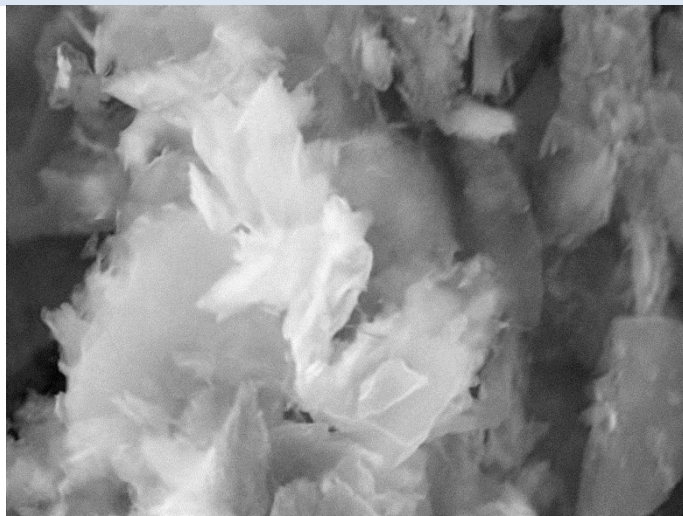
Δείγμα GAH3VB

Εικόνα SEM 1



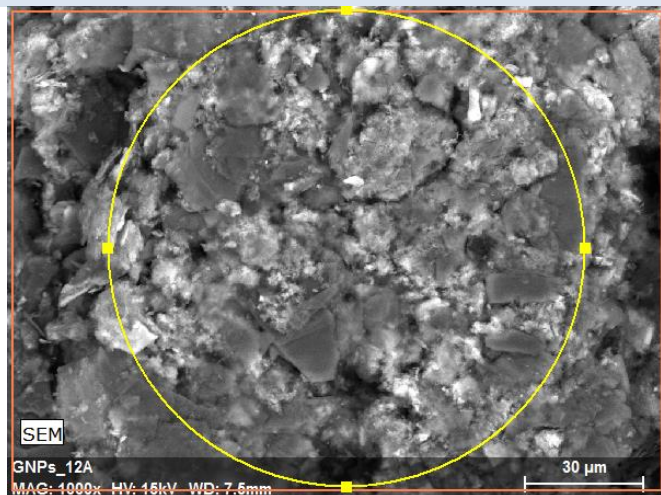
Test8160 2020/07/14 NMUD7.5 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



Test8161 2020/07/14 NMUD7.5 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

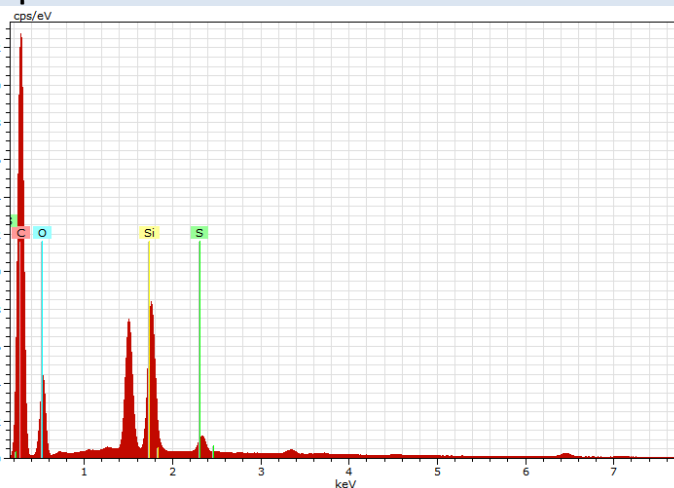
Εικόνα EDX



SEM

GNPs_12A
MAG: 4000x HV: 15kV WD: 7.5mm

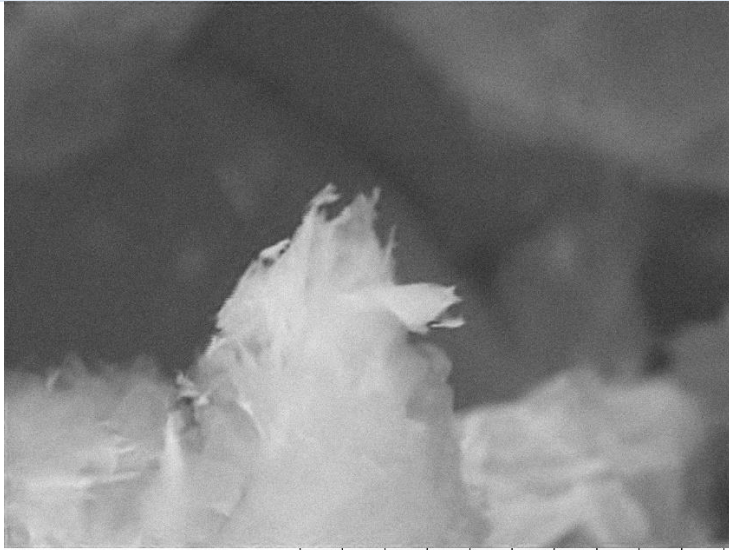
Φάσμα EDX



2.97

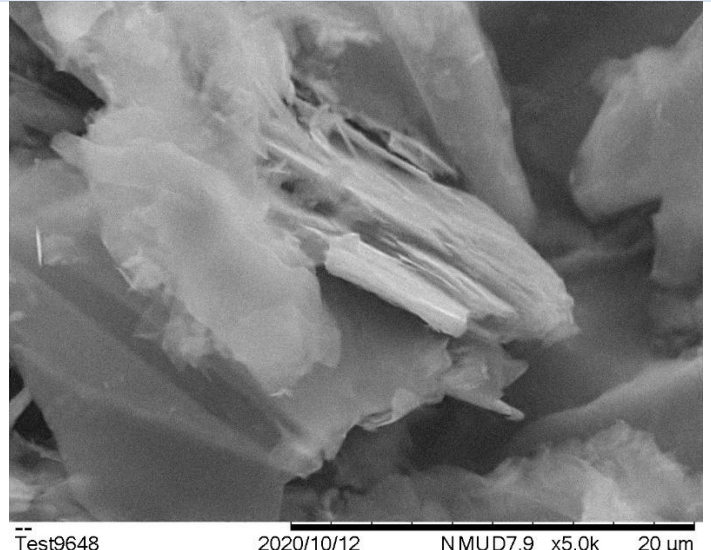
Δείγμα GAHB

Εικόνα SEM 1



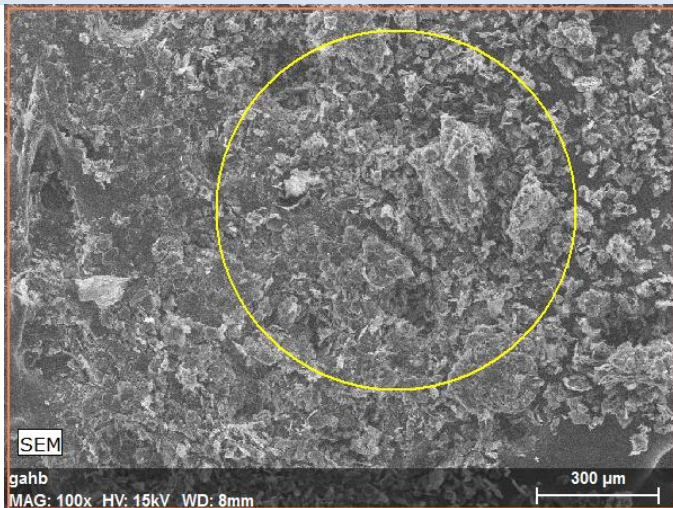
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



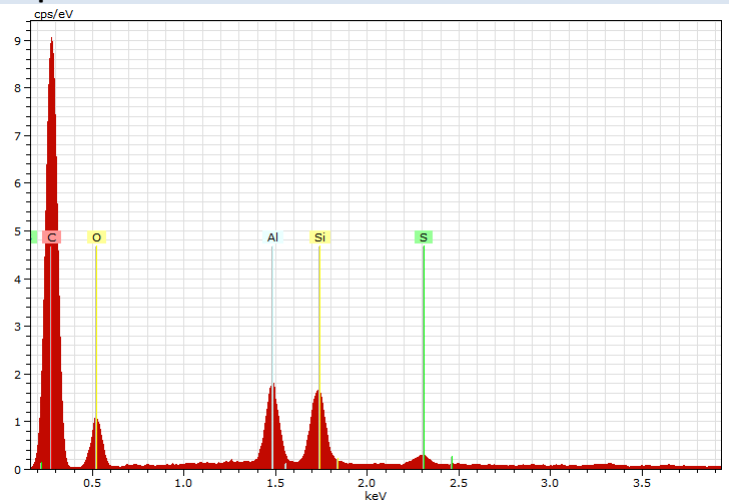
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

Φάσμα EDX



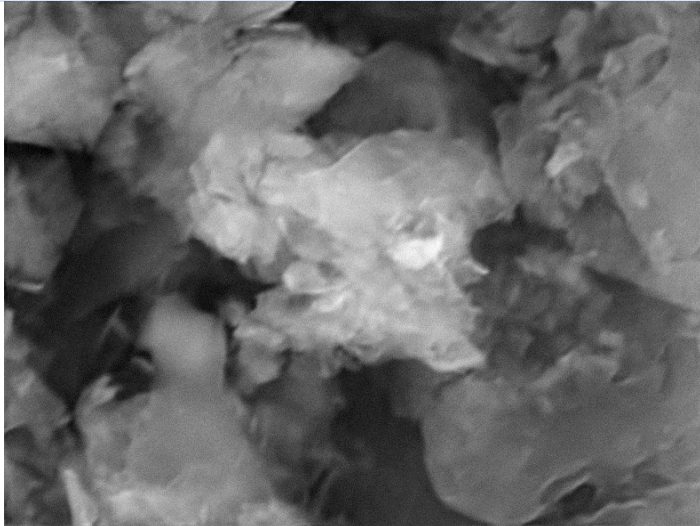
4.4

○ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Πίνακας 38: SEM δείγματος G0.1MBB

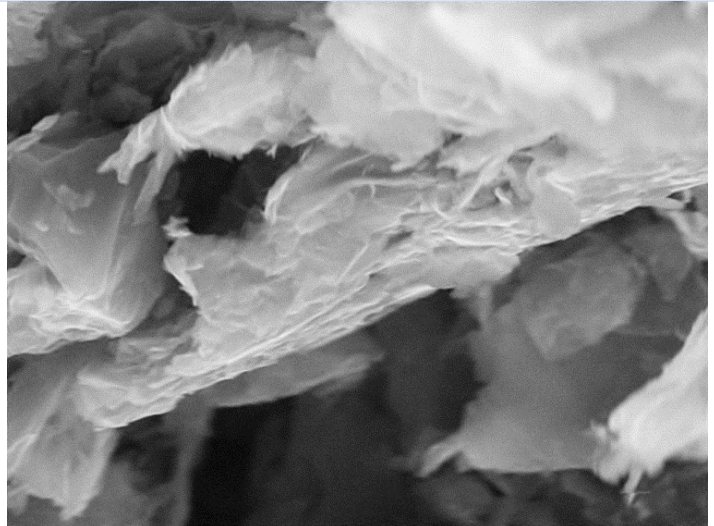
Δείγμα G0.1MBB

Εικόνα SEM 1



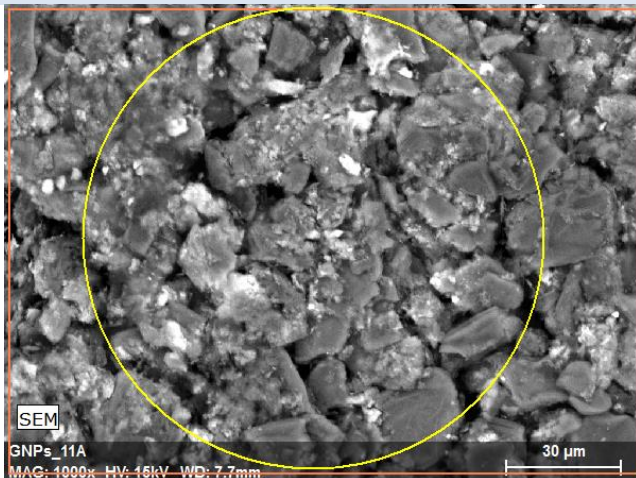
Test8141 2020/07/14 NMUD7.6 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



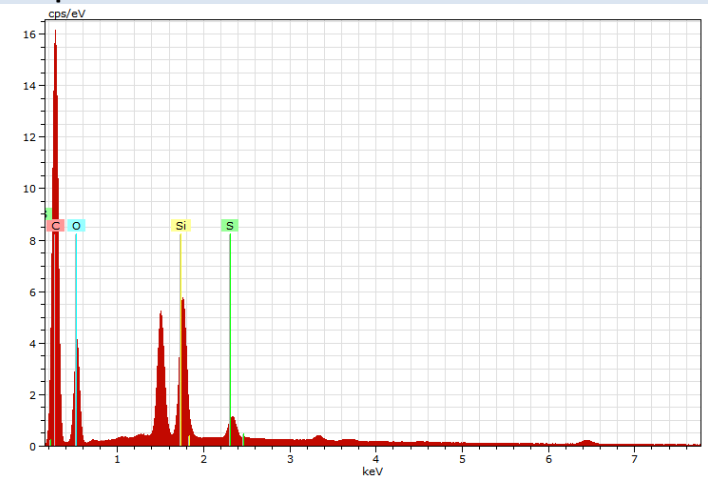
Test8146 2020/07/14 NMUD7.6 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



SEM
GNP_s_11A
MAG: 1000x HV: 15kV WD: 7.7mm
30 μm

Φάσμα EDX

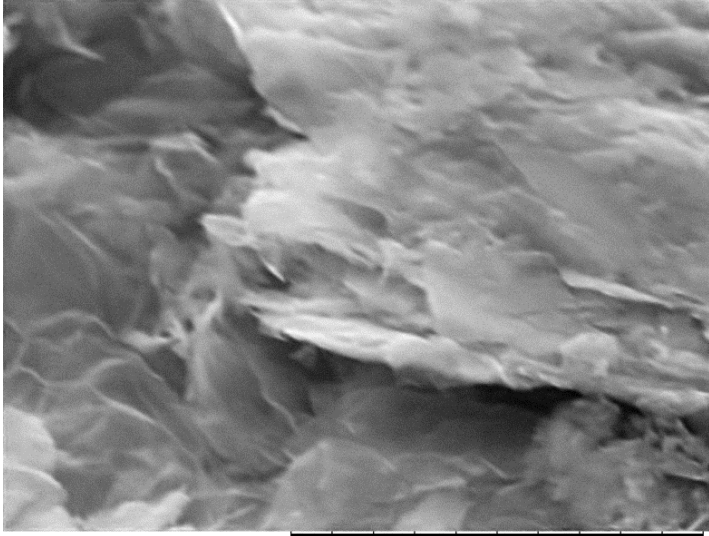


C/O

2.4

Δείγμα G0.1MBH

Εικόνα SEM 1



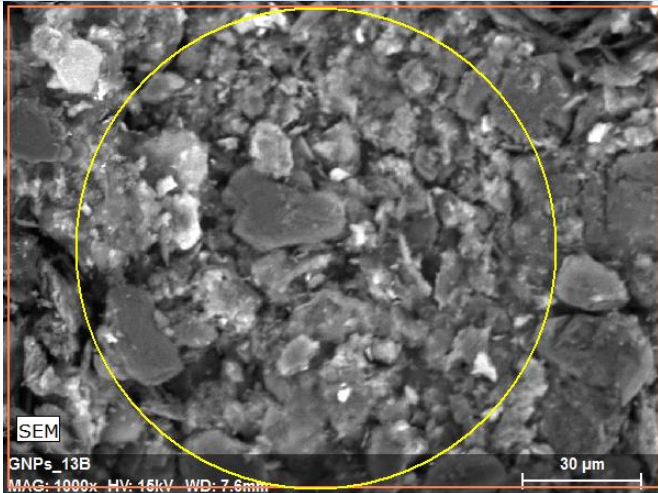
Test8183 2020/07/14 NMUD7.5 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



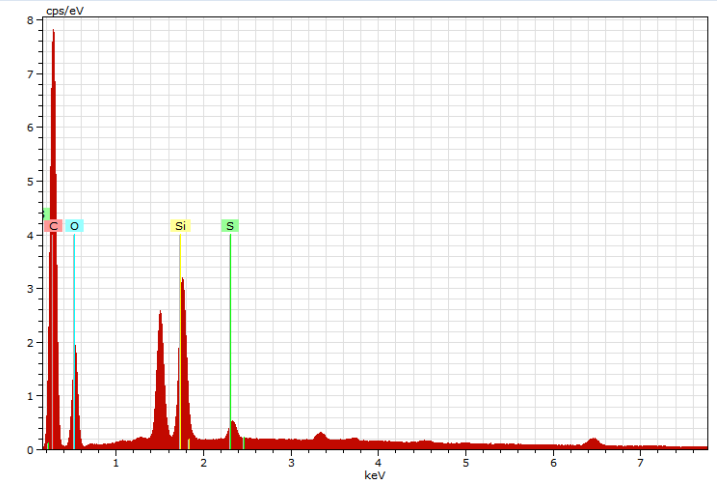
Test8190 2020/07/14 NMUD7.6 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

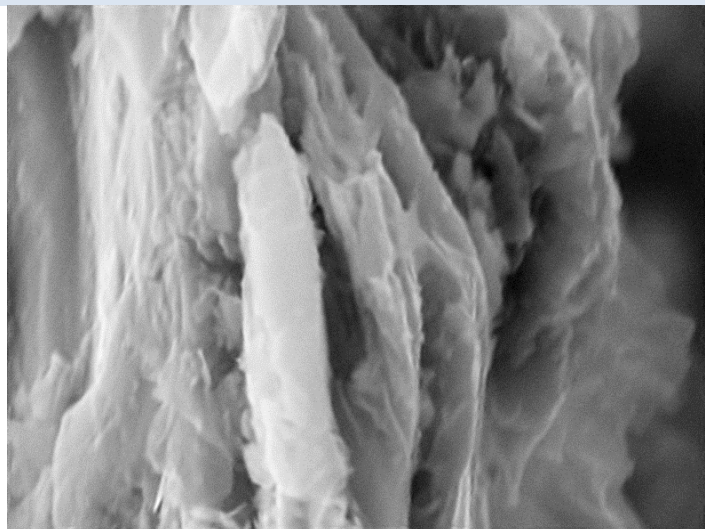
Φάσμα EDX



2.6

Δείγμα G0.1MBH2

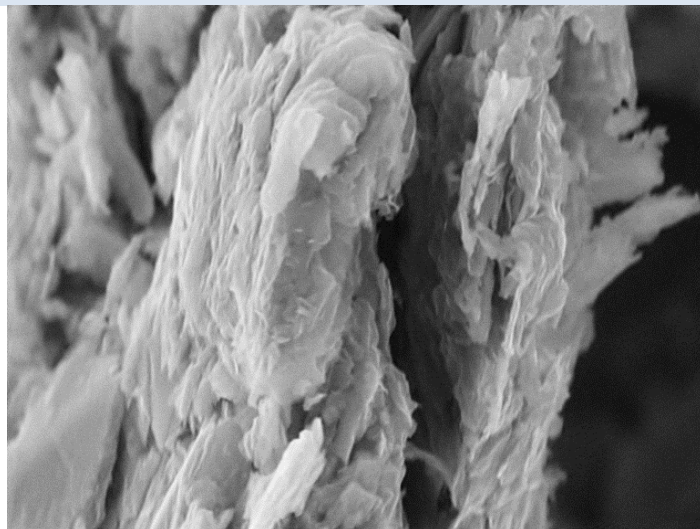
Εικόνα SEM 1



Test8227 2020/07/15 NMUD7.6 x10k 10 μm

Hitachi TM3030Plus

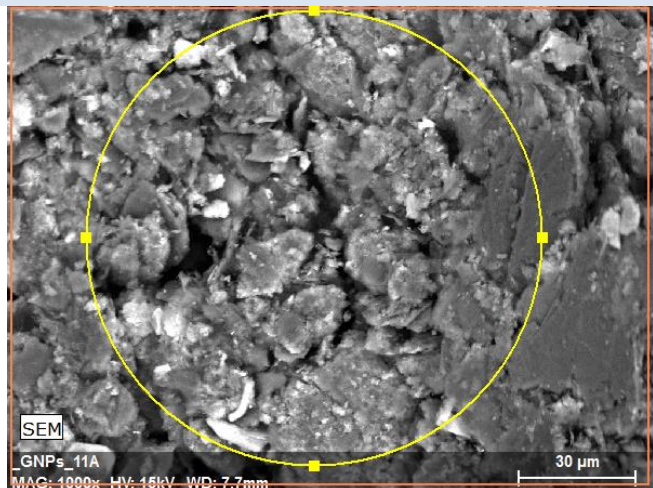
Εικόνα SEM 2



Test8232 2020/07/15 NMUD7.6 x5.0k 20 μm

Hitachi TM3030Plus

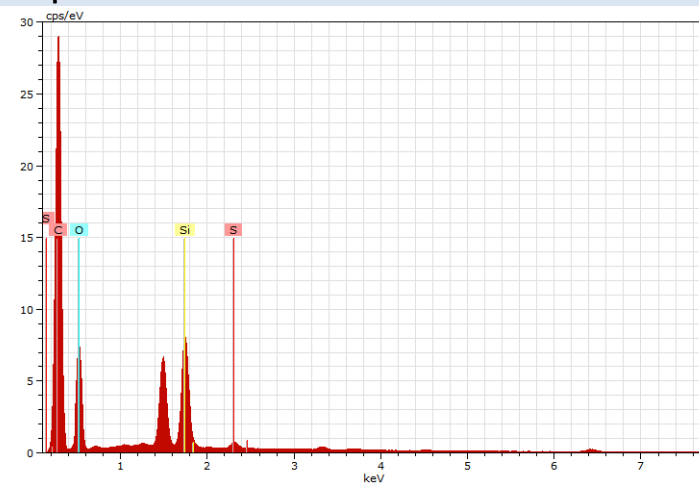
Εικόνα EDX



SEM
_GNPs_11A
MAG: 1000x HV: 15kV WD: 7.7mm
30 μm

C/O

Φάσμα EDX



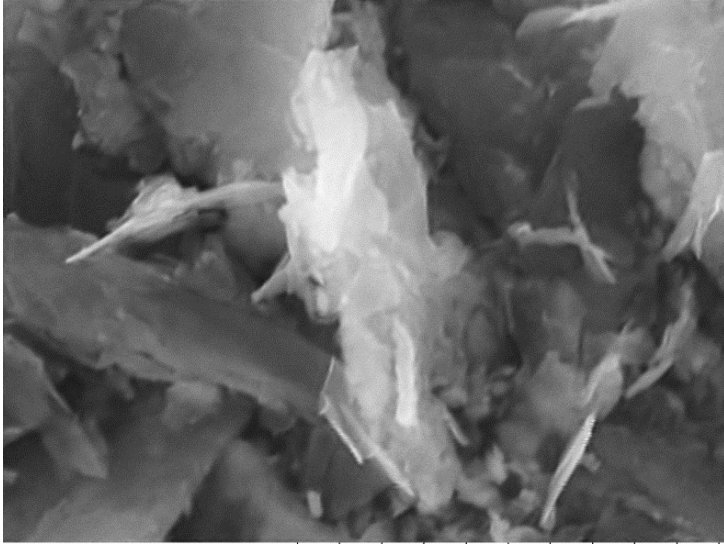
2.2

○ NaOH + H₂O₂

Πίνακας 41: SEM δείγματος GD1

Δείγμα GD1

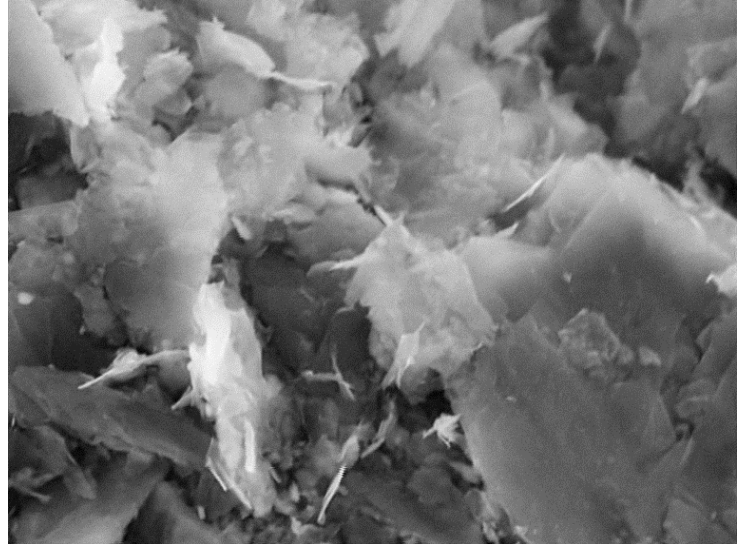
Εικόνα SEM 1



Test8201 2020/07/15 NMUD7.8 x10k 10 μm

Hitachi TM3030Plus

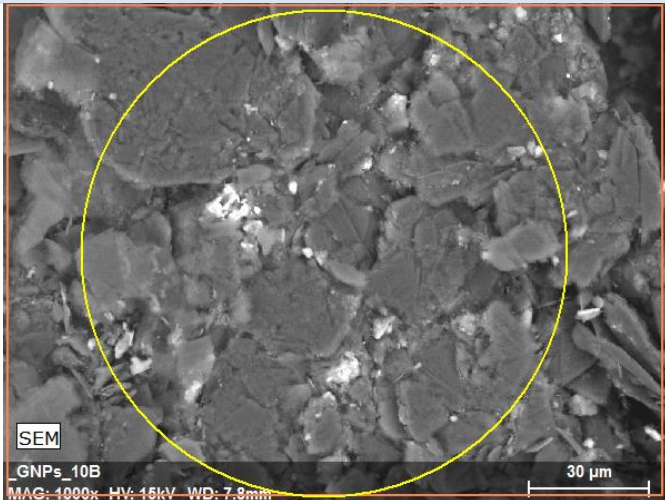
Εικόνα SEM 2



Test8199 2020/07/15 NMUD7.8 x5.0k 20 μm

Hitachi TM3030Plus

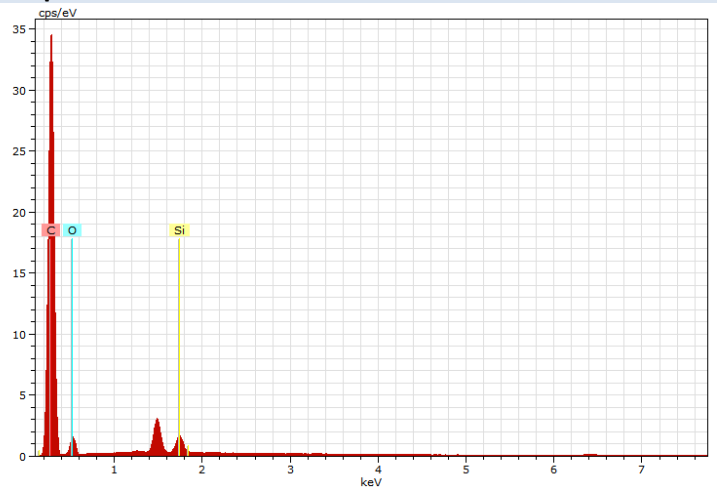
Εικόνα EDX



SEM
GNPs_10B
MAG: 4000x HV: 15kV WD: 7.9mm

C/O

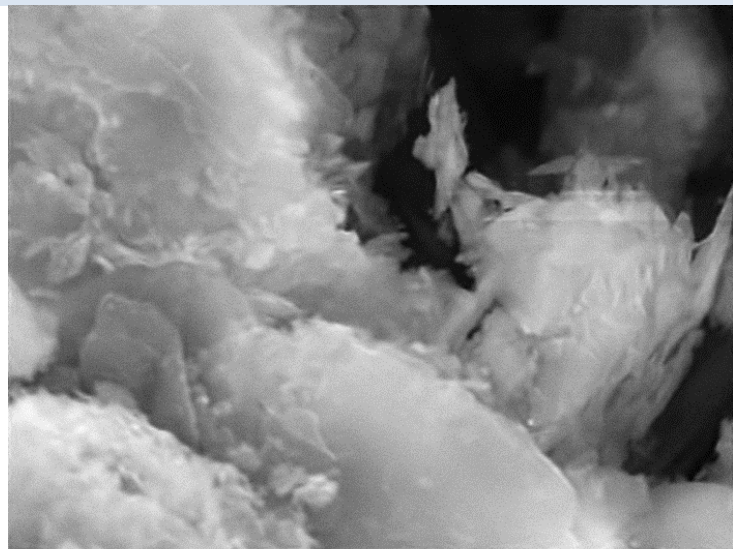
Φάσμα EDX



6.8

Δείγμα GD2

Εικόνα SEM 1



Test7972 2020/07/13 NMUD7.1 x10k 10 μm

Hitachi TM3030Plus

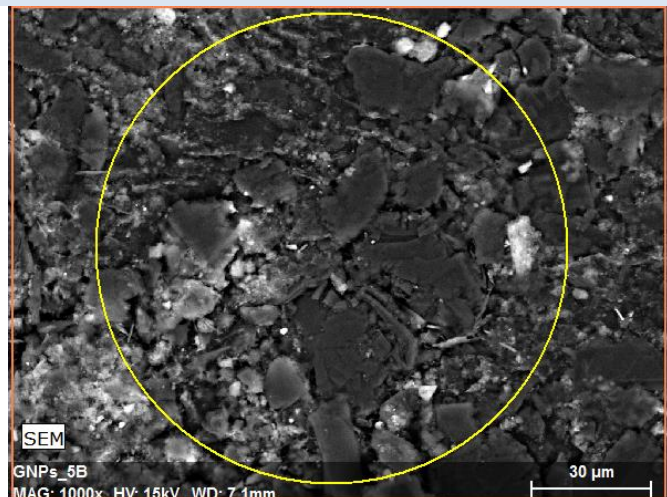
Εικόνα SEM 2



Test7977 2020/07/13 NMUD7.2 x5.0k 20 μm

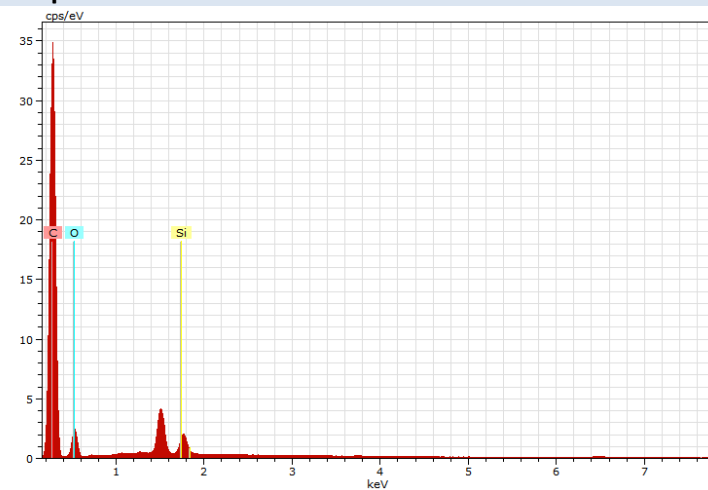
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

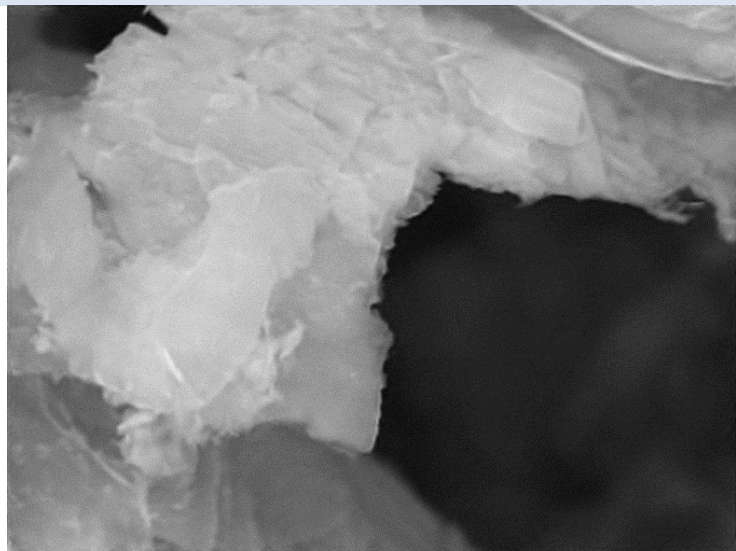
Φάσμα EDX



4.9

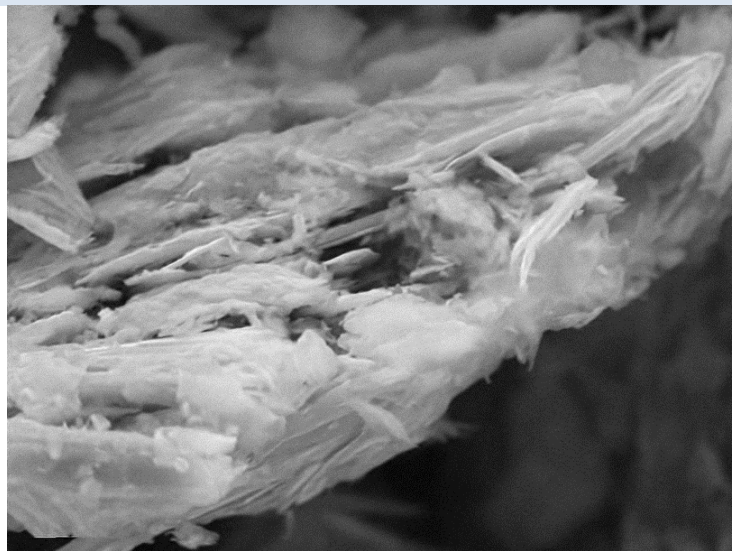
Δείγμα GD3

Εικόνα SEM 1



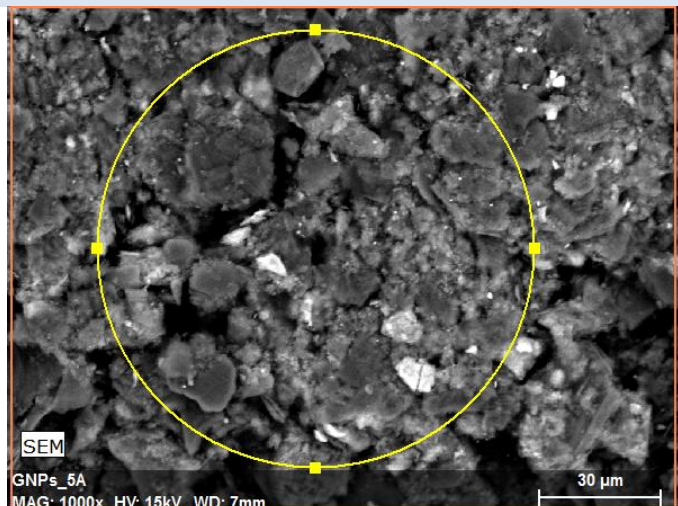
Test7964 2020/07/13 NMUD7.0 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



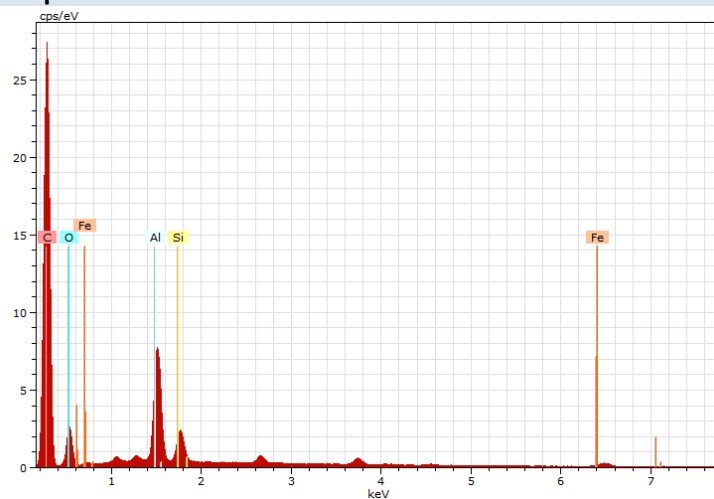
Test7967 2020/07/13 NMUD7.0 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



C/O

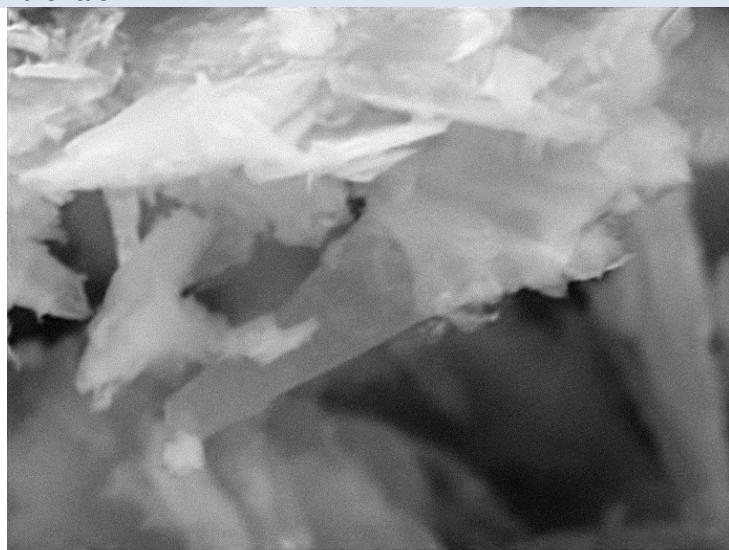
Φάσμα EDX



4.1

Δείγμα GD4

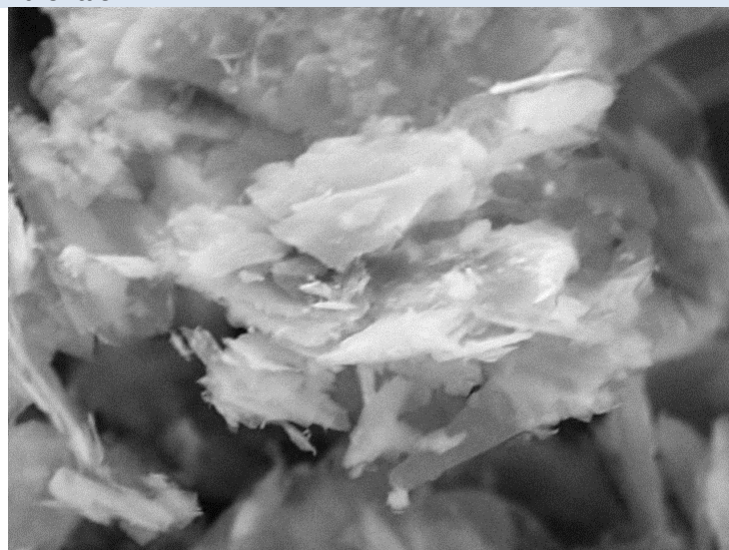
Εικόνα SEM 1



Test8214 2020/07/15 NMUD7.7 x10k 10 μm

Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



Test8210 2020/07/15 NMUD7.7 x5.0k 20 μm

Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



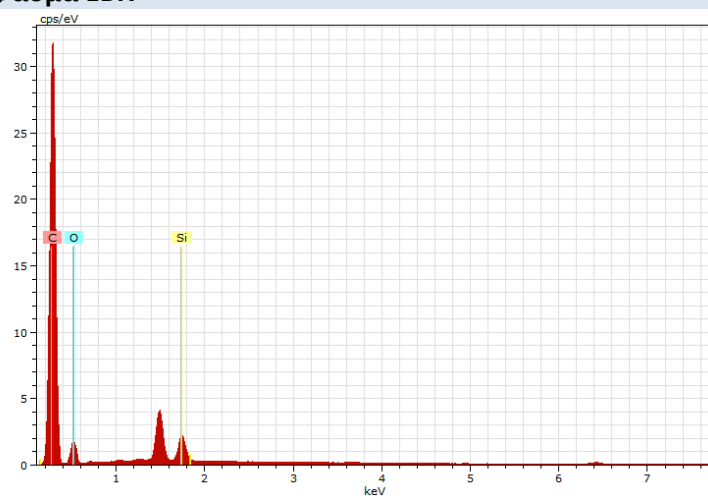
SEM

_GNPs_10A

MAG: 1000x HV: 15kV WD: 7.9mm

C/O

Φάσμα EDX



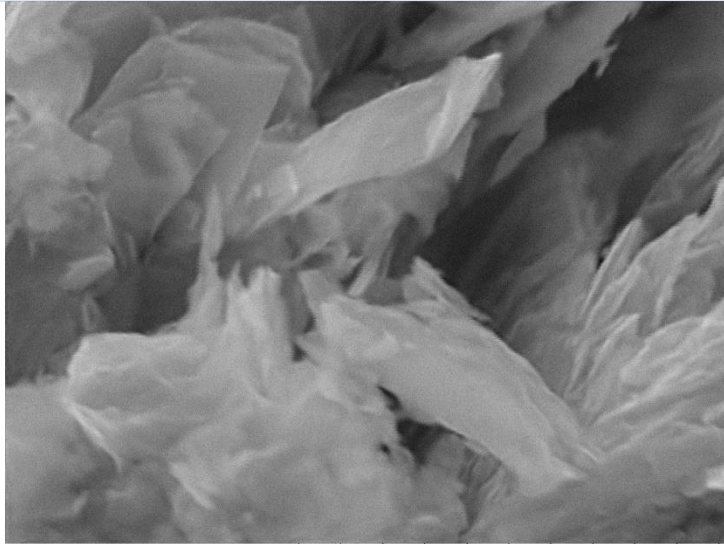
5.9

○ BmimBF₄ + H₂O

Πίνακας 45: SEM δείγματος GIL1

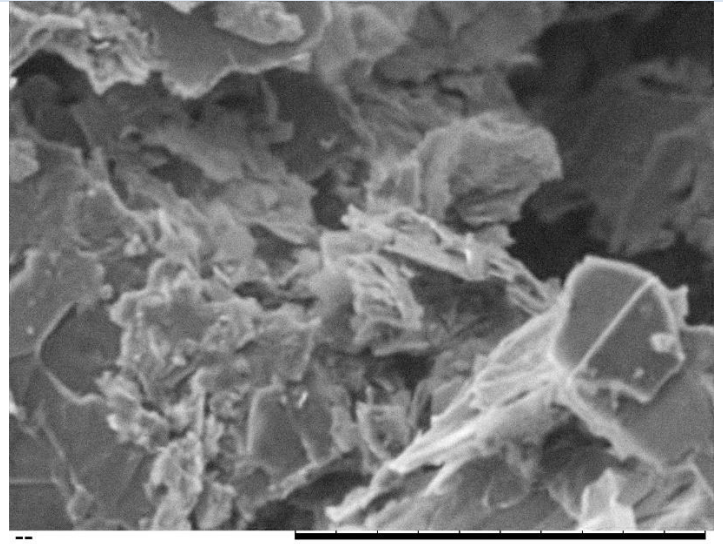
Δείγμα GIL1

Εικόνα SEM 1



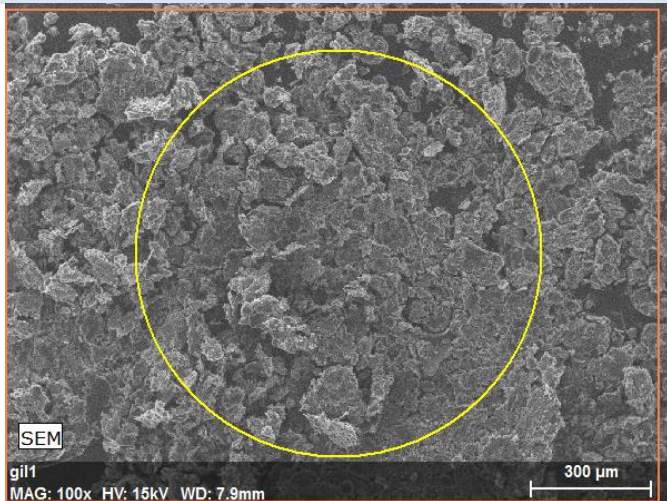
Test9589 2020/10/09 NMUD7.9 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2

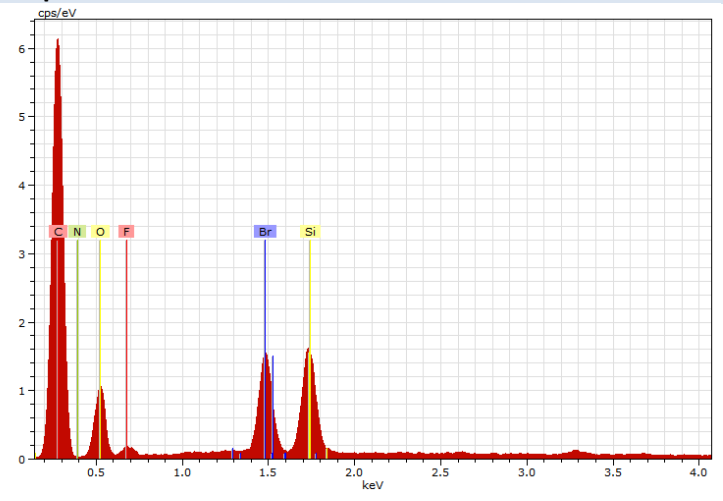


Test9586 2020/10/09 h MUD8.0 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



Φάσμα EDX

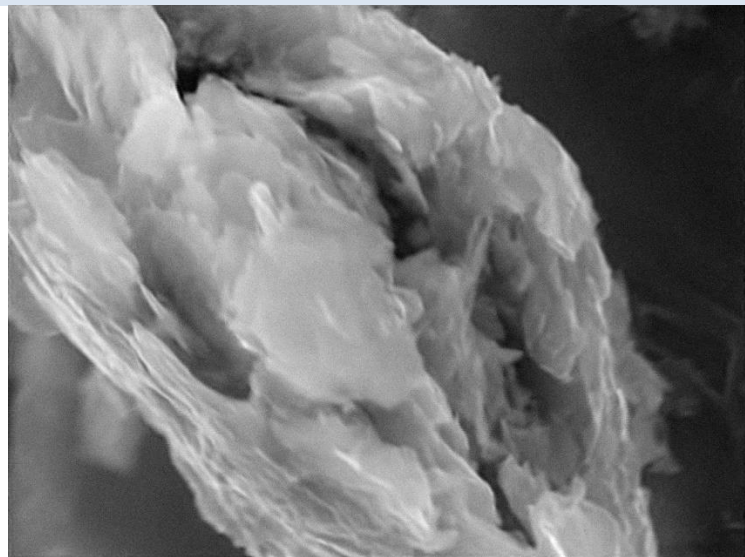


c/o

3.8

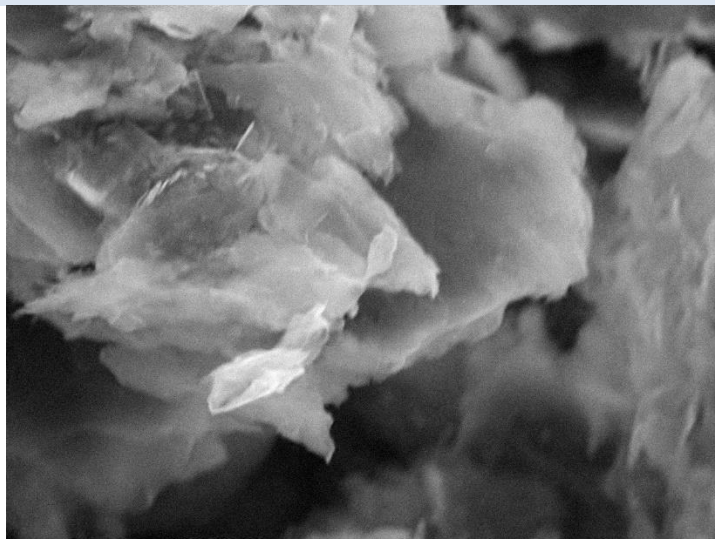
Δείγμα GIL2

Εικόνα SEM 1



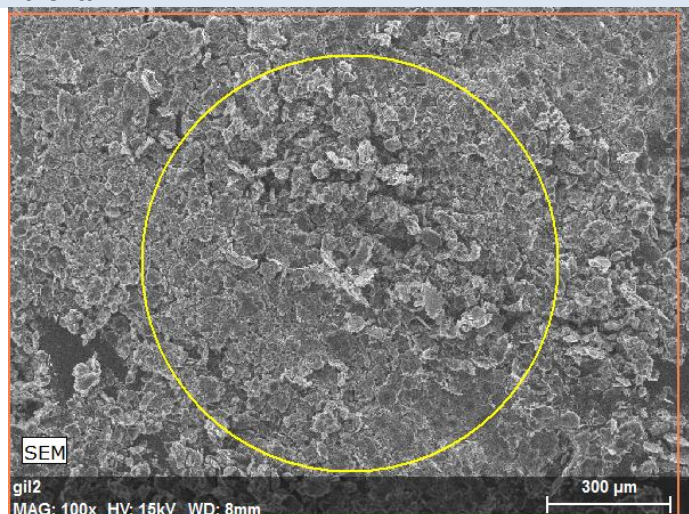
Test9597 2020/10/09 NMUD8.0 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



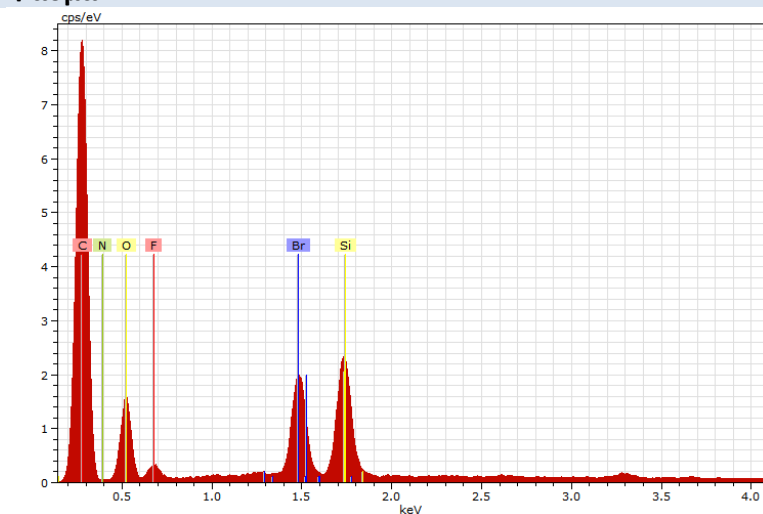
Test9594 2020/10/09 NMUD8.0 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



SEM
gil2
MAG: 100x HV: 15kV WD: 8mm
300 μm

Φάσμα EDX

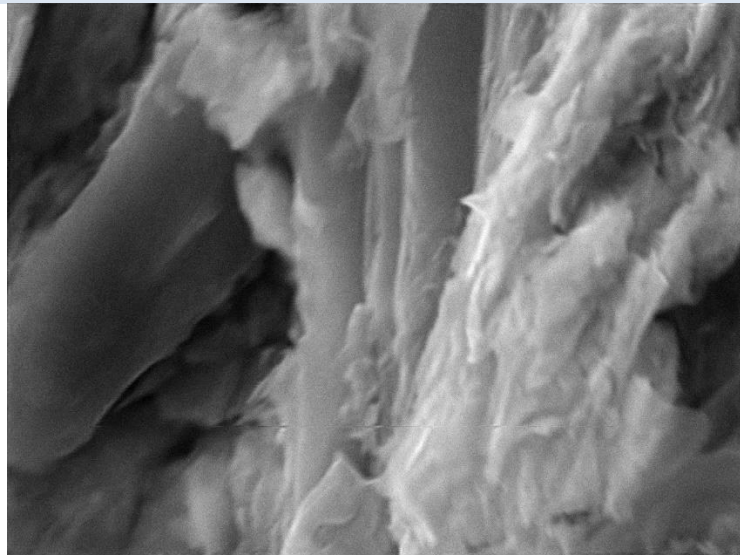


C/O

3.6

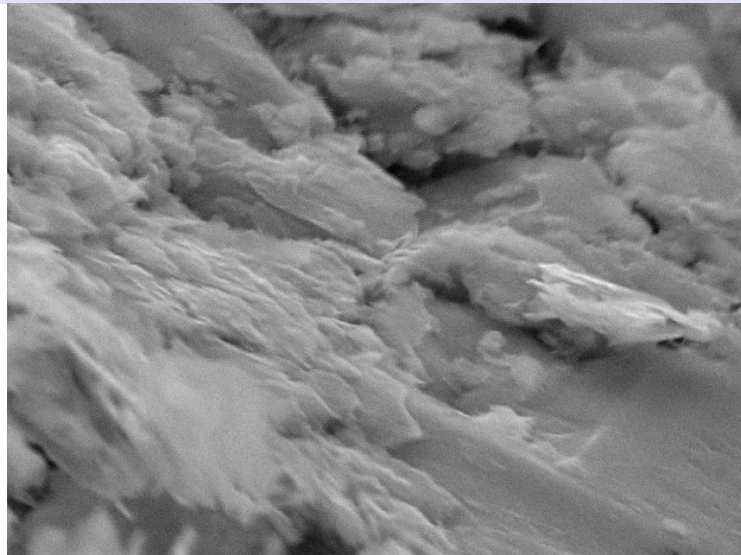
Δείγμα GIL4

Εικόνα SEM 1



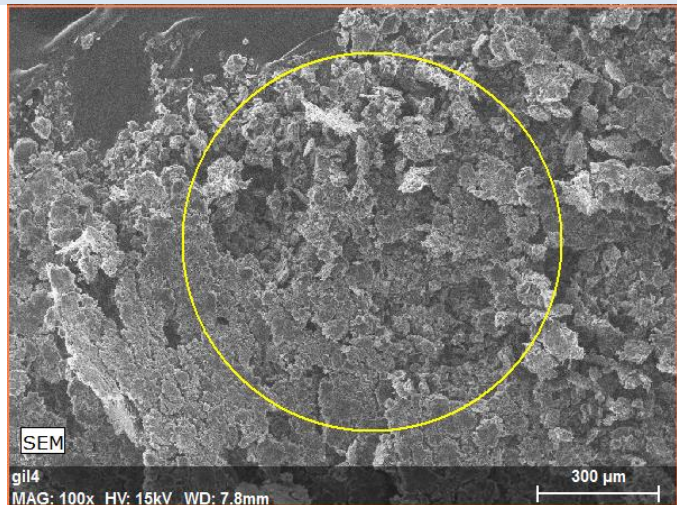
Test9612 2020/10/09 NMUD7.9 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



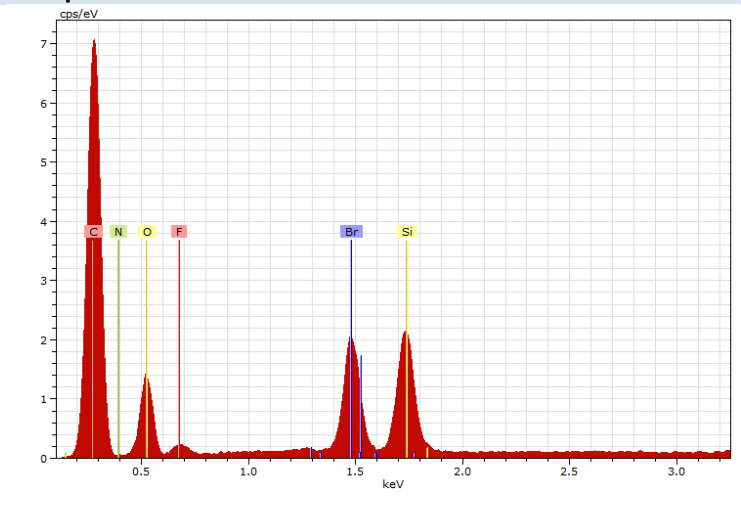
Test9617 2020/10/09 NMUD7.8 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



SEM
gil4
MAG: 100x HV: 15kV WD: 7.8mm
300 μm

Φάσμα EDX

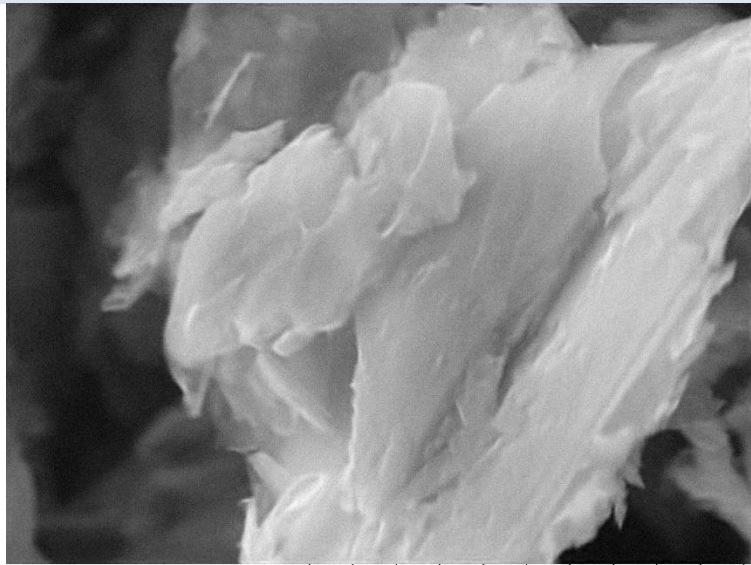


C/O

3.65

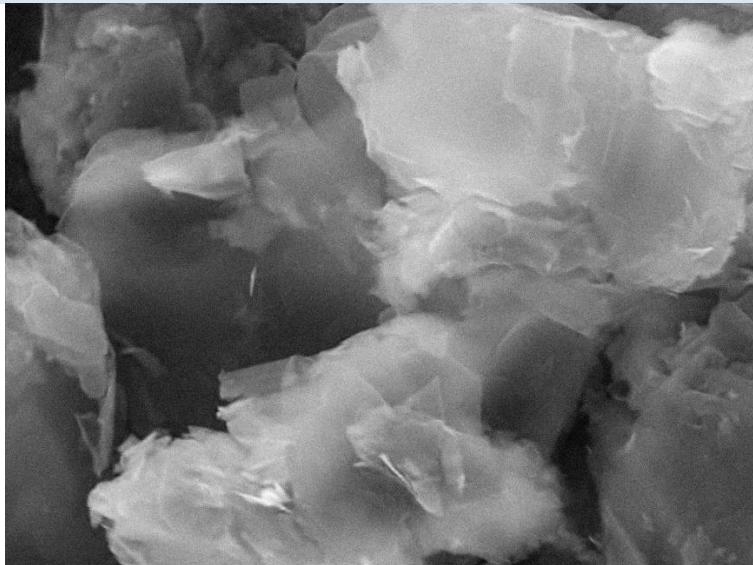
Δείγμα GIL5

Εικόνα SEM 1



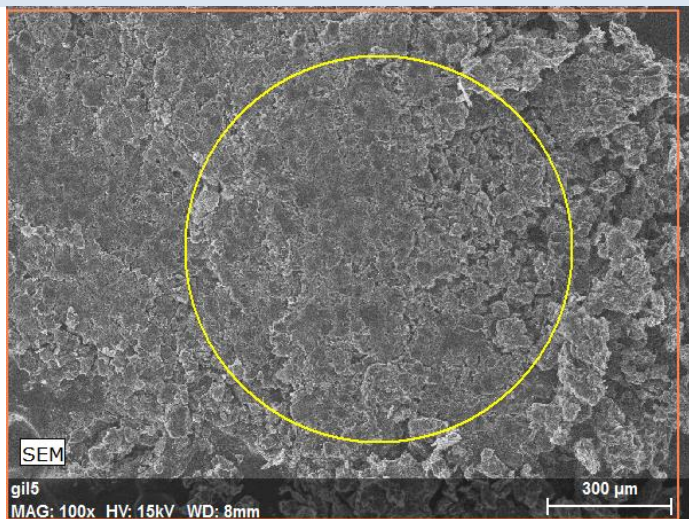
Test9620 2020/10/09 NMUD7.9 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



Test9626 2020/10/09 NMUD8.0 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

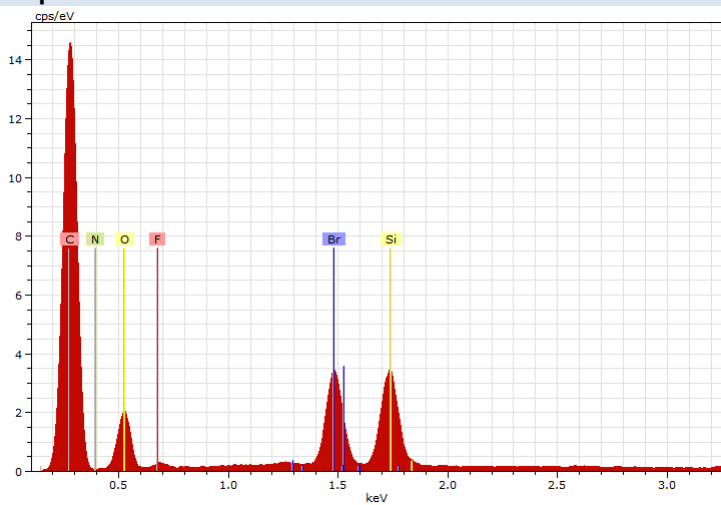
Εικόνα EDX



SEM
gil5
MAG: 100x HV: 15kV WD: 8mm

C/O

Φάσμα EDX



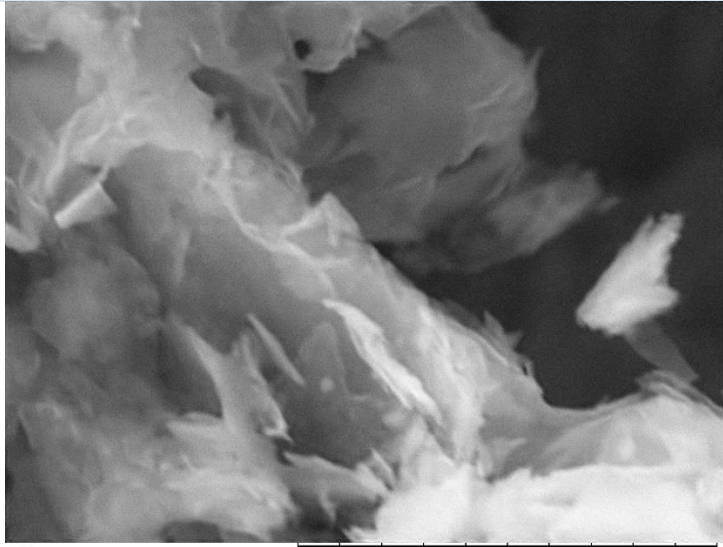
4.5

- Κατεργασία 1

Πίνακας 49: SEM δειγματος E1A0.1M

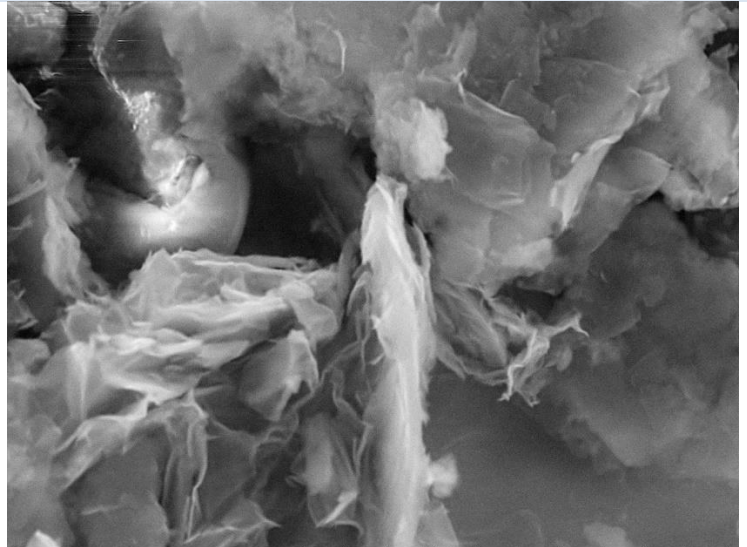
Δείγμα E1A0.1M

Εικόνα SEM 1



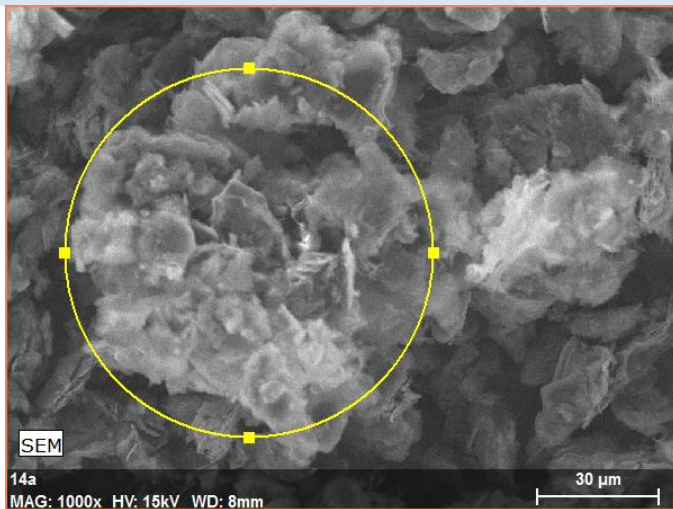
Test9229 2020/11/05 NMUD7.9 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



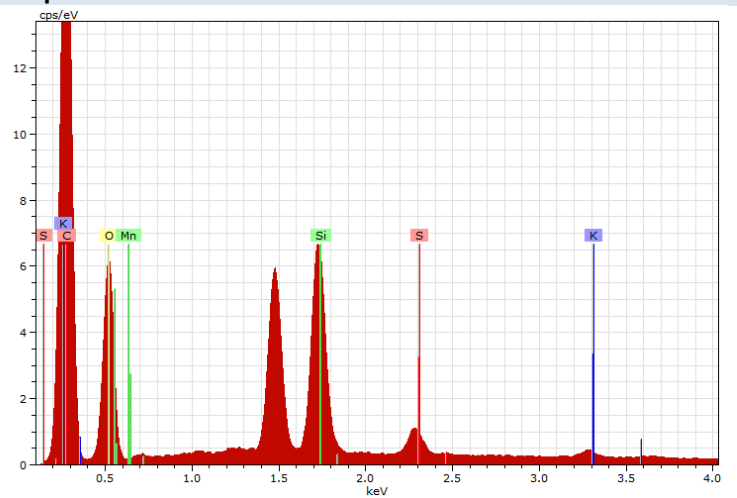
Test9234 2020/11/05 NMUD8.0 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



SEM
14a
MAG: 1000x HV: 15kV WD: 8mm
30 μm

Φάσμα EDX



C/O

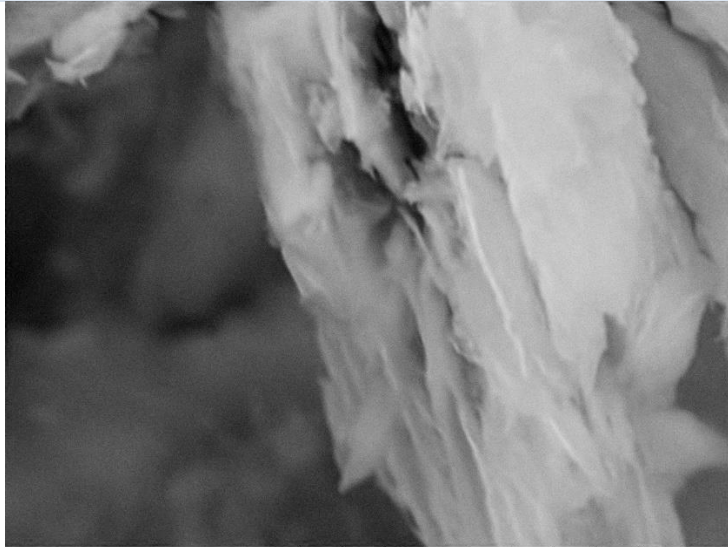
1.9

- Κατεργασία 2

Πίνακας 50: SEM δείγματος E2B

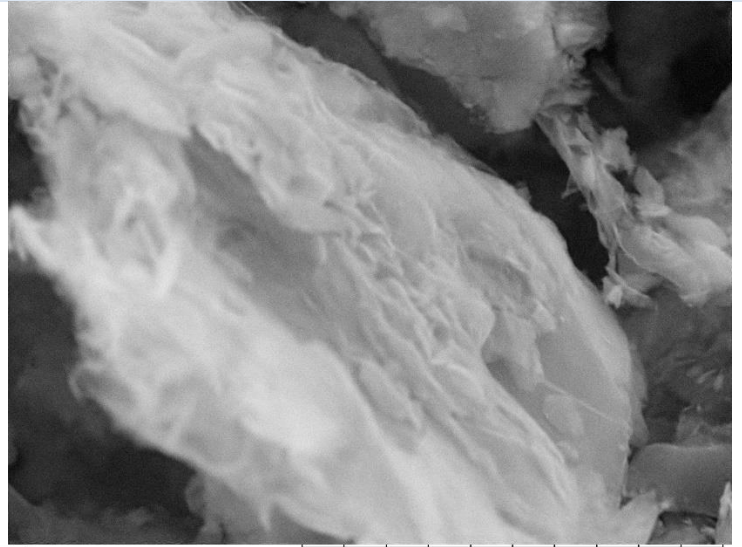
Δείγμα E2B

Εικόνα SEM 1



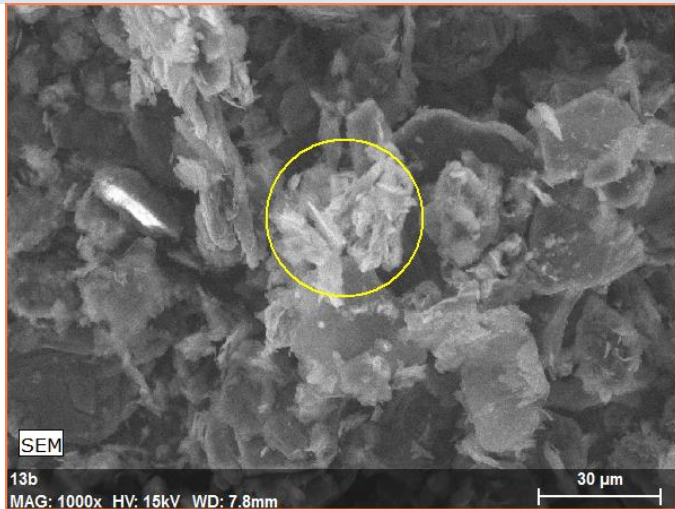
Test9217 2020/11/05 NMUD7.8 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2

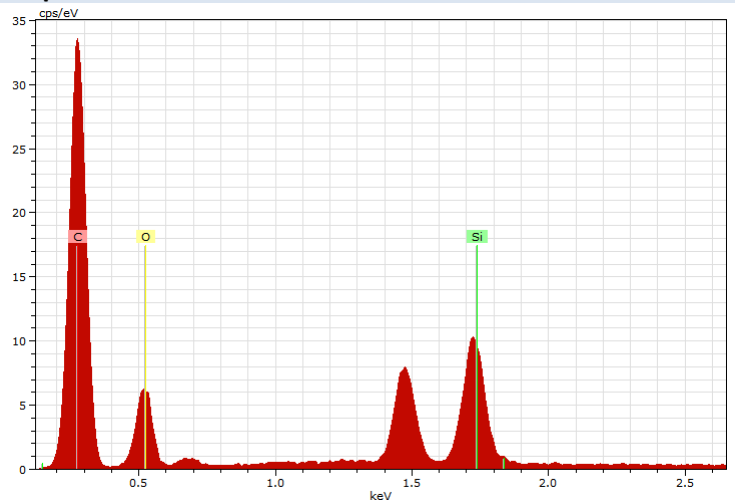


Test9215 2020/11/05 NMUD7.9 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα EDX



Φάσμα EDX



C/O

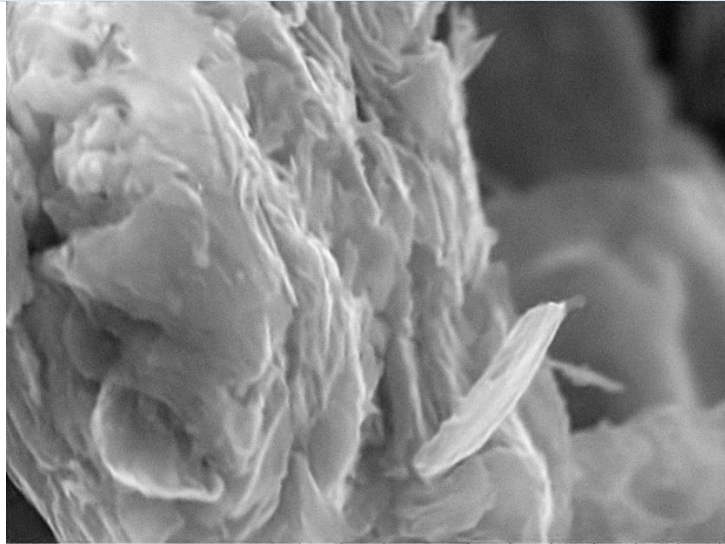
2.9

- Κατεργασία 3

Πίνακας 51: SEM δείγματος Ε3ΑΒ

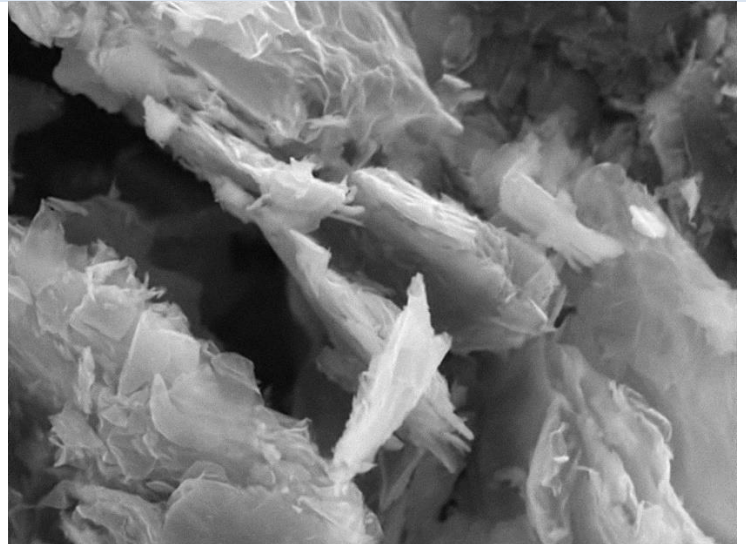
Δείγμα Ε3ΑΒ

Εικόνα SEM 1



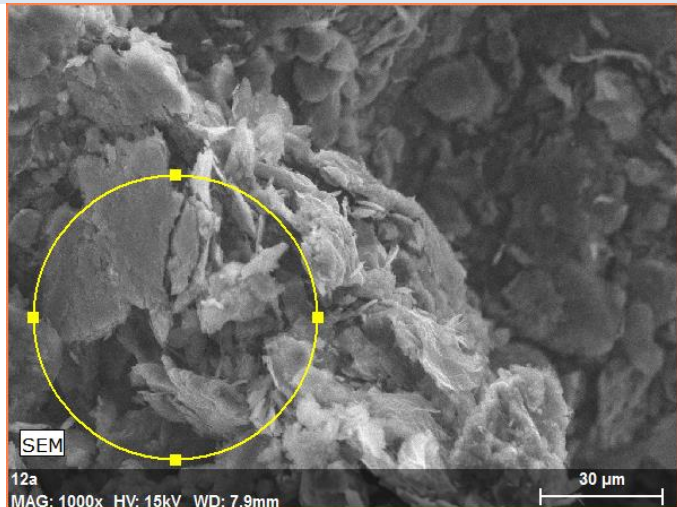
Test9195 2020/11/05 NMUD7.9 x10k 10 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM 2



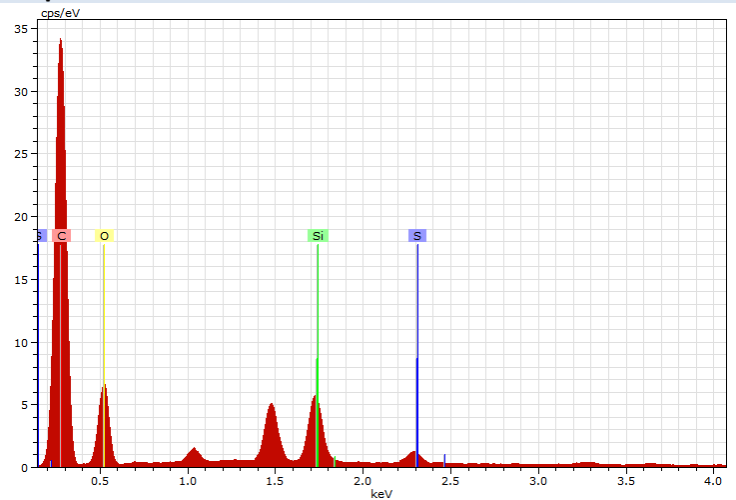
Test9201 2020/11/05 NMUD7.9 x5.0k 20 μm
Hitachi TM3030Plus

Εικόνα SEM



C/O

Φάσμα SEM

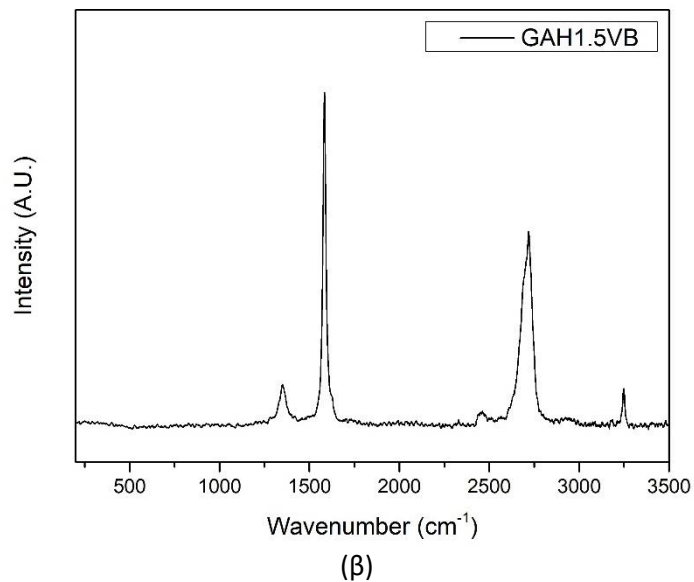
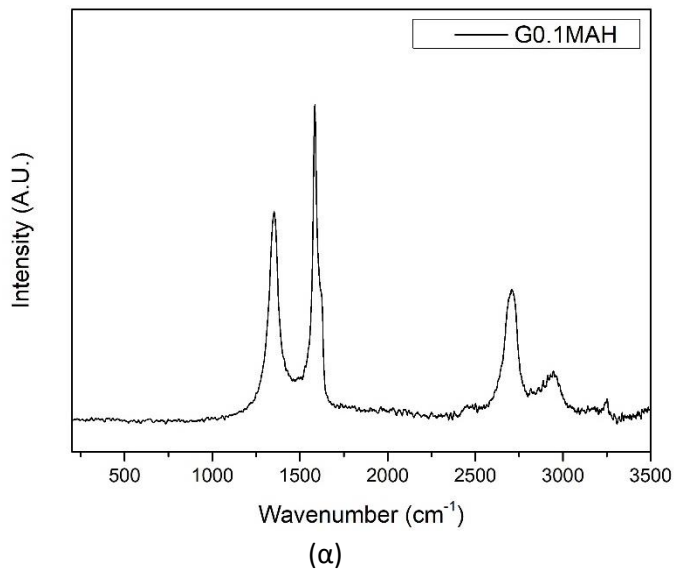


2.6

8.6 Raman

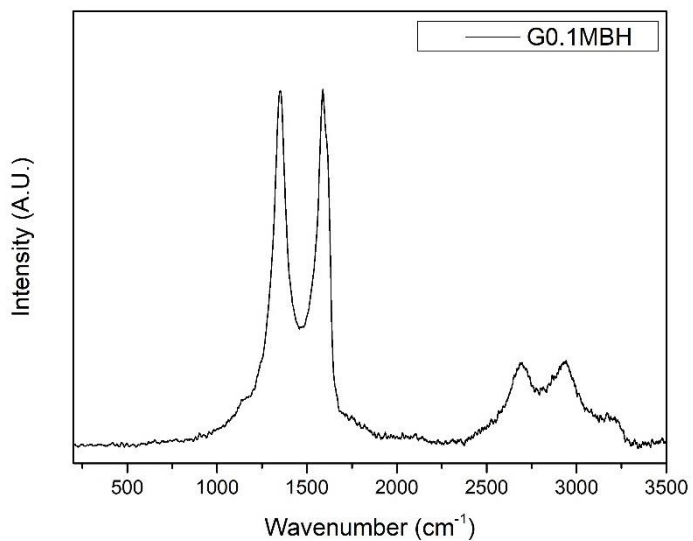
Ακολουθούν διαγράμματα Raman των δειγμάτων.

- H_2SO_4



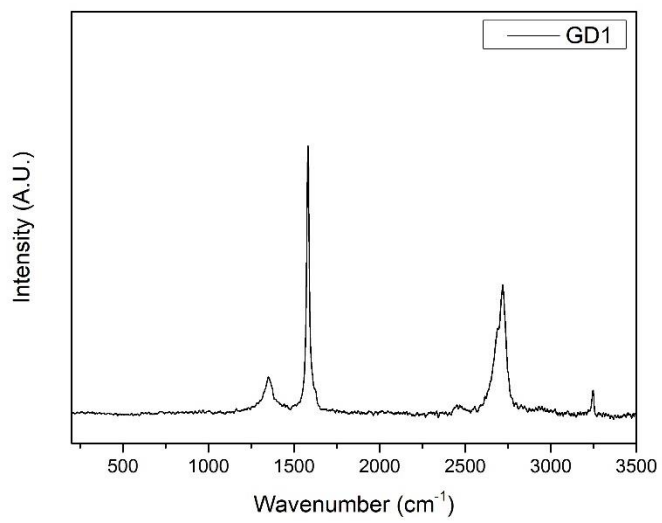
Εικόνα 30: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) G0.1MAH, (β) GAH1.5VB

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

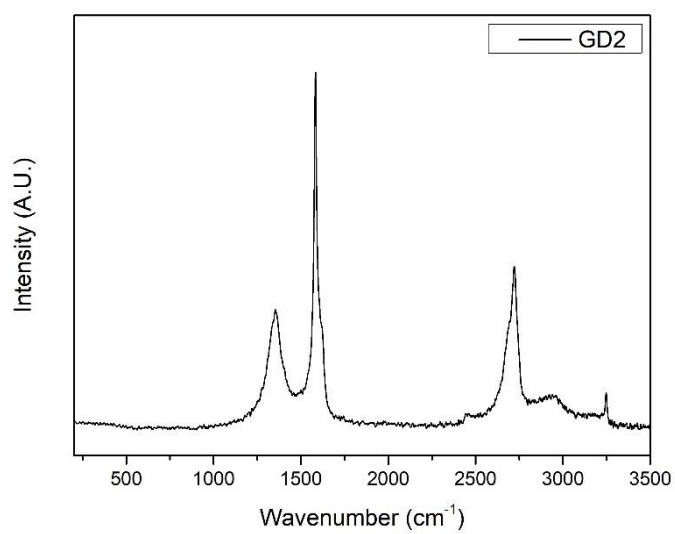


Εικόνα 31: Διάγραμμα RAMAN δείγματος G0.1MBH

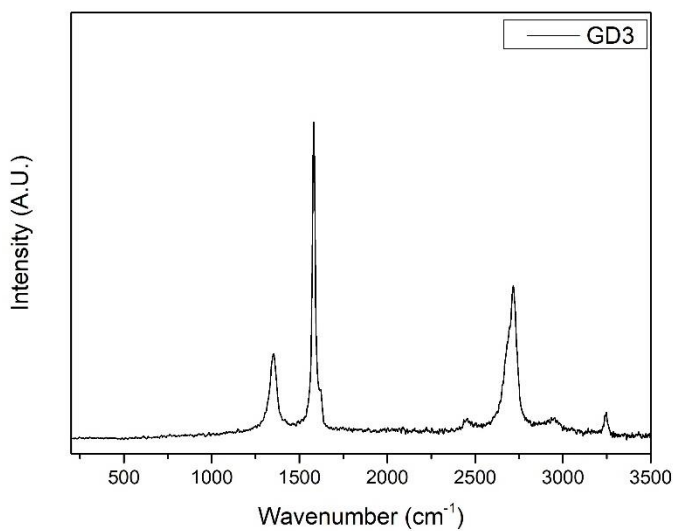
○ NaOH + H₂O₂



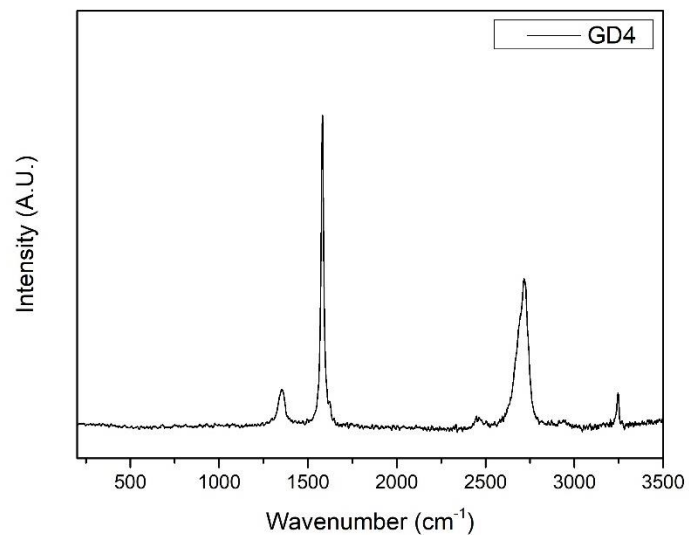
(α)



(β)



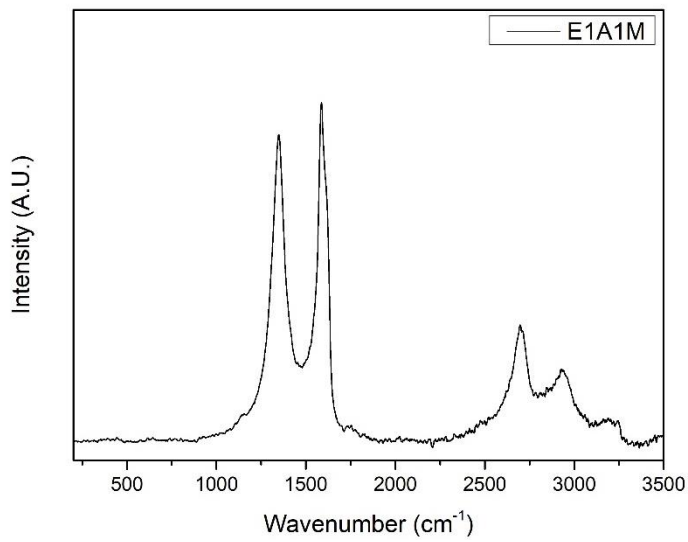
(γ)



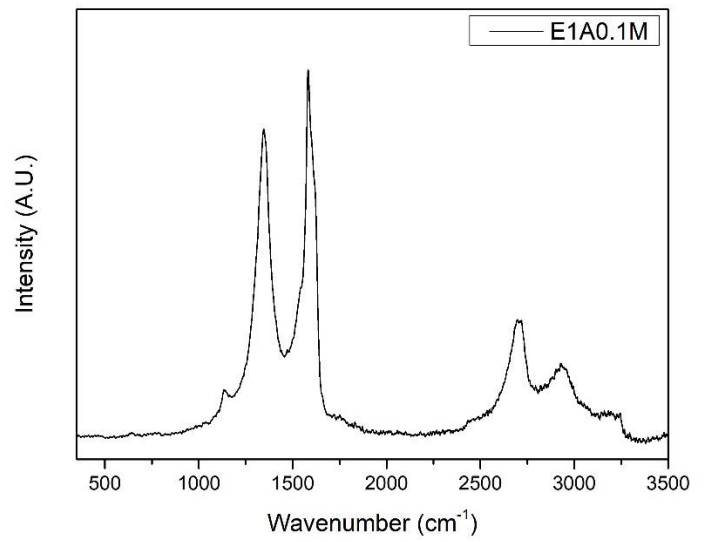
(δ)

Εικόνα 32: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) GD1, (β) GD2, (γ) GD3, (δ) GD4

○ Κατεργασία 1



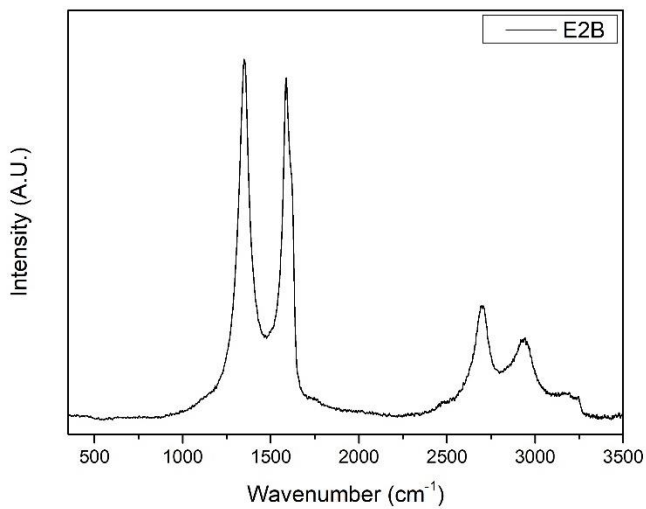
(α)



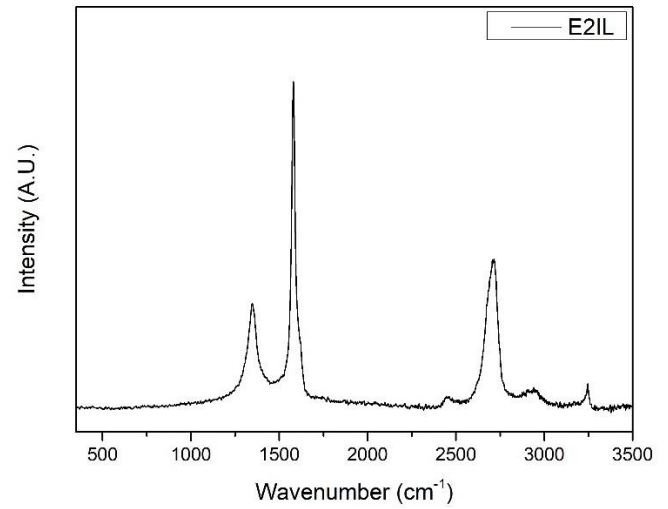
(β)

Εικόνα 33: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) E1A1M, (β) E1A0.1M

○ Κατεργασία 2



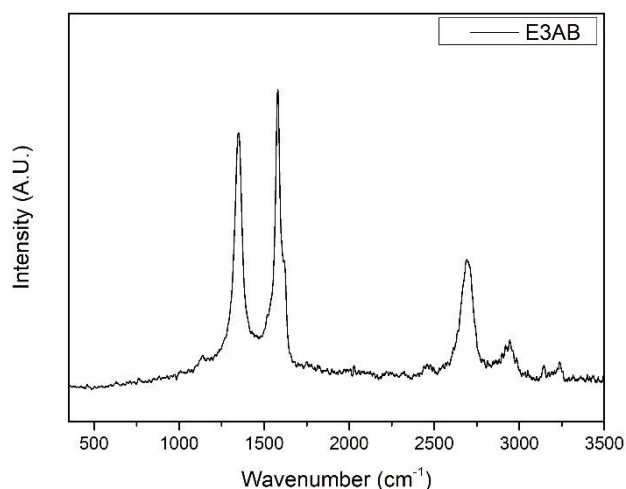
(α)



(β)

Εικόνα 34: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) E2B, (β) E2IL

○ Κατεργασία 3



Εικόνα 35: Διάγραμμα RAMAN δείγματος E3AB

8.7 XRD

Από τη βιβλιογραφία συγκεντρώθηκαν διαγράμματα XRD στα οποία αναφέρονται οι τιμές της έντασης, ώστε να υπολογιστεί τον εμβαδόν της κορυφής στις 26° . Έτσι, θα μπορέσει να γίνει σύγκριση με τα δείγματα που παράχθηκαν κατά το πειραματικό στάδιο και να διεξαχθεί κάποιο συμπέρασμα σχετικά με τον αριθμό των στιβάδων και το είδος του υλικού. Ωστόσο, το εμβαδό και η ένταση των κορυφών που υπολογίστηκαν από τη βιβλιογραφία παρουσιάζουν πολύ υψηλότερες τιμές από εκείνες των δειγμάτων, όπως φαίνεται παρακάτω στους Πίνακες 52 και 53. Γι' αυτό, η σύγκριση δεν είναι δυνατή.

Αυτές οι διαφορές οφείλονται σε διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων. Συγκεκριμένα, η ένταση του σήματος εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, όπως η απόσταση του δείγματος από τον ανιχνευτή και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας [36]. Αν ήταν γνωστοί αυτοί οι παράγοντες για όλα τα δείγματα της βιβλιογραφίας, θα μπορούσε να γίνει ποιοτική σύγκριση με αυτά που παράχθηκαν στο πειραματικό μέρος.

Πίνακας 52: Εμβαδό και ένταση κορυφής στις 26° από τη βιβλιογραφία

Είδος υλικού	Εμβαδό κορυφής στις 26°	Ένταση
GO [89]	-	2000
Graphite [89]	647.3	2500
Expanded Graphite [90]	1129.8	10000
Graphite [90]	fail	25000
GO [32]	-	160
rGO heating [32]	808.8	100
rGO hydrazine [32]	763.5	100
rGO voltage [32]	649.3	140
EG curve1 [70]	24571.9	14000
EG curve2 [70]	10252.4	12000
EG curve3 [70]	866.3	3000
GO [38]	fail	2000
GO [42]	-	220

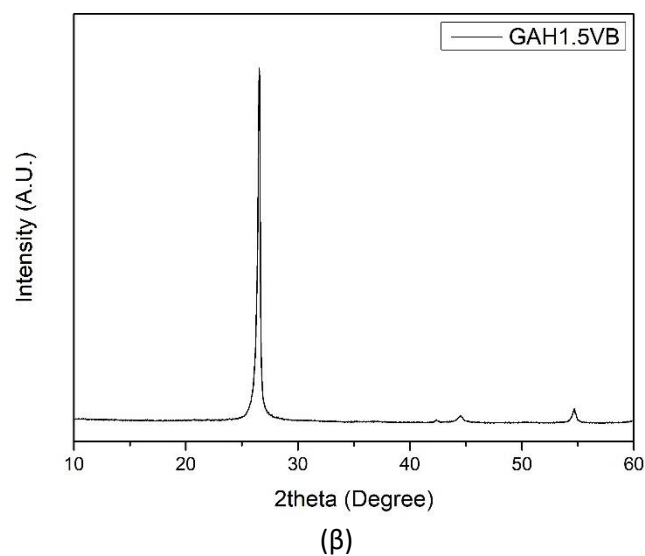
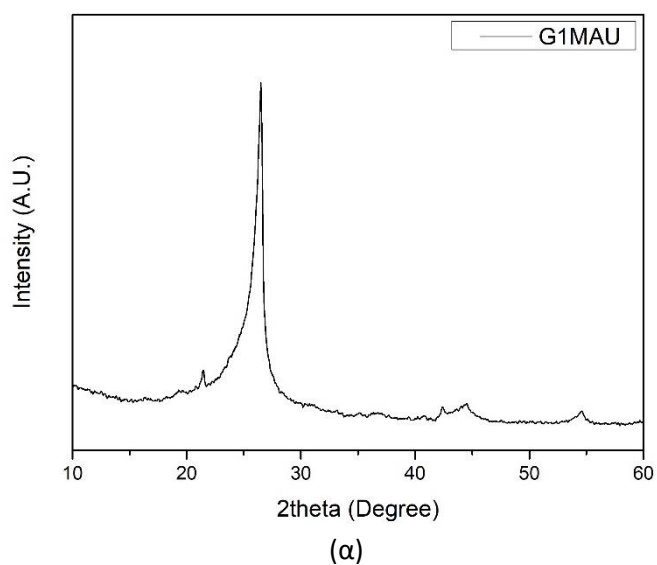
Graphite [42]	fail	12000
rGO [42]	200.7	140
Graphene [55]	fail	500
Graphite [55]	600.9	1000

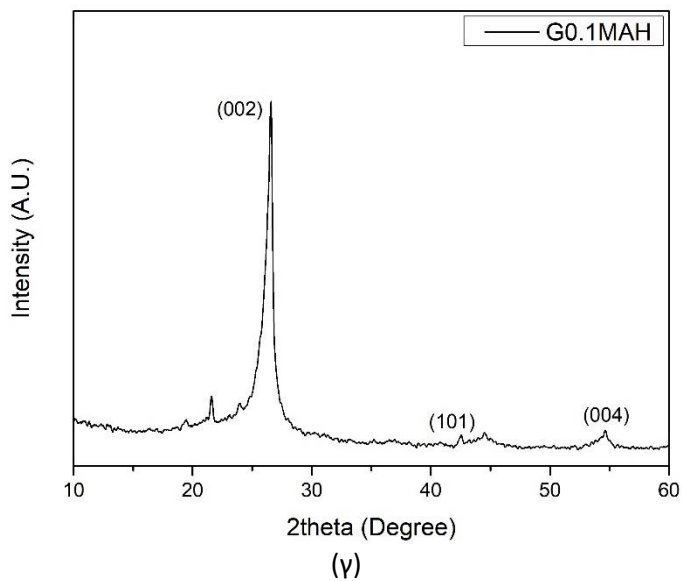
Πίνακας 53: Εμβαδό και ένταση κορυφής στις 26° των δειγμάτων

ID	Εμβαδό κορυφής στις 26°	Ένταση
G1MAU	58.7	60
G0.1MAH	11.9	20
GAH1.5VB	87.5	250
G0.1MBH	8.4	16
G0.1MBU	10.8	30
GD1	52.7	150
GD4	61.8	350
GIL3	13.6	20

Παρακάτω παρουσιάζονται διαγράμματα XRD για τα δείγματα.

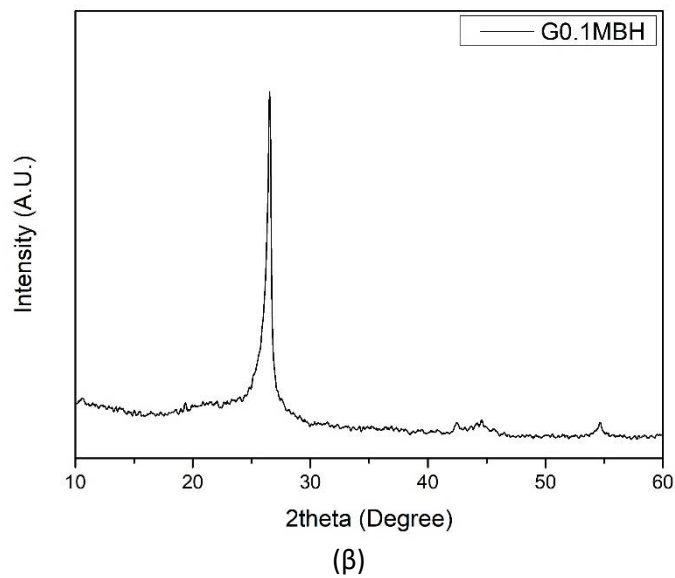
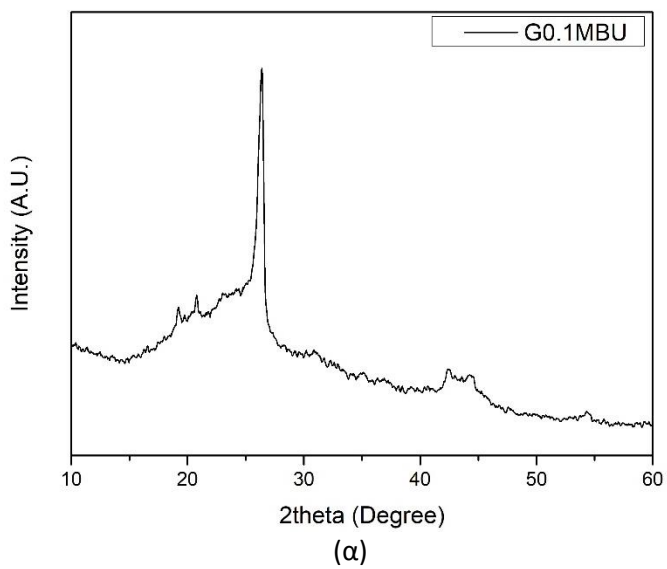
○ H₂SO₄





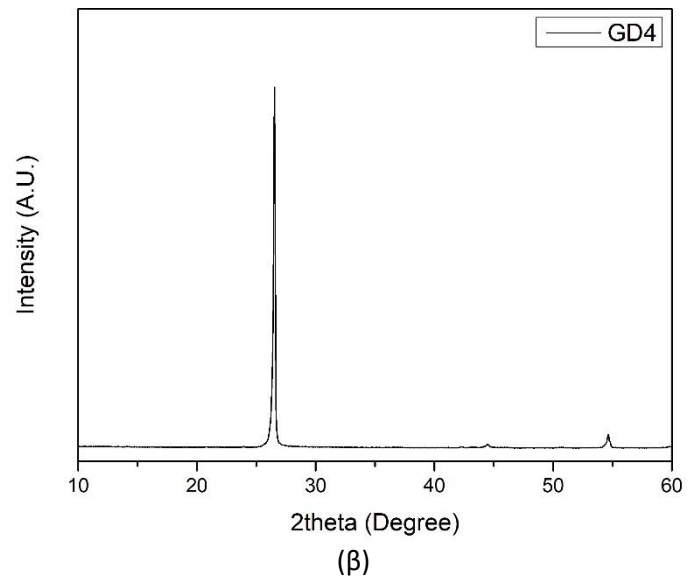
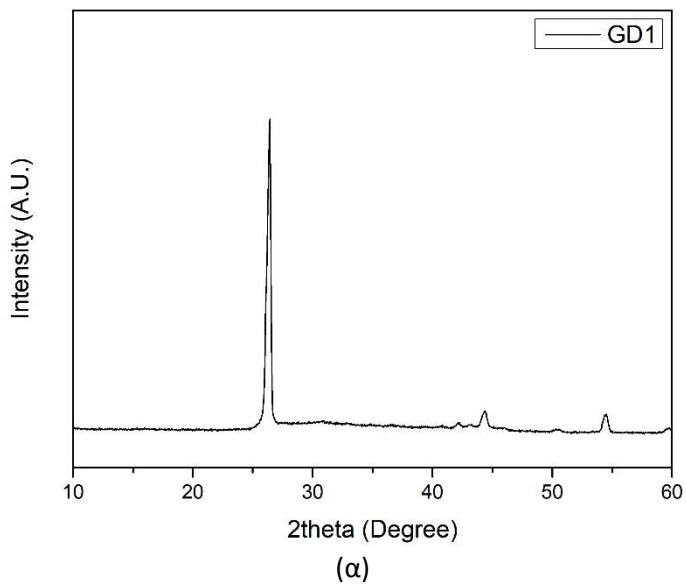
Εικόνα 36: Διάγραμμα XRD δείγματος (α) G1MAU, (β) GAH1.5VB, (γ) G0.1MAH

○ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



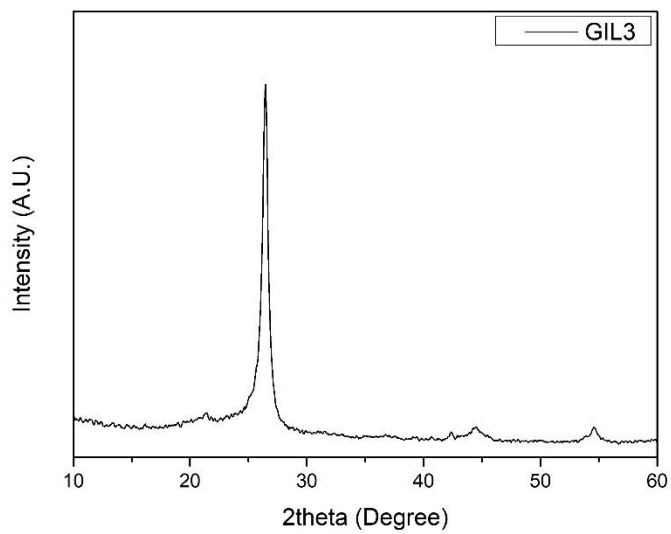
Εικόνα 37: Διάγραμμα XRD δείγματος (α) G0.1MBU, (β) G0.1MBH

○ NaOH + H₂O₂



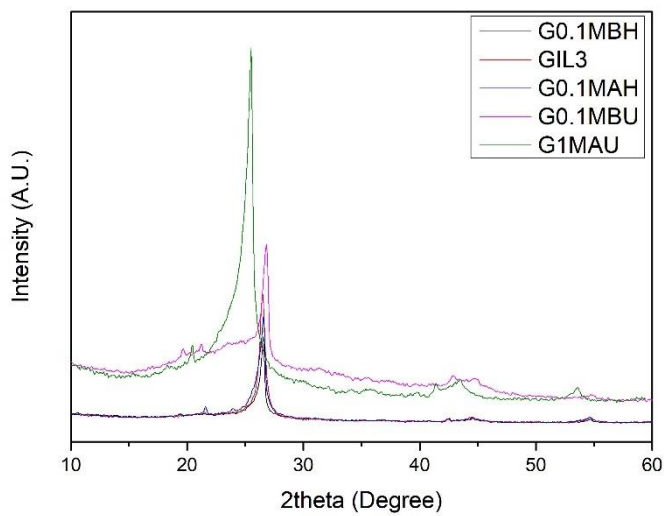
Εικόνα 38: Διάγραμμα RAMAN δείγματος (α) GD1, (β) GD4

○ BmimBF₄



Εικόνα 39: Διάγραμμα XRD δείγματος GIL3

○ Κοινό διάγραμμα

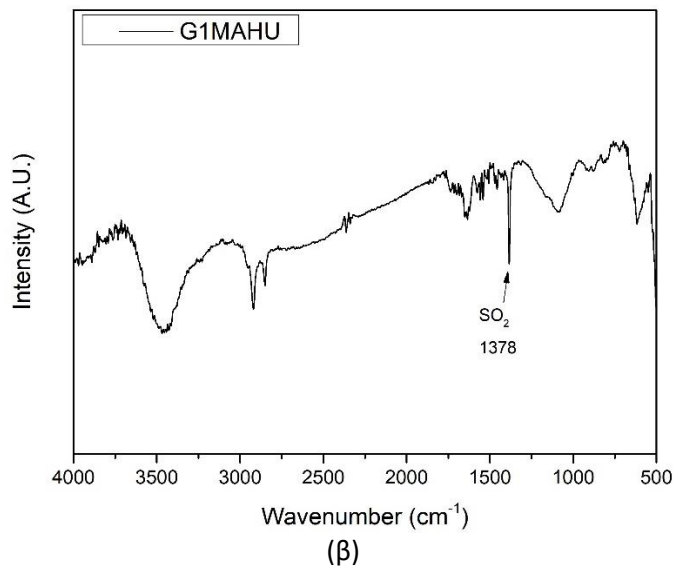
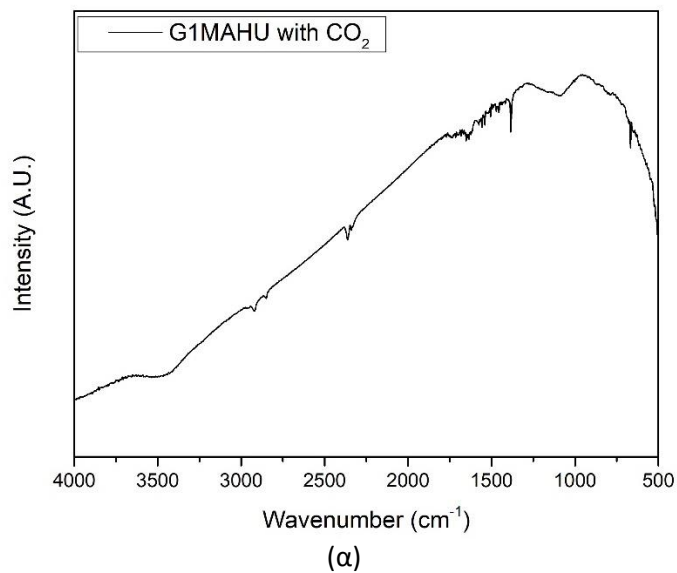


Εικόνα 40: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων που συνέβη αποτελεσματικός διαχωρισμός στρωμάτων

8.8 FT-IR

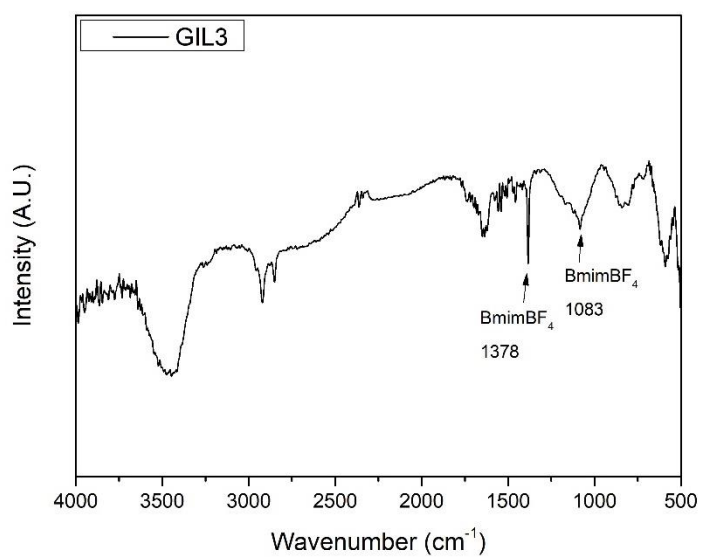
Ακολουθούν φάσματα FTIR των δειγμάτων.

○ H₂SO₄



Εικόνα 41: Φάσμα FTIR δείγματος G1MAHU (α) χωρίς αφαίρεση του σήματος του CO₂, (β) μετά την αφαίρεση του σήματος

○ BmimBF₄



Εικόνα 42: Φάσμα FTIR δείγματος GIL3